



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA

**Construcción del modelo de partición de fenantreno en
montmorillonita antes y después del proceso de electro-
remediación en condiciones básicas.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA ESPECIALIDAD DE
INGENIERÍA AMBIENTAL.**

PRESENTA

JOSÉ ALBERTO GARCÍA MELO

OCTUBRE DE 2011





c i d e t e q

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

A mi hija, Nahomi Fernanda

Agradecimientos

- ✚ A mis compañeros (Raul, Elisa, Luis, Joel, Julio, Ivone, Ricardo, Fernando, Irma, Ricardo, Paloma, Adriana y Jenny) por los buenos momentos, los malos y todas esas platicas festejos y demás que compartimos.
- ✚ A la Dra. Julieta, por su amistad, comprensión y todos los consejos.
- ✚ A mis profesores.
- ✚ A la Dra. Erika, por su paciencia, por sus regaños y su apoyo total a la realización de cada parte de este trabajo.
- ✚ Al Dr. Manríquez, por todos sus comentarios y consejos.
- ✚ A mis hermanos científicos (Gina, Almita, Diana, Eri, Medel, Chuy)
- ✚ A mis padres, sin ellos no estaría donde estoy.
- ✚ A mis Hermanos (Enid, Rosa, Marisol y Fernando), porque siempre están ahí para apoyarme en todo.
- ✚ A mi esposa Noemy, por apoyarme y acompañarme en cada momento y por regalarme lo más hermoso de mi vida.
- ✚ A mi niña linda y hermosa, Nahomi Fernanda, que llegaste en el momento justo y nos alegraste la vida a mí y a tu mami.
- ✚ A la Virgencita de Guadalupe, por todo.

A todos los que no cupieron o no pude poner por cuestiones de espacio o que de plano ni me acorde de poner, muchas gracias.

RESUMEN

El problema de la contaminación del suelo por hidrocarburos ha sido un tema cada vez más recurrente debido al incremento de la actividad industrial en el país. En México, debido a su dependencia a la industria petrolera, esta se ha convertido en una de las principales fuentes generadoras de contaminantes para las diferentes esferas ecológicas.

La distribución y el comportamiento de los compuestos orgánicos en suelo están gobernados por diferentes factores que incluyen las características del suelo (pH, contenido de materia orgánica y arcilla, potencial redox, contenido en nutrientes, actividad microbiológica, entre otros), las propiedades específicas de cada compuesto (presión de vapor, solubilidad, estabilidad química, biodegradabilidad, características de sorción, entre otros) y factores ambientales como la temperatura y la precipitación. Es así como, estos compuestos presentes en el suelo pueden sufrir procesos de lixiviación, biodegradación, volatilización, fotodescomposición, hidrólisis, inmovilización por adsorción, formación de enlaces electrostáticos con partículas de arcilla, óxidos, oxihidróxidos y absorción en organismos.

Por lo antes mencionado, en este trabajo se realizó el estudio de la interacción fenantreno – montmorillonita antes y después del proceso electrocinético en condiciones básicas, con el fin de predecir los cambios producidos por el proceso electrocinético en la interacción contaminante – matriz sólida.

Para la construcción del modelo de particiones primero se obtuvieron isothermas y cinéticas de sorción de fenantreno – montmorillonita, para determinar el tiempo de sorción, la concentración máxima de sorción, las temperaturas de trabajo, el orden de la cinética de sorción y el mejor ajuste de las isothermas para obtener una constante de distribución. A

partir de la constante de distribución se procedió a construir y calcular el modelo teórico de particiones, lo que nos permitió predecir el comportamiento del fenantreno sobre arcillas predominantes en suelos tipo Gleysol.

Una vez obtenidas las condiciones de trabajo estándar, se procedió a realizar la contaminación de montmorillonita con fenantreno en un sistema cerrado, y posteriormente realizar un balance de masa del sistema antes y después del proceso electrocinético, y a partir de esto realizar un modelo de particiones experimental.

Finalmente se estudiaron los efectos de la concentración de fenantreno sobre la montmorillonita mediante la determinación del potencial Z, análisis termogravimétricos y de tamaño de partícula. Lo anterior con el fin de encontrar la forma en que el fenantreno interactuó con la montmorillonita, encontrándose que la concentración de fenantreno no afecta el potencial Z de la montmorillonita. Sin embargo, la presencia de fenantreno genera un aumento en la cantidad de agua presente en la arcilla por estar adsorbido sobre la montmorillonita en un 99.7 %, el cual es posteriormente electro-remediado en un 80 % empleando NaOH 0.1 M.

ABSTRACT

The problem of hydrocarbon pollution in soil has been an increasingly recurring theme due to the increase in industrial activity in the country. In Mexico has become one of the main generating sources of pollutants for different environmental areas because of its dependence on the petroleum industry.

Distribution and behavior of organic compounds in soil are governed by different factors, including the characteristics of the soil (pH, organic matter, clay content, redox potential, nutrient content and microbial activity, among others), the specific properties of each compound (stream pressure, solubility, chemical stability, biodegradability and sorption, among other features) and environmental factors, such as temperature and precipitation. Because of this, these compounds in the soil may suffer leaching, biodegradation, volatilization, photodecomposition, hydrolysis, immobilization by adsorption, formation of electrostatic bonds with clay particles, oxides or hydroxides and absorption by organisms.

Because of the above, this work studied the interaction between phenanthrene and montmorillonite before and after using an electrokinetic process under basic conditions to predict electrokinetic process changes in the contaminant solid matrix interaction.

To construct the first model of partitions, we obtained isotherms and kinetic sorption information for phenanthrene – montmorillonite: the time of sorption, the highest concentration of sorption, working temperatures, the order of the kinetics of sorption and the best fit of the isotherms for a constant distribution. From the constant distribution we were able to build and calculate a theoretical model of partitions allowing us to predict the behavior of phenanthrene in predominant clay soil type gleysols.

Once the standard working conditions were obtained, we proceeded to contaminated the montmorillonite with phenanthrene in a closed system, and subsequently perform a mass balance on the system before and after the electrokinetic process to propose an experimental model of partitions.

Finally we studied the effects of the concentration of phenanthrene on montmorillonite by identifying Z potential, thermogravimetric properties and particle size in order to determine how phenanthrene interacts with montmorillonite. It was found that the concentration of phenanthrene does not affect the Z potential of montmorillonite. Although, the presence of phenanthrene causes an increase in the amount of water present in the clay by its adsorption over the montmorillonite within a 99.7 %, it was electro-remediated using 0.1 M NaOH (80 %).

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA	SIGNIFICADO
A	Agua.
a	Aire.
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido).
f	Fugacidad.
H	Constante de ley de Henry.
h	Horas.
HCP	Hidrocarburos del petróleo.
HPA	Hidrocarburos policíclicos aromáticos.
INE	Instituto Nacional de Ecología.
K_{Aa}	Constante de partición aire – agua.
K_d	Constante de distribución.
K_{oa}	Constante de partición octanol – agua.
K_{oc}	Constante de partición octanol – carbono.
K_{ow}	Constante de partición octanol – agua.
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad.
K_{sa}	Constante de partición suelo – agua.
LD	Dosis Letal.
M	Montmorillonita.
MC	Montmorillonita contaminada.
MC-EA	Montmorillonita Contaminada Electrorremediada Anodo.
MC-EC	Montmorillonita Contaminada Electrorremediada Cátodo.
n	Moles.
Pa	Pascales.
PROFEPA	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.
R	Constante de los gases ideales.
s	Suelo.
T	Temperatura.
TGA	Thermogravimetric Analysis (análisis termogravimétrico).
Z	Capacidad de fugacidad.
ρ	Densidad.

ÍNDICE GENERAL.

TEMA	PÁG
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. ANTECEDENTES.	3
3. MARCO TEÓRICO.	5
3.1. Suelo.	5
3.1.1. Composición del Suelo.	6
3.1.2. Arcillas.	6
3.1.3. Montmorillonita.	7
3.2. Componentes y Fases del Suelo.	8
3.3. Petróleo.	11
3.3.1. Hidrocarburos del Petróleo.	12
3.3.2. Hidrocarburos Alifáticos.	13
3.3.3. Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA).	13
3.3.3. Fenantreno.	17
3.4. Suelos Contaminados con HPA.	19
3.5. Tecnologías de Remediación.	20
3.5.1. Tratamientos Biológicos.	21
3.5.2. Tratamientos Térmicos.	22
3.5.3. Tratamientos Fisicoquímicos.	23
3.6. Tratamientos para la Remediación de Suelo Contaminado con HPA's:	26
Casos de Estudio.	
3.7. Modelos de Distribución y Destino Ambiental de los Contaminantes.	27
3.7.1. SimpleBox.	29
3.7.2. Modelos de Fugacidad.	30
3.7.2.1. Valores de Z.	32
3.7.2.2. Valores de Z para otros Medios.	33
4. JUSTIFICACIÓN.	36
5. HIPÓTESIS.	38
6. OBJETIVOS.	38
6.1. Objetivo General.	38
6.2. Objetivos Específicos.	38

ÍNDICE GENERAL (continuación).

TEMA	PÁG
7. MATERIALES Y MÉTODOS.	39
7.1. Montmorillonita.	39
7.2. Isotermas de Sorción del Fenantreno sobre la Montmorillonita.	39
7.3. Cinéticas de Sorción de Fenantreno sobre Montmorillonita.	39
7.4. Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula.	40
7.5. Análisis de Potencial ζ .	40
7.6. Análisis Térmicos.	41
7.7. Contaminación Artificial de la Montmorillonita con Fenantreno.	42
7.8. Tratamiento Electroquímico de la Montmorillonita Contaminada.	44
7.9. Extracción Soxhlet.	45
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	47
8.1. Isotermas de Sorción.	47
8.2. Cinéticas de Sorción.	49
8.3. Tratamiento Electrocinética.	51
8.4. Distribución del Tamaño de Partícula.	52
8.5. Potencial Zeta (ζ).	59
8.6. Análisis Termogravimétrico Diferencial.	62
8.7. Modelo de Particiones Experimental.	71
8.8. Modelado Teórico de Particiones.	77
9. CONCLUSIONES GENERALES.	82
10. ANEXOS.	85
A.1. Isotermas de Sorción.	85
A.2. Potencial Zeta (ζ).	86
A.3. Análisis Térmicos.	87
11. BIBLIOGRAFÍA.	90

ÍNDICE DE FIGURAS.

NO.	FIGURA	PÀG
3.1.	Horizontes del suelo.	5
3.2.	Estructura de la montmorillonita cálcica.	8
3.3.	Fases y componentes del suelo.	9
3.4.	Formas físicas en que se encuentra un contaminante orgánico en suelo.	11
3.5.	Composición del petróleo.	12
3.6.	Flujo intercompartmental de los HPA en el ambiente.	15
3.7.	Principales efectos producidos por la exposición de los HPA en el hombre.	16
3.8.	Principales efectos producidos por la exposición de los HPA en animales.	17
3.9.	Diagrama general del proceso de electroremediación de suelos.	25
3.10.	Modelo general de distribución o destino ambiental de contaminantes.	28
3.11.	Diagrama general del modelo SimpleBox.	30
3.12.	Representación de un sistema multimédios y su relación con el concepto de fugacidad y coeficientes de partición.	31
7.1.	Equipo LS TM 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer de Beckman Coulter.	40
7.2.	Equipo Zetasizer 3000 HSa de Malvern.	41
7.3.	Equipo de análisis termogravimétrico diferencial, Simultaneous DSC/TGA SDT Q600 V 8.3. de T.A Instruments.	42
7.4.	Diagrama del proceso de contaminación artificial de montmorillonita con fenantreno.	43
7.5.	Celda de tratamiento electrocinético.	44
7.6.	Dispositivo de tratamiento electrocinético con sistema de recirculación de agua a temperatura constante.	45
7.7.	Diagrama de un equipo de extracción Soxhlet.	46
8.1.	Isotermas de sorción obtenidas a diferentes temperaturas de trabajo (25, 35 y 45 °C) y a dos rangos de concentraciones (0-40 y 50-200 mg/L).	47
8.2.	Cinéticas de concentración(A) y de sorción normalizadas (B) obtenidas a diferentes temperaturas de trabajo: 25, 35 y 45°C.	50
8.3.	Celda de trabajo antes (A) y después (B) del proceso electrocinético.	52
8.4.	Comportamiento de las partículas en presencia de fenantreno.	54
8.5.	Distribución de tamaño de partícula de montmorillonita contaminada con fenantreno a bajas concentraciones.	55
8.6.	Distribución de tamaño de partícula de montmorillonita contaminada con fenantreno a altas concentraciones.	55
8.7.	Representación de la sorción de fenantreno entre láminas de arcilla.	56
8.8.	Distribución de tamaño de partícula de la cinética de sorción.	56
8.9.	Distribución de tamaño de partícula del proceso de contaminación artificial de la montmorillonita.	57
8.10.	Distribución de tamaño de partícula después del proceso de electrocinético de MC1.	58

ÍNDICE DE FIGURAS (continuación...)

NO.	FIGURA	PÁG
8.11.	Tipos de agua presentes en la montmorillonita y forma en que se encuentra el fenantreno presente.	63
8.12.	Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita limpia.	64
8.13.	Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente con fenantreno.	66
8.14.	Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente después del proceso electrocinético, zona anódica.	68
8.15.	Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente después del proceso electrocinético, zona catódica.	69
8.16.	Cromatograma obtenido del filtro de carbón activado antes del proceso electrocinético (MC1= montmorillonita contaminada).	72
8.17.	Cromatograma obtenido del filtro de carbón activado después del proceso electrocinético (MC-ER1= montmorillonita electrorremediada).	73
8.18.	Diagrama de distribución de fenantreno después del proceso electrocinético.	76
8.19.	Diagrama de particiones y distribución de fenantreno en montmorillonita.	81
A.1.	Diagrama de la celda de medición de Potencial Z y flujo de las partículas.	87

ÍNDICE DE TABLAS.

NO.	FIGURA	PÀG
3.1.	Fases y componentes del suelo.	10
3.2.	Propiedades fisicoquímicas de los HPA.	14
3.3.	Propiedades fisicoquímicas del fenantreno.	17
3.4.	Diferentes tipos de tratamiento de suelos contaminados con HPA.	20
3.5.	Modelos de transporte y destino ambiental.	29
3.6.	Relación entre los valores de Z y los coeficientes de partición.	34
8.1.	Valores de K_d para montmorillonita - fenantreno a las diferentes temperaturas de trabajo.	48
8.2.	Valores de pH y potencial zeta de montmorillonita contaminada con fenantreno a diferentes concentraciones, así como su correspondiente desviación estándar de las mediciones efectuadas.	60
8.3.	Valores de pH y potencial zeta de montmorillonita contaminada con fenantreno a diferentes tiempos de contacto, así como su correspondiente desviación estándar de las mediciones efectuadas.	60
8.4.	Valores de potencial zeta de la montmorillonita contaminada con fenantreno después del proceso electrocinético, así como sus correspondientes desviaciones estándar de las mediciones efectuadas.	61
8.5.	Variaciones de peso desarrolladas por el análisis de TGA-DSC.	70
8.6.	Balance de fenantreno del proceso de contaminación de montmorillonita.	74
8.7.	Concentración de fenantreno de los diferentes compartimentos después del proceso electrocinético.	74
8.8.	Balance de masa y distribución del sistema de la montmorillonita contaminada (MC) considerando la parte gaseosa, así como el suelo electroremediado cerca del lado anódico (EA1) y catódico (EC1), así como la parte del sobrenadante.	75
8.9.	Parámetros fisicoquímicos del fenantreno.	77
8.10.	Volumen calculado de los compartimentos de trabajo.	78
8.11.	Sumatoria de los productos de V (volumen) y Z (capacidad de fugacidad) para el modelo teórico.	79
8.12.	Concentraciones teóricas calculadas de cada compartimiento mediante el modelo de fugacidad.	80
A.1.	Principales isothermas de adsorción utilizadas para estudiar sorción en partículas de suelo.	86

1. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación del suelo por hidrocarburos ha sido un tema cada vez más recurrente debido al incremento de la actividad industrial en el país. En México, debido a su dependencia a la industria petrolera, esta se ha convertido en una de las principales fuentes generadoras de contaminantes para las diferentes esferas ecológicas.

De acuerdo a datos de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), en México se tienen registrados anualmente 550 emergencias ambientales asociadas con residuos peligrosos, siendo los productos derivados de la industria petroquímica (diesel, gasolina, petróleo crudo, entre otros) de los compuestos peligrosos comúnmente involucrados (Volke y col., 2002).

Durante un derrame accidental de hidrocarburos, el suelo se convierte en una zona donde coexisten diferentes fluidos: agua, hidrocarburo líquido, hidrocarburo en fase gaseosa y aire. La distribución de estos fluidos dentro de los espacios intersticiales depende de factores tanto de los fluidos como del suelo.

Dentro de estas propiedades de los fluidos, se encuentran: tensión superficial, densidad relativa, constante de partición octanol-carbono (K_{oc}), constante de partición octanol-agua (K_{ow}) entre otras, y por otro lado, entre las propiedades hidráulicas del suelo se encuentra tamaño y distribución de las partículas en el suelo, porosidad, textura, contenido de materia orgánica, entre otras.

La distribución y el comportamiento de los compuestos orgánicos en suelo están gobernados por diferentes factores que incluyen las características del suelo (pH, contenido de materia orgánica y arcilla, potencial redox, contenido en nutrientes, actividad microbiológica, entre otros), las propiedades específicas de cada compuesto (presión de vapor, solubilidad, estabilidad química, biodegradabilidad, características de sorción, entre otros) y factores ambientales como la temperatura y la precipitación. Es así como, estos

compuestos presentes en el suelo pueden sufrir procesos de lixiviación, biodegradación, volatilización, fotodescomposición, hidrólisis, inmovilización por adsorción, formación de enlaces electrostáticos con partículas de arcilla, óxidos, oxihidróxidos y absorción en organismos (Ortiz y col., 2007).

Por lo antes mencionado, en este trabajo se realizó el estudio de la interacción fenantreno – montmorillonita antes y después del proceso electrocinético en condiciones básicas para predecir los cambios producidos por el proceso electrocinético en la interacción contaminante – matriz sólida.

El orden del documento es: antecedentes acerca de los modelos de predicción y distribución; marco teórico, en donde se incluirán algunas características de los compuestos de estudio, métodos de tratamiento dentro de los cuales se encuentra la electrorremediación y se profundiza en los modelos de distribución ambientales; justificación del proyecto; hipótesis; objetivos; los materiales y métodos usados durante el desarrollo experimental; discusión de los resultados obtenidos respecto al modelo de distribución antes y después del proceso electrocinético, así como los cambios producidos tanto por el proceso de contaminación como el de remediación; y finalmente las conclusiones generadas a partir del desarrollo de este trabajo.

2. ANTECEDENTES.

En el medio natural la distribución de una sustancia (contaminante o no) se rige por el ciclo de las sustancias ambientales, el cual describe el paso de esta por los diferentes compartimentos que el sistema tenga presentes e interactuando con mecanismos de migración, evaporación, adsorción – desorción, fotooxidación, biodegradación, inmovilización, solubilización, entre otros.

Debido a que las sustancias químicas representan un riesgo hacia la salud humana y el medio ambiente es importante predecir su comportamiento y sus concentraciones. Un instrumento usado para predecir el destino de un contaminante en el medio ambiente es el llamado modelo de distribución o destino multimedios. Este tipo de modelos estudia un área representada por un número de compartimentos, los cuales representan una parte específica en el medio ambiente (atmósfera, agua, suelo, biota y sedimentos) (Hollander y col., 2004)

La construcción de modelos de particiones se ha desarrollado para predecir el comportamiento de sustancias a través de los diferentes compartimentos ambientales, siendo el suelo uno de los más complejos debido a que presenta mayor número de interfaces presentes (Hollander y col., 2004).

Uno de los principales modelos desarrollados y de mayor interés es sobre el agua, Childs y col. (1987) desarrollaron un balance hídrico en el suelo para la toma de decisiones sobre planes de reforestación basados en la cantidad de agua presente en el suelo en cada una de sus fases.

Este modelo consiste en una serie de algoritmos que estiman el potencial de evapotranspiración, evaporación, transpiración, flujo de agua en el suelo y drenaje a partir de datos reales obtenidos en campo. Dicho modelo requiere la alimentación de datos como el clima (radiación solar, temperatura, precipitación, entre otros), características del suelo (textura, tipo de suelo, contenido de agua, entre otros), cubierta del suelo y vegetación,

obteniendo como resultado la predicción del contenido de agua presente en el suelo, ya sea disponible, fácilmente evaporable, entre otros.

Otro tipo de modelos construidos para desarrollar balances de masa intercompartimentales son los modelos de fugacidad, los cuales describen el comportamiento de un contaminante en el suelo (biodegradación, evaporación, lixiviación, entre otros).

Cohen y col. (2002) desarrollaron un modelo llamado Mend-Tox, en el cual predicen la distribución y comportamiento de un contaminante a través de las cuatro esferas ambientales, para lo cual se describen los mecanismos típicos del ciclo de sustancias ambientales por medio de ecuaciones que contemplan mecanismos de transporte, flujos hidráulicos, evaporación, fugacidad, K_d , K_{ow} , K_{oc} , K_{ps} , entre muchos otros parámetros propios tanto del contaminante como de la zona a simular.

Entre otros modelos de distribución o intercompartimentales desarrollados se encuentran: SimpleBox, Geotox, modelos basados en fugacidad, entre otros. Estos modelos han sido construidos debido a la poca o nula factibilidad del monitoreo en campo de todos los parámetros que podrían evidenciar el riesgo o impacto ambiental provocado por la liberación de compuestos tóxicos al ambiente (Cohen y col., 2002).

3. MARCO TEÓRICO

3.1. El suelo

El suelo es una mezcla variable de minerales, materia orgánica en diferentes estados de descomposición, gases y agua que es capaz de dar soporte a la vida de las plantas; es un medio poroso que está estratificado verticalmente en horizontes (figura 3.1) como el resultado del depósito de materiales, infiltración de agua y el desarrollo de procesos físicos, químicos y biológicos. Además, el suelo es un sistema abierto en el cual existe un intercambio continuo de materia y energía con la atmósfera, hidrosfera y biosfera (Manahan, 2000; Schaetzl y col., 2005).

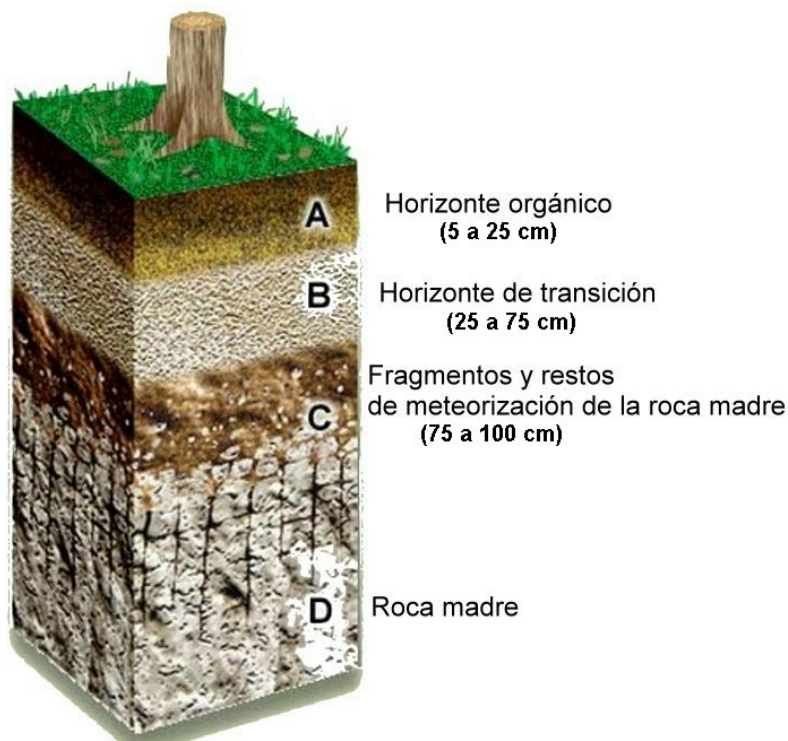


Figura 3.1. Horizontes del suelo (Lal y col., 2008).

3.1.1. Composición del suelo.

Generalmente las partículas que componen al suelo están divididas por su tamaño en fracciones gruesas (rocas, grava y gravilla; mayores a 2 mm) y finas (< 2mm). Las fracciones finas del suelo a su vez se dividen por tamaños en arena (2 a 0.05 mm), limo (0.05 a 0.002 mm) y arcilla (< 0.002 mm), cada uno de estos componentes imparte características únicas al suelo dependiendo las proporciones de cada una (Brady y col., 2008). La determinación de las proporciones relativas de cada uno de estos componentes se llama textura del suelo (Schaetzl y col., 2005).

Las arenas y el limo están conformados por minerales primarios voluminosos y son resultado del rompimiento e intemperismo de rocas y suelos preexistentes. Las arcillas por otra parte, son materiales que se encuentra en la capa superficial de la corteza terrestre, frecuentemente se forman por la alteración de las rocas a causa de la acción del agua (López, 2007).

3.1.2. Arcillas.

Las arcillas son materiales compuestos por minerales de pequeño tamaño que se vuelven plásticas al humedecerse y se endurecen al ser secadas y calentadas, esta propiedad está en función del área total de las fracciones coloidales o finas y de la cantidad de agua absorbida que a su vez depende del área superficial de las partículas, la cual determina la cohesión y plasticidad del suelo. Normalmente las arcillas están formadas por filosilicatos que son un subgrupo de los silicatos y otros constituyentes, los cuales les confieren plasticidad y dureza a esta fracción de suelo.

Las arcillas frecuentemente se forman por la alteración de las rocas a causa de la acción del agua superficial, aunque el origen puede cambiar debido a la acción del agua hidrotermal que proviene del interior de la tierra. El tamaño de grano típico para considerar a un material como una arcilla es menor a 2 μm , por lo tanto todos los filosilicatos cuyo tamaño de grano sea inferior a 2 μm se pueden considerar arcillas, pero hay una serie de minerales

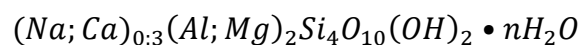
que no pertenecen a los filosilicatos como, las zeolitas, cuarzo, feldespato y los óxidos (López, 2007). Dentro de estos filosilicatos podemos encontrar a la montmorillonita, la cual se caracteriza por una composición química inconstante (Anthony y col., 1995).

3.1.3. Montmorillonita.

La montmorillonita es una bentonita compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición, estas se forman por alteración hidrotermal o de tobas/cenizas volcánicas, lo que ha dado lugar a los yacimientos bentoníticos (Rozalén, 2004).

Debido a la amplitud del vulcanismo producido en todo el mundo a partir del Cretácico estos yacimientos se extienden a lo largo de todos los continentes, a excepción de la Antártida. Su principal interés se debe a que constituyen la principal fuente de extracción de esmectita para su utilización en procesos tecnológicos (Rozalén, 2004).

La montmorillonita es un filosilicato de tipo 2:1 formado por dos capas tetraédricas y una octaédrica que constituyen una estructura tipo sándwich T-O-T (Figura 3.2). La capa tetraédrica está formada por tetraedros de oxígenos coordinados a cationes de Si^{4+} , mayoritariamente, aunque en algunos casos se producen sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} y raramente de Si^{4+} por Fe^{3+} (Jianfeng y col., 2006). La fórmula estructural ideal de la montmorillonita es (MDP, 2001):



Otra de las propiedades de la montmorillonita es que presenta un área superficial elevada, entre 80 y 300 m²/g, lo que se debe a su morfología laminar (Paula, 2004). Además, es necesario indicar que las esmectitas presentan dos tipos de superficie: interna y externa. La superficie interna está formada por la superficie basal de las láminas 2:1, en donde existe una carga eléctrica estructural permanente debida a las sustituciones isomórficas que tienen lugar tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica. En cambio, la superficie externa

corresponde a los bordes de las unidades básicas de la montmorillonita llamada cristalitos y en este caso la carga superficial depende del pH del medio (Rozalén, 2004). Es así como la superficie interna y externa de la montmorillonita puede interactuar con diferentes componentes del suelo, lo que genera las distintas fases del mismo.

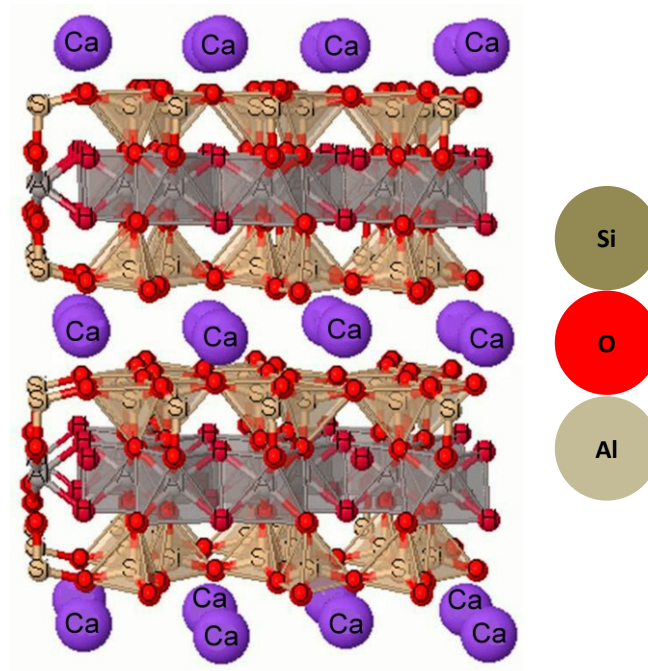


Figura 3.2. Estructura de la montmorillonita cálcica (<http://webmineraldata.com>).

3.2. Componentes y fases del suelo.

La mayoría de los suelos constan de cuatro componentes y tres fases. Los componentes son: compuestos inorgánicos (productos del intemperismo; cuarzos, feldspatos, magnetitas, silicatos, minerales secundarios, entre otros), orgánicos (restos de plantas y animales, así como organismos vivos que representa menos del 5%), solución acuosa (solución acuosa de iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{+2} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) y aire (NO_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2S , N_2O , NO) (Tabla 3.1), mientras que las fases son las sólida, líquida y gaseosa (Figura 3.3).

Cuando un suelo se encuentra en condiciones óptimas para sustentar vida (humedad, contenido de materia orgánica y porosidad), los componentes sólidos del suelo constituyen cerca del 50 % del volumen total, de este porcentaje 5% pertenece a materia orgánica presente, mientras que el componente gaseoso y líquido contribuyen un 25 % cada uno (Figura 3.3; Lal y col., 2004; Paria, 2008).

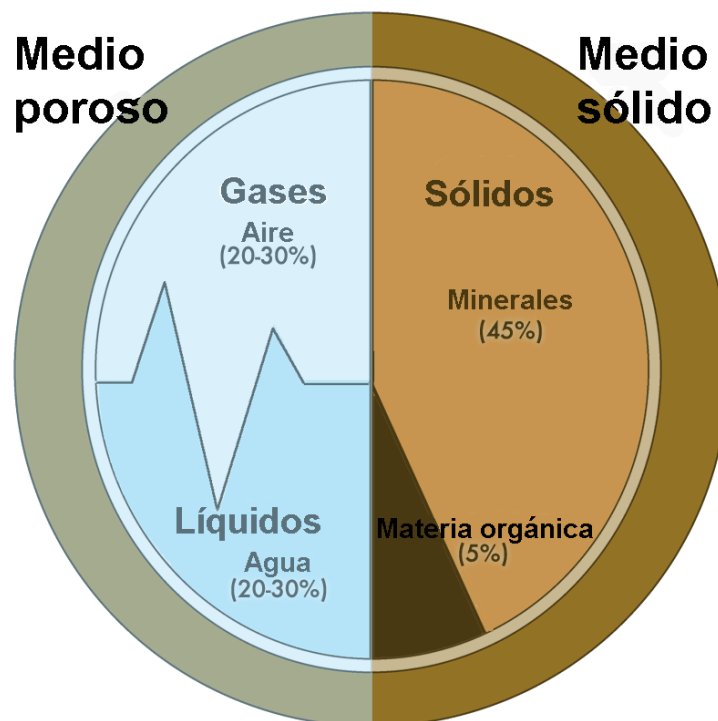


Figura 3.3. Fases y componentes del suelo (Adaptado de: <http://agcal.usask.ca>).

Además de los diferentes componentes naturales que se pueden encontrar en el suelo (Tabla 3.1) en las diferentes fases del mismo (Figura 3.3), se pueden presentar componentes sintéticos provenientes de actividades antropogénicas, como son los denominados contaminantes inorgánicos u orgánicos.

Tabla 3.1. Fases y componentes del suelo (Lal y col., 2004).

Fases	Componente	Composición	Propiedades
Sólida	Compuestos Inorgánicos	Productos del intemperismo; cuarzos, feldespatos, magnetitas, silicatos, minerales secundarios, entre otros	Proveen estructura, $\rho_s = 2-2.8 \text{ Mg/m}^3$
	Compuestos Orgánicos	Restos de plantas y animales, organismos vivos. Representa menos del 5%	Gran área superficial, muy activo, afecta el CO_2 atmosférico. $\rho_s = 1.2-1.5 \text{ Mg/m}^3$
Líquida	Solución	Solución acuosa de iones (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2})	Heterogéneo, dinámico y discontinuo. $\rho_w = 1.0 \text{ Mg/m}^3$
Gaseosa	Aire	NO_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2S , N_2O , NO .	Variable y dinámico. $\rho_a = 1.15 \text{ kg/m}^3$

ρ_s = densidad del sólido, ρ_w = densidad del agua, ρ_a = densidad del aire

Una vez en el suelo un contaminante puede presentarse de diversas formas, entre las que se encuentran, complejo, precipitado o sorbido. Mientras la complejación y/o precipitación se presenta con los contaminantes inorgánicos (Paria, 2008), la sorción se presenta tanto en contaminantes inorgánicos como orgánicos, en donde el compuesto se particiona entre la fase líquida y la interface sólida (Kaya y col., 2005).

Una diferencia de los contaminantes orgánicos con respecto a los inorgánicos, es que los primeros pueden ser sorbidos físicamente por fuerzas hidrofóbicas sobre la superficie de las partículas del suelo de diferentes formas (Figura 3.4).

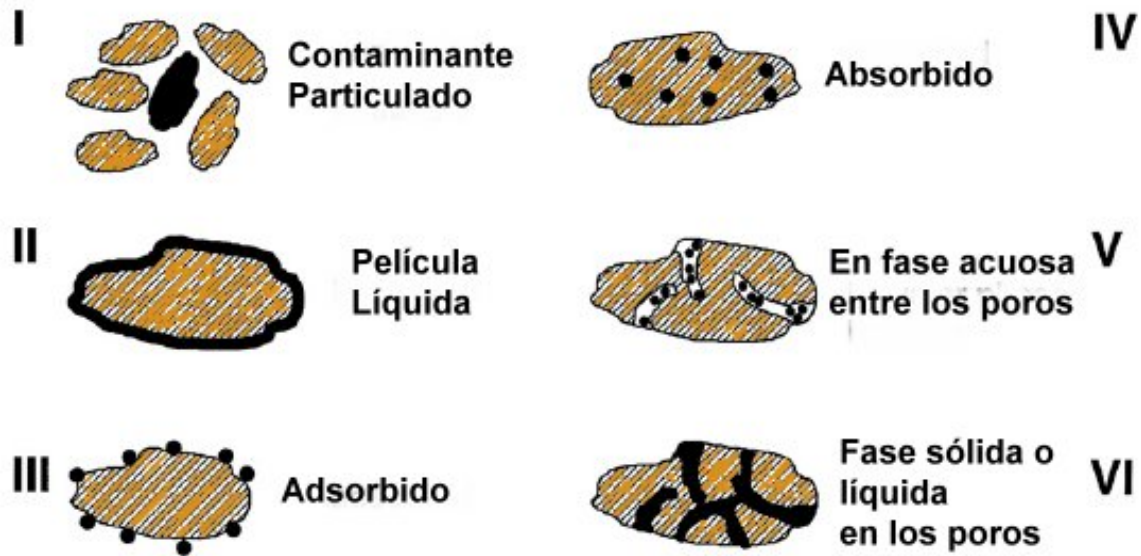


Figura 3.4. Formas físicas en que se encuentra un contaminante orgánico en suelo (Paria, 2008).

Entre los contaminantes orgánicos que se pueden tener interaccionando con el suelo debido a la actividad antropogénica, se encuentra al petróleo.

3.3. Petróleo.

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas en su mayoría aromáticos, parafinas, naftenos, además de olefinas y dienos junto con cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno. Asimismo, se pueden encontrar en el petróleo cantidades variables de gas disuelto, pequeñas proporciones de componentes metálicos, así como compuestos suspendidos en agua o en emulsión (García, 2005).

La composición de los crudos es muy variable dependiendo del lugar en el que se han formado. No solo se distinguen unos crudos de otros por sus diferentes proporciones en las distintas fracciones de hidrocarburos, sino también porque tienen distintas proporciones de azufre, nitrógeno y de las pequeñas cantidades de diversos metales, que tienen mucha importancia desde el punto de vista de la contaminación. La composición del petróleo

medio es del 57 % de hidrocarburos alifáticos, el 29 % de hidrocarburos aromáticos y el 14 % de resinas y asfaltenos; mientras que el azufre, presente en los compuestos tiofénicos, representa el 2 % en peso de la fracción de hidrocarburos aromáticos(Figura 3.5) (García, 2005).

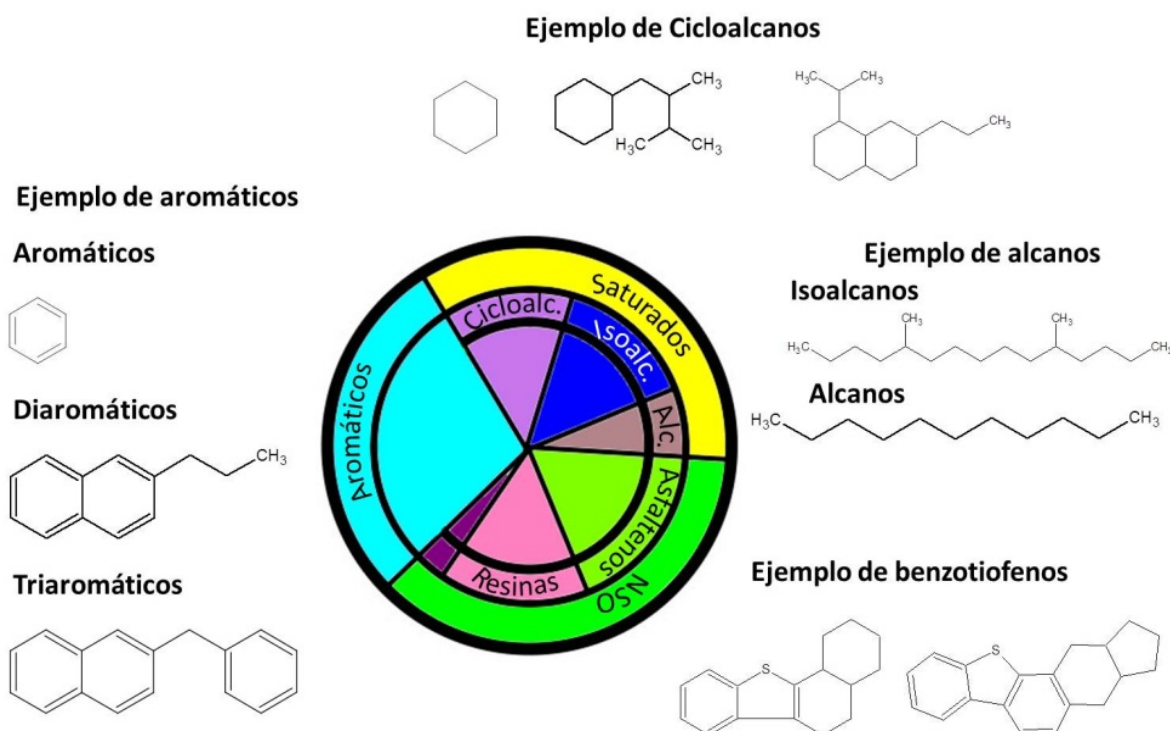


Figura 3.5. Composición del petróleo (García, 2005).

3.3.1. Hidrocarburos del petróleo.

Los hidrocarburos del petróleo (HCP) son una mezcla de diferentes compuestos a base de carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y fósforo que dependen del medio del cual se extraiga, cada mezcla de petróleo tiene su propia composición (ASTDR, 1999). Además, la composición media de los HCP está integrada por alcanos (normales y ramificados) 33%, cicloalcanos 32% e hidrocarburos aromáticos 35%.

3.3.2. Hidrocarburos alifáticos.

Los hidrocarburos alifáticos (también conocidos como saturados o parafínicos) se dividen en alcanos acíclicos (normales o ramificados) y cicloalcanos. Normalmente predominan los alcanos de cadena lineal extendiéndose hasta 40 átomos de carbono o más, pero normalmente se alcanza un máximo que van desde valores próximos a 25 átomos hasta valores próximos a 15 átomos a medida que crece la madurez del petróleo (Okoh, 2006).

Los alquilbencenos de bajo peso molecular suelen ser los hidrocarburos aromáticos más abundantes y las cadenas de alquilos tienen un número de carbonos similar al de los n-alcanos. A veces se observan series de alquilbencenos con anillos con grupos metilo adicionales. También suelen estar presentes los alquilnaftalenos y los alquilfenantrenos pero los hidrocarburos policíclicos de mayor peso molecular, tales como el criseno, son menos abundantes. (Viñas, 2005)

3.3.3. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

El anillo bencénico es una de las estructuras más ampliamente distribuida en la naturaleza. Este compuesto se encuentra formando parte de compuestos mono y policíclicos, así como de otras sustancias más complejas como la lignina, compuestos organoclorados o los HPA. Estos últimos se forman por la exposición de moléculas orgánicas a elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno (pirólisis), por exposiciones a menor temperatura (100 – 150°C) y a elevadas presiones durante millones de años en sedimentos durante la formación del petróleo (origen petrogénico). Las mezclas de HPA de origen petrogénico se distinguen de las pirolíticas por ser más ricas en HPA alquilados debido a la diferente temperatura de formación (Viñas, 2005).

Los HPA son un conjunto de moléculas hidrocarbonadas que poseen características neutras, apolares y alta estabilidad química. Debido a estas propiedades, estas moléculas tienden a asociarse a materia particulada suspendida en medios atmosféricos y acuáticos.

Por otra parte, considerando como referencia los valores de K_{ow} de la tabla 3.2 se puede observar que todos los HPA presentan alto grado de absorción a través de membranas celulares, así como acumulación en el tejido adiposo, lo cual implica que pueden desplazarse en una cadena trófica y bioacumularse aumentando los posibles daños a los organismos (Marbán, 2008).

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de los HPA (Viñas, 2005; NOM-138-SEMARNAT/SS-2003).

Compuesto	P.M.	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad agua (mg/L)	Log k_{ow}	Log k_{oc}
Naftaleno	128	80	218	30	3.37	3.1
Acenaftileno	152	92	265	16.1	4.07	-
Acenafteno	154	96	279	3.47	4.33	3.8
Fluoreno	166	116	298	1.8	4.18	3.9
Fenantreno	178	101	340	1.29	4.46	4.1
Antraceno	178	101	340	1.29	4.46	4.1
Fluoranteno	202	110	375	0.260	5.33	4.3
Pireno	202	150	404	0.135	5.32	4.8
Benz(a)antraceno	228	159	435	0.014	5.61	4.8
Criseno	228	256	448	0.0006	5.86	4.9
Benzo(b)fluoranteno	252	168	-	0.0012	6.57	6.2
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	0.00055	6.84	5.6
Benzo(a)pireno	252	179	495	0.0038	6.04	5.3
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	0.0005	6.75	6.3
Benzo(g,h,i)perileno	276	278	-	0.00026	7.23	-
Indeno(1,2,3-cd)	276	162	-	0.062	7.66	6.2

P.M. = Peso Molecular [=] g / L.
 K_{ow} : equivalente a la proporción del número de moléculas que existirían en la fase octanol respecto a la fase agua si utilizáramos una mezcla octanol: agua 1:1 como solvente.
 K_{oc} : es la proporción de moléculas de HPA que se encontrarían en la materia orgánica del suelo respecto a las que encontraríamos en la fase agua, en un suelo saturado de agua.
Solubilidad en agua > 500 mg / L = Peligro de movilización en suelos, contaminación de acuíferos y acumulación en ecosistemas acuáticos.
Presión de vapor > 10^{-3} mm de Hg = Peligro de volatilización y difusión atmosférica.

Por otra parte, en general el transporte de los HPA ocurre de la siguiente manera: los HPA liberados al ambiente son lavados por la lluvia y depositados vía húmeda para posteriormente ser lixiviados a través del suelo, o depositados en cuerpos de agua donde pueden ser oxidados fotoquímicamente, degradados biológicamente, adsorbidos por

partículas y por organismos vivos. En la Figura 3.6 se representa dichos flujos de los HPA (EPA, 1983; Carlsen y col., 1997).

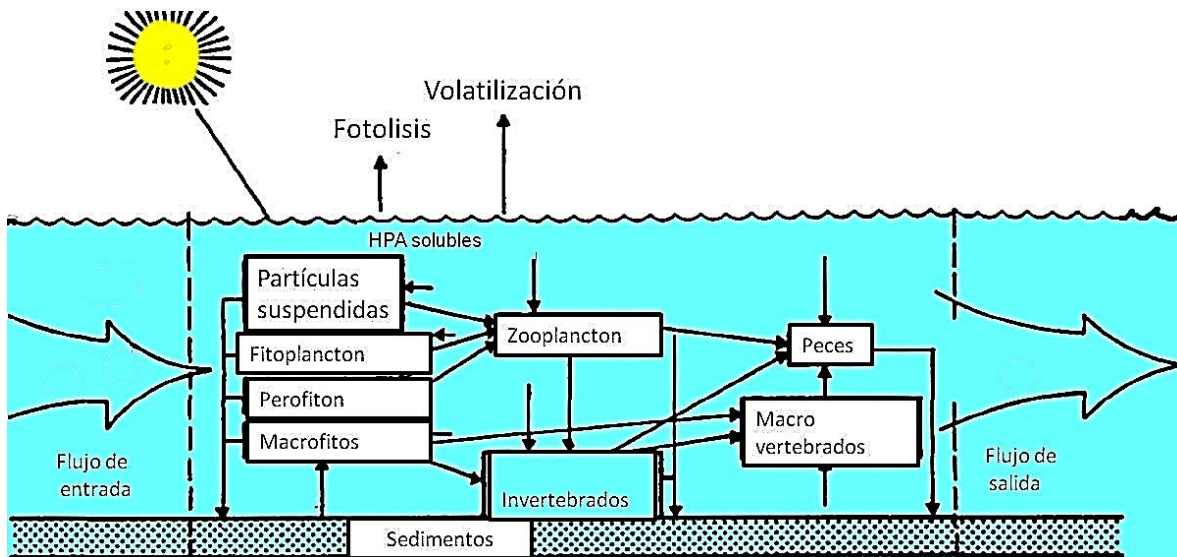


Figura 3.6. Flujo intercompartimental de los HPA en el ambiente (EPA, 1983).

La introducción de los HPA al organismo por cualquier vía ocasiona efectos nocivos, a continuación se describen algunos:

- Oral. Se pueden presentar pérdida de peso, daño en las funciones renales e incremento en la actividad de la enzima aminotransferasa.
- Inhalación. Posible daño crónico en forma de neumonía no específica.
- Efectos teratogénicos y reproductivos. El metabolismo de los HPA por vía microsomal aunada a la función de enzimas oxidasas tienden a producir diferentes tipos de metabolitos intermediarios potencialmente carcinogénicos (EPA, 1984).

En la figura 3.7. se muestra un resumen de los principales efectos causados a la salud humana por los HPA.

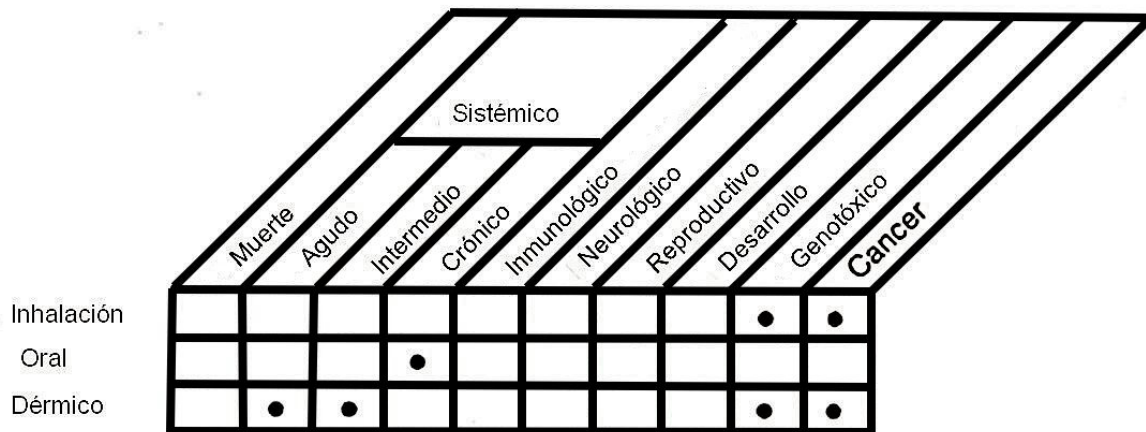


Figura 3.7. Principales efectos producidos por la exposición a HPA en el hombre (ATSDR, 1995).

Cuando se realiza una evaluación de la toxicidad de algún contaminante, se determina la dosis letal al 50 % (DL_{50} [=] mg de sustancia / kg de peso del animal), la cual indica la dosis del compuesto que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba. Los valores de la DL_{50} son usados con frecuencia como un indicador general de la toxicidad aguda de una sustancia.

Es así como, en animales se ha encontrado que la toxicidad aguda de los HPA ligeros es moderada y tiene un DL_{50} para el antraceno y naftaleno en rata de 490 y 18,000 mg/Kg respectivamente, mientras que los HPA más pesados tienen una mayor toxicidad, teniendo un DL_{50} para el benzo(a)antraceno en ratón de 10 mg/Kg. El efecto crítico de los HPA en los mamíferos se manifiesta en su potencial de generación de cáncer. Las acciones metabólicas de estas sustancias producen intermediarios que se enlazan con el ADN (INE, 2003).

En la figura 3.8 se muestra un resumen de los principales efectos causados a animales por el contacto con HPA, como el fenantreno.

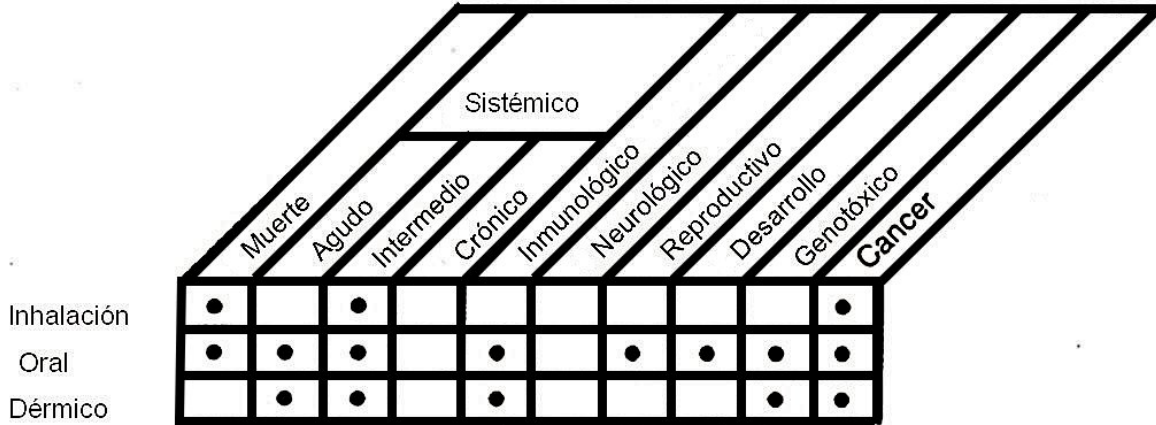


Figura 3.8. Principales efectos producidos por la exposición a HPA en animales (ATSDR, 1995).

3.3.4. Fenantreno.

De los diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos, el fenantreno es el quinto HPA según su peso molecular y es el isómero del antraceno. Este compuesto es un sólido incoloro con punto de fusión de 100 °C, punto de ebullición de 340 °C. El nombre fenantreno es una composición de fenil y antraceno. Provee el marco aromático de los esteroides. En su forma pura, es encontrado en humo del cigarrillo, y es un conocido irritante, fotosensibilizando la piel a la luz. En la tabla 3.3 se muestran las propiedades físicas y del fenantreno.

Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas del fenantreno (Dabestani y col., 1999).

Presión de vapor (Pa)	Presión (liquido) (Pa)	Solubilidad en agua (g/m ³)	Log K _{ow}	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Velocidad de fugacidad (25 °C)	Volumen molar (cm ³ /mol)	Área superficial (cm ²)	Volumen Total (cm ³)
0.020	0.113	4.57	3.24	339.0	101.0	0.177	199.0	198.0	169.4

La liberación de fenantreno al ambiente generalmente es resultado de la combustión incompleta de compuestos orgánicos, como madera y combustibles fósiles. Una vez en el ambiente el fenantreno muestra una gran afinidad por el suelo y es retenido muy

fuertemente al suelo, lo que no permite que exista lixiviación significativa hacia mantos freáticos.

Cuando el fenantreno es liberado hacia cuerpos de agua, se espera que exista la adsorción hacia sólidos suspendidos, los cuales tienden a remover la mayor parte del compuesto de la solución. Otro mecanismo que se presenta en medio acuoso es la fotólisis pero solo a nivel superficial. En cambio, mecanismos como la oxidación, volatilización y bioacumulación no son significativos.

En cuanto a la liberación atmosférica, este es rápidamente adsorbido por el material particulado que se encuentra en el aire, como las cenizas. El fenantreno posee un tiempo de vida media de 49 h debido a su fotólisis, sin embargo este puede ser sedimentado por vía húmeda y seca. Por otro lado, el fenantreno en fase gaseosa tiende a reaccionar fotoquímicamente con radicales hidroxilo generados en la atmósfera con un tiempo de vida media estimado de 1.67 días (Irwin y Col., 1997).

El fenantreno es un contaminante que podemos encontrar en aire, agua, sedimentos, suelos, peces y otros organismos acuáticos y alimentos, por lo que la principal exposición al ser humano es resultado de la ingestión de alimentos contaminados y la exposición a ambientes con alto grado de contaminación atmosférica.

El reporte de toxicidad aguda en humanos, peces y vida salvaje es muy raro, debido a los bajos niveles de exposición de un solo HPA como el fenantreno, aunque si se le relaciona con riesgos crónicos como el cáncer.

El fenantreno generalmente se encuentra junto a otros compuestos aromáticos en el ambiente, como son los HPA alquilados que pueden ser más tóxicos que el compuesto original (EPA, 1984).

3.4. Suelos contaminados con HPA.

Actualmente la presencia de HPA en suelo puede considerarse ubicua en lugares donde la industria petrolera es una de las principales actividades industriales. En México existen diversos lugares que cuentan con estas características, por ejemplo, en Tihuatlan, Veracruz, donde debido a la actividad petrolera se pueden encontrar suelos con concentración de HTP alrededor de 25, 000 mg/Kg (Ríos, 2005).

Otros ejemplos se encuentran en Tabasco, pues este estado posee un área afectada por la contaminación del 0.007 % del total de su superficie (Ferrera y col., 2006). Otros estados que presentan contaminación por hidrocarburos pero que no poseen actividad petrolera deben las afectaciones a robo de combustible, estaciones de servicio (Iturbe y col., 2003), talleres mecánicos entre muchas otras actividades que impliquen el uso de derivados de hidrocarburos, en donde se puede encontrar el fenantreno (Climent, 2007).

En otros países y regiones del mundo sucede lo mismo, por ejemplo, en la Antártida, se realizó un estudio sobre la estimulación de la remediación de suelo contaminado con fenantreno mediante la adición de un complejo orgánico de nutrientes (alimento para peces) combinado con surfactantes (Brij®700), logrando un 46.6 % de remoción después de 56 días de tratamiento (Ruberto y col.2007).

Otro caso es en Tokio, Japón, donde se llevó a cabo la biorremediación de un suelo cercano a una refinería utilizando un hongo (*Polyporussp. S133*) aislado de un suelo contaminado con petróleo donde se reportó un porcentaje de degradación del 82 % utilizando una concentración de surfactante del 0.05 % después de 30 días (Hadibarata y col., 2009).

3.5. Tecnologías de remediación.

En la actualidad existen diversos métodos para tratar compuestos orgánicos recalcitrantes como los HPA (tabla 3.4) y estos pueden ser fisicoquímicos o biológicos. A continuación se describen algunos de ellos:

Tabla 3.4. Diferentes tipos de tratamiento de suelos contaminados con HPA (Ortiz y col., 2007).

Tipo de tratamiento	Tratamiento	Aplicación	
Descontaminación	Extracción	<i>In situ</i>	
	Lavado	<i>Ex situ</i>	
	Fisicoquímico	Flushing	<i>In situ</i>
		Electrocínética	
		Barreras permeables activas	
		Inyección de aire	
		Pozos de recirculación	
	Biológico	Oxidación ultravioleta	<i>Ex situ</i>
		Biodegradación asistida	<i>In situ</i>
		fitorrecuperación	
		Bioventing	
		Landfarming	
	Biopilas		
	Térmico	Compostaje	<i>Ex situ</i>
		Lodos biológicos	<i>Ex situ</i>
Mixto	Incineración		
	Desorción térmica	<i>Ex situ</i>	
Contención	Extracción multifase	<i>In situ</i>	
	Atenuación natural	<i>In situ</i>	
	Barreras verticales	<i>In situ</i>	
	Barreras horizontales		
	Barreras de suelo seco		
Sellado profundo			
Barreras hidráulicas			
Confinamiento	Estabilización fisicoquímica	<i>Ex situ</i>	
	Inyección de solidificantes	<i>In situ</i>	
	Vitrificación	<i>Ex situ</i>	

3.5.1. Tratamientos biológicos.

Este conjunto de técnicas usa la capacidad natural de los microorganismos del suelo para degradar los HPA. En algunos casos se optimizan dichos procesos aumentando la aireación, agitando, mezclando o mediante la adición de nutrientes. Dentro de esta categoría de tecnologías para el tratamiento de suelo se encuentran diferentes técnicas como las que se enuncian enseguida:

- Fitorremediación. Esta técnica consiste en el uso de plantas que junto a la microflora propia del suelo extraen, degradan y estabilizan los contaminantes. Las raíces de las plantas modifican favorablemente el hábitat de los microorganismos mediante la liberación de exudados, nutrientes, proveyendo aireación y drenaje al suelo. Otra función de las raíces es incrementar la superficie de contacto entre los microorganismos, el suelo y los contaminantes, de esta manera la biodegradación de los HPA puede ser mayor y más rápida (Henner, 1997; EPA, 2006). Esta técnica se perfila como un método sencillo y económico para remediar suelos contaminados de industrias que ya han sido cerradas y abandonadas.
- Landfarming. Es una técnica que se aplica cuando los contaminantes se encuentran en el primer horizonte de un suelo agrícola mediante la incorporación de aire y nutrientes para estimular la actividad de los microorganismos endémicos. La desventaja de esta técnica es que requiere mayores tiempos, los cuales son de aproximadamente un año.
- Composteo. Consiste en mejorar las condiciones de degradación mediante la adición de nutrientes (desechos orgánicos varios), aireación constante, control de humedad, mezclado uniforme y regular de la composta, lo que incrementa la actividad microbiana por lo que se obtienen resultados similares a otras técnicas.

Las técnicas anteriormente descritas son llamadas técnicas *in situ* y *on site*, pues se llevan a cabo en el lugar donde se encuentra la contaminación. También existen técnicas *ex situ*, una

de ellas es el uso de biorreactores, éstos pueden cargarse con muestras de suelo o con extractos líquidos, junto con un inóculo microbiano nativo o una mezcla exógena adaptada. En estos reactores se provee aireación, mezclado y adición de nutrientes con el fin de elevar las eficiencias de degradación de los microorganismos sobre los HPA (Henner, 1997; EPA, 2006).

3.5.2. Tratamientos térmicos.

Debido a la baja volatilización de los HPA, el uso de técnicas como la extracción en fase gaseosa y otros tratamientos como el lavado de gases no son considerados como tratamientos efectivos para este tipo de contaminantes. Por lo anterior es que se hace uso de técnicas que requieren el uso de energía térmica (NAS, 1997; EPA, 2006).

Técnicas como la incineración y la desorción térmica son las más efectivas y usadas en esta clasificación de tratamientos de suelo, aunque su costo es relativamente alto debido a que necesitan excavar el suelo a tratar y transportarlo al lugar del tratamiento aunado a esto el costo energético del proceso.

La destrucción o estabilización térmica de suelos es una técnica *ex situ* para separar compuestos volátiles y semivolátiles del suelo mediante el uso de un horno rotatorio y que ha sido utilizada para tratamientos de suelos a gran escala. Sin embargo, uno de los mayores problemas reside en el manejo del material, además de la generación de depósitos de ceniza en los sistemas de combustión, generación de dioxinas y furanos durante el proceso y el alto costo del tratamiento (NAS, 1997; EPA, 2006).

3.5.3. Tratamientos fisicoquímicos.

Con este tipo de técnicas los contaminantes pueden extraerse y pasar a la fase gaseosa o líquida, posteriormente estos fluidos son tratados específicamente. Los compuestos volátiles y solubles pueden ser extraídos al vacío ya sea en fase líquida o gaseosa.

Los compuestos no solubles y no volátiles como los HPA de alto peso molecular pueden extraerse con ayuda de surfactantes, ácidos, calor o tratamientos físicos para aumentar su disponibilidad.

Cuando los métodos anteriores fallan o no son eficientes, se puede recurrir a la extracción vía electroquímica que consiste en la aplicación de una corriente eléctrica que facilita la migración de los contaminantes (Henner, 1997; EPA, 2006).

La remediación electroquímica o también llamada remediación electrocinética es una tecnología desarrollada para la extracción de metales pesados, contaminantes orgánicos y radionúclidos de suelos saturados y no saturados, sedimentos y aguas subterráneas. El objetivo de la electrorremediación es lograr el efecto de la migración de los contaminantes por la aplicación de un campo eléctrico vía la acción de los mecanismos de electroforesis, electroósmosis y electromigración que a continuación se describen (Korolev, 2007; Reddy y col., 2009; Figura 3.9):

- La electromigración también conocida como migración de iones es el movimiento de especies iónicas presentes en el suelo y que se direcciona al electrodo opuesto a su carga. Este proceso de transporte aplica para iones metálicos, moléculas polares, micelas iónicas y electrolitos coloidales.

La magnitud de este mecanismo dependerá de la conductividad del suelo, porosidad, pH, potencial del campo eléctrico aplicado, la concentración inicial del ion y la presencia de competitividad iónica.

- Electroósmosis, este mecanismo es inducido por el gradiente eléctrico y es el encargado del flujo del líquido de los poros intersticiales y libres (el cual contiene iones disueltos y especies no iónicas) hacia los electrodos, tanto para compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran disueltos, suspendidos y emulsificados.

Dicho flujo es producido por el campo eléctrico, el exceso de iones migra en forma paralela a la superficie de las partículas hacia el electrodo con carga opuesta. Esta migración provoca una transferencia de momento alrededor del fluido vía las fuerzas de viscosidad, produciendo el flujo electroosmótico.

- Electroforesis, es el transporte de partículas coloidales cargadas y unidas a contaminantes por la aplicación de bajos gradientes de voltaje o baja corriente directa relativos al fluido estacionario. De esta manera, al comparar la electromigración y la electroósmosis, el transporte de masa por este mecanismo es despreciable en suelos de baja permeabilidad. Sin embargo en suelos con alto grado de suspensión se convierte en un mecanismo de transporte importante, generalmente para el flujo de biocoloides y micelas.

Por otra parte, durante el tratamiento electrocinético ocurren ciertas reacciones, las cuales corresponden a los procesos de oxidación y reducción del medio como resultado de la aplicación de corriente eléctrica por medio de los electrodos. De esta forma en el ánodo se efectúa la oxidación del agua, que genera protones y se desprende oxígeno, debido a esto existe una disminución del pH lo que genera condiciones ácidas en la zona anódica.



Por otro lado, en el cátodo se lleva a cabo la reducción del agua que produce iones hidroxilo y generación de hidrógeno, lo cual da lugar a un aumento en el pH y por lo tanto condiciones básicas.



Es así como, tanto los protones como los iones hidroxilo migran hacia el electrodo de carga opuesta, de forma que los protones migran desde el ánodo creando un frente ácido que se mueve hacia el cátodo. Por su parte, los hidroxilos migran en sentido opuesto generando un frente básico que se mueve hacia el ánodo. El transporte de iones hidronio hacia el cátodo y de iones hidróxido hacia el ánodo determina la distribución de los valores de pH en el suelo. De esta manera, la alcalinidad del suelo promueve el aumento del flujo electro-osmótico en presencia de contaminantes orgánicos, y por ende, la desorción de los mismos; mientras que si se mantiene un frente ácido a través de la celda, el flujo electro-osmótico disminuirá considerablemente, y en consecuencia la desorción de los contaminantes orgánicos cesará también (De la Rosa y col., 2007).

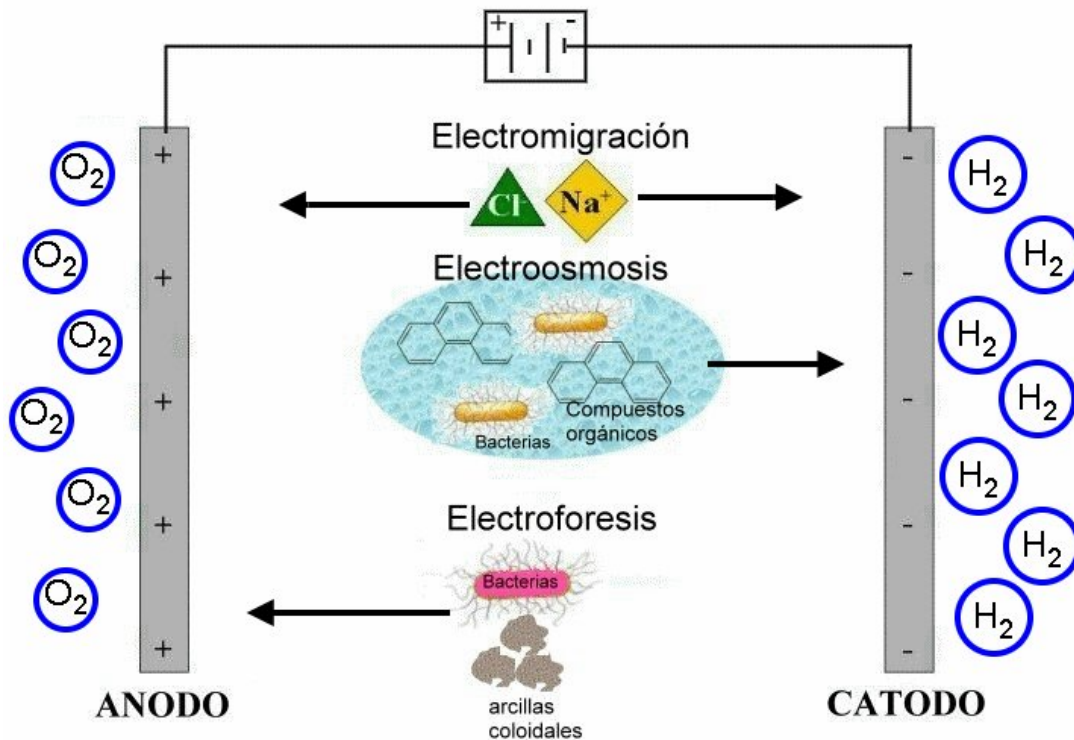


Figura 3.9. Diagrama general del proceso de electroremediación de suelos en donde sucede la electromigración, electroósmosis y electroforesis.

3.6. Tratamientos para la remediación de suelo contaminado con HPA's: casos de estudio.

El tratamiento de los HPA ha sido desarrollado con diferentes técnicas de biorremediación como la fitorremediación, la cual implica el uso de plantas para absorber los contaminantes. Un estudio realizado por Huang y col. (2004), utilizó un sistema donde combinó varios sistemas de remediación acoplados a la fitorremediación y consistió en usar un sistema de aireación y exposición a la luz para promover la volatilización y foto-oxidación de los HPA, esto seguido de la inoculación de una cepa de rizobacteria y finalmente la siembra de *Festuca arundinacea* que es una especie de césped. Los resultados obtenidos de este estudio demostraron que el uso de plantas se removió hasta el 60% de los HPA en 120 días y cuando este se combina con otros procesos (foto-oxidación, volatilización e inoculación de bacterias) se logró una remoción superior, del 80%.

Actualmente, se desarrollan sistemas biológicos *in situ* adicionando al suelo contaminado los nutrientes necesarios para favorecer el crecimiento de microorganismos modificados genéticamente para eficientar la degradación de HPA con bajos y altos pesos moleculares (Viñas, 2005; Kumar y col., 2005).

En cuanto al problema de la baja solubilidad de los HPA en agua, se ha recurrido al uso de la biorremediación combinado con otras técnicas de remediación como el lavado de suelos con surfactantes para solucionarlo (Ruberto y col., 2007).

Sin embargo, recientemente se han utilizado técnicas más avanzadas para el tratamiento de los HPA, como el uso del reactivo de Fenton *in situ* logrando la eliminación de contaminantes orgánicos hasta el 96% en 24 h (Kyin y col., 2009).

Otro estudio reciente sobre la remediación de suelos con hidrocarburos utilizó diferentes técnicas tanto para monitorear el proceso de biodegradación y ecotoxicidad durante la biodegradación y crecimiento de microorganismos degradadores como para lograr una mayor eficiencia en el proceso de eliminación. Este consistió en el uso de vapor y

surfactantes sintéticos (Tween 80). Sin embargo los datos arrojados por los experimentos mostraron que el uso del vapor afectaba negativamente en el proceso de degradación (Alamri, 2009).

Por otro lado, los tratamientos *ex situ* resuelven la mayoría de estos problemas o inconvenientes, es decir, se pueden tratar relativamente en cortos periodos de tiempo grandes volúmenes de suelos contaminados, además de que existe una mayor uniformidad en el tratamiento, incluso en tipo de suelos donde el tratamiento *in situ* no puede ser aplicado. Un ejemplo es en suelos donde los contaminantes han sido adsorbidos por las arcillas y por lo tanto pueden ser invulnerables o no disponibles a la degradación. En los tratamientos *ex situ* se ha adoptado el uso de agentes surfactantes (naturales y sintéticos) para remediar el problema de la solubilidad y la adsorción por arcillas, pues con la aplicación de estos compuestos se tiende a aumentar la eficiencia de estas técnicas de biorremediación (Mrozik y col., 2003; Vargas y col., 2004).

Una de las técnicas *ex situ* más utilizadas para tratar suelos contaminados con hidrocarburos es el lavado de suelos. Esta técnica consiste en la separación y extracción de los contaminantes de la fase sólida y pasarlos a la fase líquida (WASTECH, 1998).

3.7. Modelos de distribución y destino de contaminantes.

El entendimiento del comportamiento de una sustancia química en el medio ambiente es de suma importancia, aun mas cuando esta es tóxica y presenta acumulación en esferas ecológicas donde personas, plantas y animales se encuentran más expuestas (Tsiros y col., 1999).

Un instrumento usado para predecir el destino de un contaminante en el medio ambiente es el llamado modelo de distribución o destino multimedios (Tabla 3.5.). Este tipo de modelos estudia un área representando una parte específica en el medio ambiente como se observa en la figura 3.10 (atmósfera, agua, suelo, biota y sedimentos) (Hollander y col., 2004).

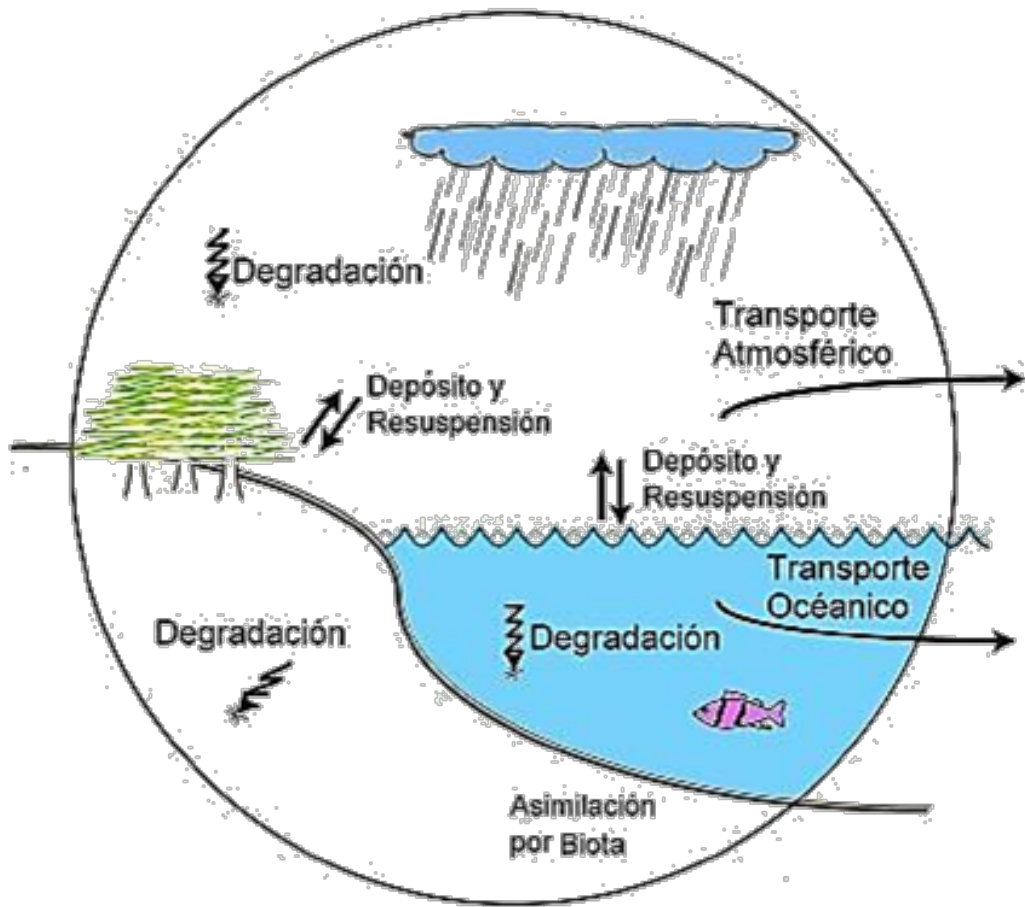


Figura 3.10. Modelo general de distribución o destino ambiental (Adaptado de Macleod y col., 2010).

Tabla 3.5. Modelos de transporte y destino ambiental (Mackay y col., 2001).

Modelo	Descripción
BENN	Modelo de transporte de largo alcance y persistencia.
CalTox	Modelo nivel III evaluativo desarrollado en California, incluyendo exposición.
ChemCAN	Modelo nivel III evaluativo con base de datos de la región canadiense.
Chemrange	Modelo circular “multi-box” para calcular persistencia y transporte.
CoZMo-POP	Modelo regional específico para drenaje de cuencas y ambientes costeros.
ELPOS	Modelo modificado de EUSES/SimpleBox para calcular persistencia en aire y agua.
EQC	Cálculos para modelos nivel I, II y III.
GloboPOP	Modelo global.
HELD	Versión 3D del modelo SCHE.
PENX	PEN1: Usado por la EPA, modelo de concentraciones de estado. PEN2: Aproximaciones basadas en Heurística.
TAPL3	Modelo de transporte y persistencia nivel III con parámetros ambientales definidos por el usuario y emisiones controladas.
VDMX	Modelo de persistencia basado en SimpleBox.
WANIA	Modelo nivel III de 3 compartimientos (aire, agua y suelo).
WANX	WAN1: modelo a escala global que incluye procesos de pérdidas por advección. WAN2: Sin contemplar procesos de advección.

Nivel I: Sistema cerrado, cantidad de sustancia definida, equilibrio entre medios.

Nivel II: Liberación de sustancia simple, reacciones, pérdidas y procesos de advección, equilibrio entre medios.

Nivel III: Liberación de sustancia y modo de entrada, reacciones, pérdidas y procesos de advección, sin equilibrio entremedios, sistema de estabilidad del medio.

Nivel IV: Sistema dinámico (Cambios con el tiempo).

A continuación se describen algunos de los modelos de distribución de contaminantes desarrollados por investigadores:

3.7.1. SimpleBox

SimpleBox es un modelo de balance de masa multimedios (Figura 3.11) parecido a un modelo tipo “Mackay” nivel III y IV, que consiste en compartimientos ambientales a escalas regional, continental y global. Este modelo contempla los diferentes usos del suelo, donde se estiman 3 tipos de comportamientos en el suelo en cada escala distinguiéndose entre suelos naturales, suelos agrícolas y suelos urbanos (Hollander y col., 2004).

Otra de las características de este modelo es que contempla 4 mecanismos de transporte: volatilización, lixiviación, transpiración y escurrimiento o flujo hacia aguas superficiales (Hollander y col., 2004).

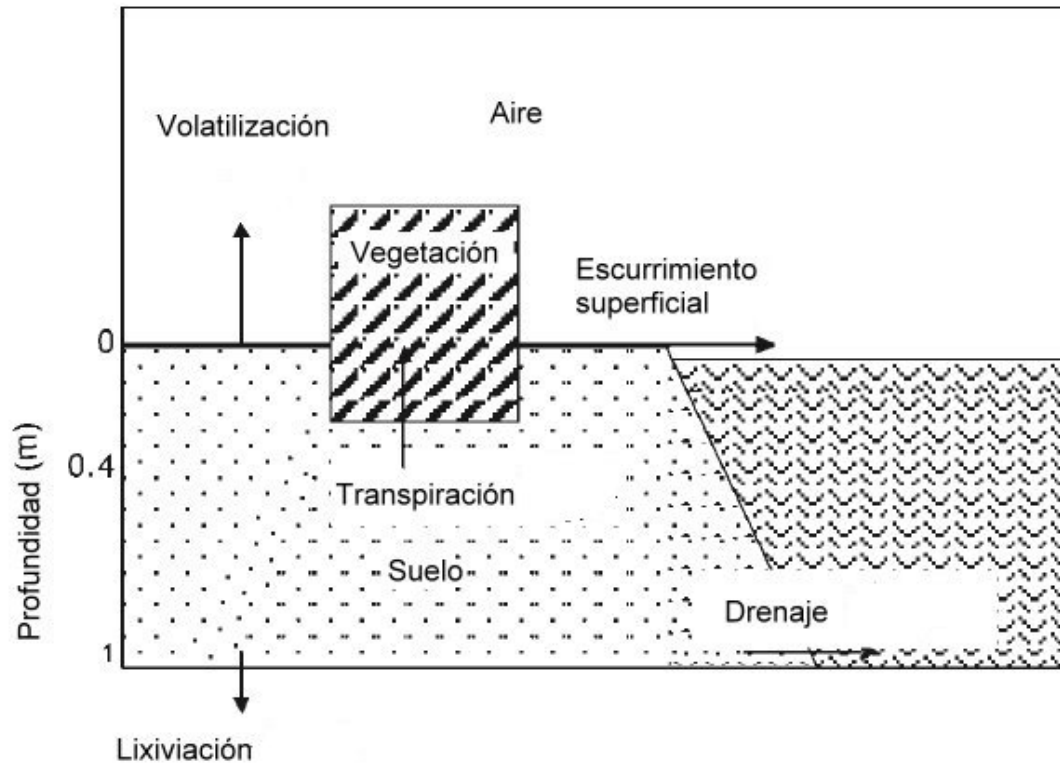


Figura 3.11. Diagrama general del Modelo SimpleBox

3.7.2. Modelo de fugacidad

Uno de los modelos más empleados para realizar el balance de masa en un sistema multimedia es el modelo de particiones basado en el concepto de fugacidad (Figura 3.12) que fue introducido por G. N. Lewis en 1901, como un criterio de equilibrio y es proporcional a la concentración (Webster y col., 2005).

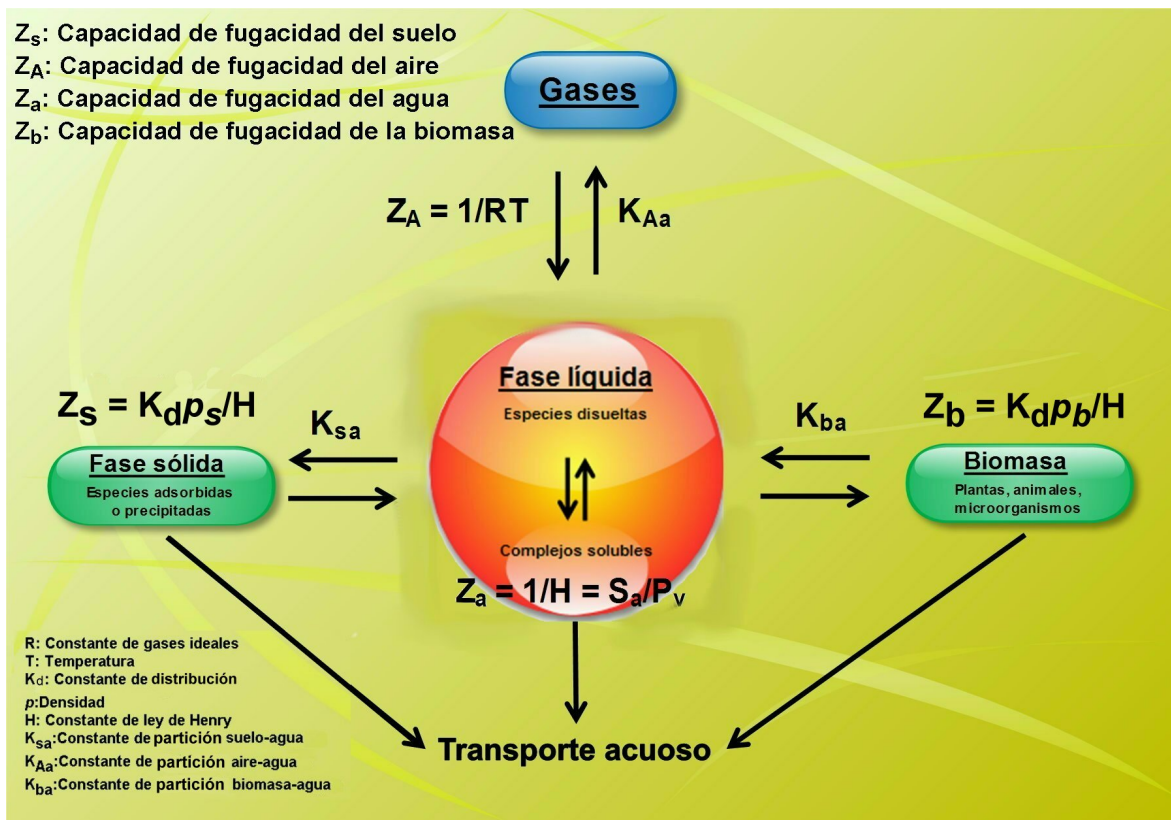


Figura 3.12. Representación de un sistema multimedios y su relación con el concepto de fugacidad y coeficientes de partición.

La fugacidad (f , Pa) es interpretada como el escape o tendencia a volatilizarse de una sustancia, tiene unidades de presión y puede ser vista como la presión parcial que ejerce una sustancia química cuando trata de migrar de una fase a otra (Mackay y col., 2001).

De esta manera, la relación entre fugacidad y la concentración (C , mol/m³) es dada por:

$$C = Zf \tag{1}$$

Donde Z es la capacidad de fugacidad (mol/m³ Pa).

3.7.2.1. Valores de Z

La capacidad de fugacidad (Z) expresa la capacidad de una fase medio ambiental para una sustancia química específica. Es decir, valores altos de Z indican una alta solubilidad de una sustancia en una fase.

Para establecer los valores de Z para cada sustancia en cada fase es necesario definir primero la fase gaseosa, es decir, el aire, utilizando la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad (2)$$

Donde P es la presión, o fugacidad (f) en nuestro caso, V es el volumen del aire, n es el número de moles del contaminante, R es la constante de los gases (8.314 Pa m³/mol K) y T es la temperatura (K). Si tenemos que

$$C = \frac{n}{V} \quad (3)$$

$$C = Zf \quad (4)$$

Podemos re-escribir la ecuación (2), como:

$$Z_A = \frac{1}{RT} \quad (5)$$

Sustituyendo a 25 °C tenemos:

$$Z_A = \frac{1}{(8.314)(298.15)} = 4.03 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \text{ Pa} , \text{ para cualquier sustancia en aire.}$$

3.7.2.2. Valores de Z para otros medios

Sabiendo que un coeficiente de partición (K , adimensional) es la relación de concentración de una sustancia entre dos medios que se encuentran en equilibrio, por ejemplo cuando el aire está en contacto con agua, al llegar al equilibrio, se crea una constante de partición K_{Aa} :

$$K_{Aa} = \frac{C_A}{C_a} = \frac{Z_A f_A}{Z_a f_a} \quad (6)$$

Y como la constante se obtiene cuando f_A y f_a se encuentran en equilibrio, $f_A = f_a$ tenemos:

$$K_{Aa} = \frac{Z_A}{Z_a} \quad (7)$$

O de forma general:

$$K_{ij} = \frac{Z_i}{Z_j} \quad (8)$$

Con base en lo anterior, los demás valores de Z se pueden obtener a partir de los coeficientes de partición de cada medio involucrado en el modelo. En la tabla 3.6 se muestra un resumen de la definición de los valores de Z .

Tabla 3.6. Relación entre los valores de Z y los coeficientes de partición.

Compartimiento	Definición de Z (mol/m ³ Pa)	
Aire	$\frac{1}{RT}$	R = 8.314 Pa•m ³ /mol•K. T = K.
Agua	$\frac{1}{H} \cdot \frac{S}{P_v}$	H = constante de Ley de Henry, Pa • m ³ /mol. S = solubilidad acuosa, mol/m ³ . P _v = presión de vapor, Pa.
Sorbente sólido	$\frac{K_d \rho}{H}$	K _d = coeficiente de distribución solido/agua, L/Kg. ρ = densidad del sólido, Kg/L.
Biota	$\frac{K_d \rho_b}{H}$	K _d = coeficiente de distribución biota/agua o factor de bioconcentración (BCF), L/Kg. ρ _b = densidad de la biota, Kg/L (generalmente se asume como 1).
Soluto puro	$\frac{1}{P_v \times v}$	v = volumen molar del soluto, m ³ /mol.

Los modelos de fugacidad definen la masa total de un contaminante en un sistema como el suelo (Pollard y col., 2008):

$$Tc = V_A C_A + V_a C_a + V_s C_s \quad (9)$$

Dónde:

V: Volumen de cada compartimento (m³).

C: Concentración del contaminante en cada compartimento (mol/m³).

A: aire.

α: agua.

s: suelo.

A partir de la ecuación (9) obtenemos:

$$Tc = V_A C_A + V_a C_a + V_s C_s = f(V_A Z_A) + f(V_a Z_a) + f(V_s Z_s) \quad (10)$$

Donde el valor f dependerá del nivel del modelo a desarrollar, en el caso de un modelo de nivel I, el valor de f quedaría de la siguiente forma:

$$Tc = f[(V_A Z_A) + (V_a Z_a) + (V_s Z_s)] \quad (11)$$

Debido a que $f_A = f_a = f_s$ ya que el modelo nivel I considera equilibrio entre las fases.

4. JUSTIFICACIÓN.

La infraestructura petrolera integrada por pozos, complejos procesadores de gas, refinamiento, petroquímica básica, centrales de abastecimiento, bombeo de crudo, red de ductos, presas para el confinamiento de desechos procedentes de la perforación y mantenimiento de los pozos, todo esto junto a las diferentes actividades industriales en el país, fenómenos naturales (incendios y emisiones volcánicas) e irresponsabilidad de algunos sectores provocan la pérdida de miles de hectáreas de suelos en el país debido a la contaminación del suelo por hidrocarburos y sus derivados (HPA, benceno, tolueno , entre otros), sin considerar las posibles afectaciones que podrían existir o que ya se encuentran en los mantos freáticos.

La presencia de hidrocarburos en suelo en altas concentraciones afecta sus propiedades físicas y químicas, lo que puede ocasionar la formación de agregados o terrones o rompimiento de estos, anaerobiosis debido al desplazamiento de aire y agua en los poros del suelo por parte del hidrocarburo, aumento de retención de agua superficial, aumento del carbono orgánico, disminución del pH, aumento de hierro, magnesio y otros minerales intercambiables, entre otras alteraciones al ecosistema (INE, 2003).

Es sabido que la aplicación de modelos de distribución medioambiental o modelos de particiones es una gran herramienta para predecir el destino, la disponibilidad y los posibles impactos ambientales que tendría o tiene una sustancia cuando entra al medio ambiente (Kawamoto y col., 2001).

Los modelos de destino, fugacidad o cualquier otro requieren información exacta sobre las propiedades químicas de la sustancia de estudio tales como presión de vapor, coeficientes de partición y reactividad en diferentes medios, los cuales podrían ir desde la atmósfera hasta el organismo humano. Sin embargo, la disponibilidad de estos datos es muy limitada, especialmente en sustancias y sustratos poco estudiados.

Por lo anteriormente expuesto se han desarrollado un gran número de tecnologías de tratamiento y remediación de suelos, una de estas técnicas es la remediación electroquímica o electrocinética, que consiste en la aplicación de un campo eléctrico través del suelo que permite la remoción de los compuestos de interés.

Con base a lo anterior y teniendo en cuenta que la necesidad de sistemas de modelación medio ambientales se encuentra en constante crecimiento debido al incremento del enfoque técnico, la complejidad relacionada a estudios de análisis de riesgo y a la toma de decisiones basadas en diagramas de causa y efecto para la aplicación de sistemas de restauración de suelos, se plantea la realización de un modelo de particiones donde se muestre el comportamiento y distribución de un contaminante dentro de los diferentes compartimentos que presenta un suelo (gaseoso, líquido y sólido) antes y después de la aplicación de un proceso electroquímico de remediación en condiciones básicas, debido a que estas condiciones favorecen la solubilidad y por tanto la movilidad de los compuestos orgánicos (Alba y col., 2010; Méndez y col., 2011).

5. HIPÓTESIS.

La construcción de un modelo de particiones de fenantreno en montmorillonita ayuda a verificar el balance de masa del contaminante, una vez que este ha sido removido de la matriz sólida después del proceso de electrorremediación en condiciones básicas a nivel laboratorio.

6. OBJETIVOS.

6.1. Objetivo general.

Construir un modelo de particiones considerando las diferentes fases de fenantreno en montmorillonita antes y después del proceso de electro – remediación en condiciones básicas.

6.2. Objetivos específicos

6.2.1. Determinar la concentración de fenantreno libre, adsorbido, absorbido, disuelto y en fase gaseosa en montmorillonita, para realizar el balance de masa del contaminante en el sistema en estudio.

6.2.2. Construir un modelo de particiones de fenantreno en montmorillonita antes y después de la electro-remediación, para determinar los cambios producidos en la distribución del contaminante en montmorillonita por el proceso de electrocinético.

7. MATERIALES Y MÉTODOS.

7.1. Montmorillonita.

La montmorillonita utilizada durante el desarrollo de este trabajo es una montmorillonita cálcica de origen natural y libre de materia orgánica proveniente del estado de Querétaro, la cual presento tamaños de partícula de 1 a 340 μm .

7.2. Isotermas de sorción del fenantreno sobre la montmorillonita (Anexo A1).

Para la obtención de las isotermas de sorción se utilizaron tubos de vidrio con tapa conteniendo 2 g de montmorillonita cálcica y 4 mL de solución de fenantreno (Aldrich, 98 %) a diferentes concentraciones (10 a 150 mg/L) en CH_2Cl_2 (Aldrich, 99.5%). Las isotermas se obtuvieron a 25, 35 y 45 °C controlando la temperatura mediante un baño de recirculación con termostato (Cole Parmer Polystat) durante 10 h. Posteriormente, a cada muestra se le extrajo el sobrenadante de los tubos y se leyó en un espectrofotómetro UV - Vis (Perkin Elmer Lambda XLS) a una longitud de onda de 295 nm que corresponde a la transición electrónica $\pi - \pi^*$ de los dobles enlaces de los anillos aromáticos del fenantreno (Denney, 1987; Taylor y col., 2006). Esta lectura se correlacionó con una curva de calibración de fenantreno previamente construida, con un R^2 de 0.9988. De esta manera, la montmorillonita contaminada se secó a temperatura ambiente y sin exponerla al sol para su posterior análisis de tamaño de partícula, potencial zeta y termogravimétrico.

7.3. Cinéticas de sorción de fenantreno sobre montmorillonita.

Las cinéticas de sorción se desarrollaron en las mismas condiciones en que se realizaron las isotermas de sorción antes expuestas, a 25, 35 y 45 °C. Para lo cual, el seguimiento de la cinética se realizó sacando una muestra cada hora durante 24 horas del baño de recirculación para cada una de las temperaturas evaluadas. Posteriormente, a cada muestra se le extrajo el sobrenadante de los tubos y se leyó en el espectrofotómetro UV – Vis a una

longitud de 295 nm para determinar la concentración de fenantreno en solución referida a la curva de calibración.

7.4. Análisis de distribución de tamaño de partícula

Para la realización del análisis de tamaño de partícula y determinar los efectos de la contaminación con fenantreno sobre la montmorillonita antes y después del proceso de electroremediación, se suspendieron 2 g de montmorillonita en agua destilada durante 30 min, y posteriormente se utilizó el equipo LSTM 13 320 (figura 7.1).



Figura 7.1. Equipo LSTM 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer de BeckmanCoulter.

7.5. Análisis de potencial zeta (ζ) (Anexo A2).

Se realizó la medición de ζ para determinar posibles cambios en carga superficial producidos por efecto del fenantreno sobre la montmorillonita, antes y después del proceso de electroremediación. Dicho procedimiento consistió en suspender 2 g de arcilla en agua destilada durante 24 h, y posteriormente se analizó en un equipo Zetasizer 3000 HSa (figura 7.2) de Malvern.

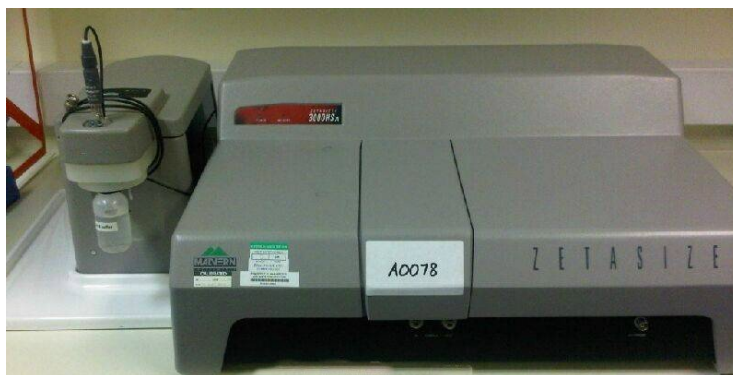


Figura 7.2. Equipo Zetasizer 3000 HSa de Malvern.

7.6. Análisis térmico (Anexo A3).

Con el fin de determinar la concentración de fenantreno, su distribución y las modificaciones que sufre la montmorillonita por acción del proceso de electroremediación se realizó un análisis termogravimétrico diferencial. Para dicho análisis se usó un equipo SDT Q600 V8.3 de TA Instruments (Figura 7.3), utilizando atmósfera de N₂ con un flujo de 60 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 800 °C y 5 mg de muestra.



Figura 7.3. Equipo de análisis termogravimétrico diferencial, Simultaneous DSC/TGA SDT Q600 V8.3 de TA Instruments.

7.7. Contaminación artificial de montmorillonita con fenantreno.

El procedimiento que se utilizó para realizar la contaminación artificial de la montmorillonita (Figura 7.4) consistió en utilizar 100 g de montmorillonita que se mezclaron con 100 mL de una solución de fenantreno con una concentración de 150 mg/L en CH_2Cl_2 en un matraz Erlenmeyer de 500 mL; el recipiente se selló con un tapón de hule que tenía en su parte central un filtro de carbón activado para la captura de gases (Orbo Supelco). De esta manera, el sistema se mantuvo a una temperatura de 25 °C en un baño isotérmico durante 10 h.

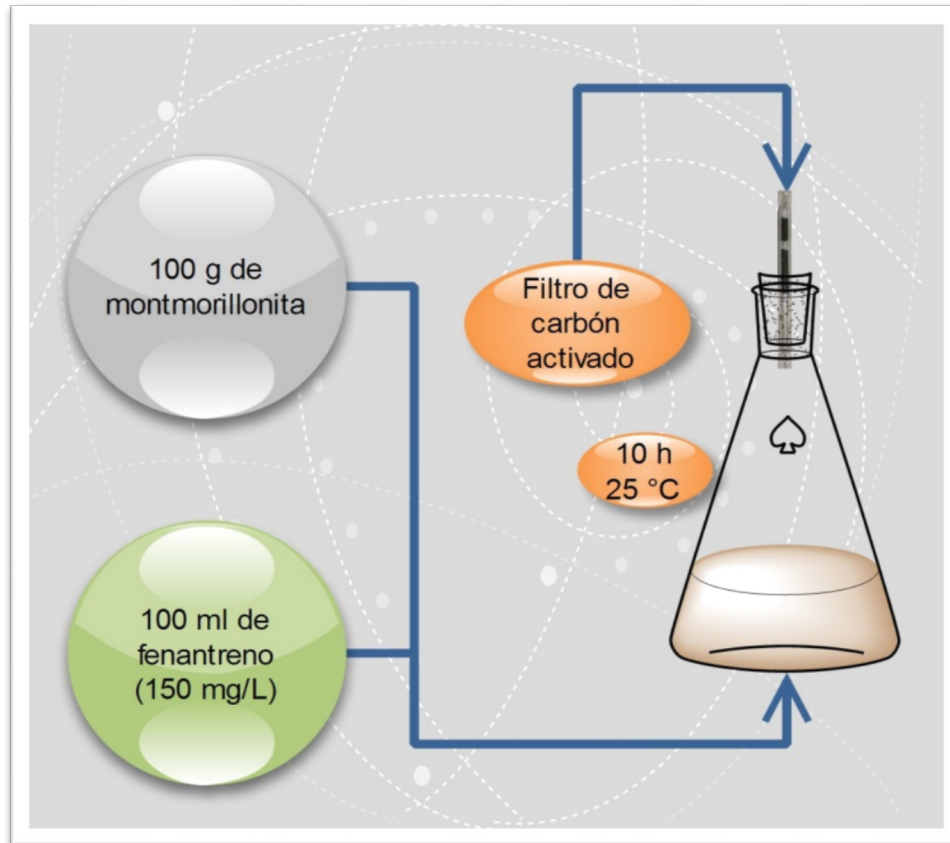


Figura 7.4. Diagrama del proceso de contaminación artificial de la montmorillonita con fenantreno.

Después de 10 h de reacción bajo las condiciones experimentales antes mencionadas se extrajo el líquido sobrenadante, el cual se analizó a 290 nm por espectrofotometría de UV-Vis para determinar la concentración de fenantreno en el equilibrio. Asimismo, el posible fenantreno en fase gaseosa se analizó en el filtro de carbón activado mediante cromatografía de gases después de una extracción sólido - líquido. Lo anterior se realizó como parte del procedimiento para la construcción del modelo de particiones antes del proceso de electrocinético.

7.8. Tratamiento electroquímico de la montmorillonita contaminada con fenantreno.

Para el tratamiento electrocinético se utilizó una celda rectangular de acrílico (2 x 14.2 x 4 cm) como se muestra en la Figura 7.5, la cual contenía una muestra de 30 g de arcilla contaminada con fenantreno; como electrodos se utilizaron una placa rectangular perforada (5.3 x 2.5 cm) de IrO₂-Ta₂O₅ | Ti y una placa perforada de Ti, como ánodo y cátodo respectivamente. Los electrodos tenían una separación entre ellos de 6 cm, los cuales estaban directamente en contacto con el suelo, y de un lado y del otro se encontraban sus compartimentos correspondientes de la solución anódica y catódica. La densidad de corriente aplicada fue de $2.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ durante 4 h, para lo cual se emplearon 80 mL de NaOH 0.1M como electrolito soporte con base en la literatura (Castellanos, 2010; Jeon y col., 2010; Méndez y col., 2011) para tener eficiencias de remoción del 81.85 % (Alba, 2011).

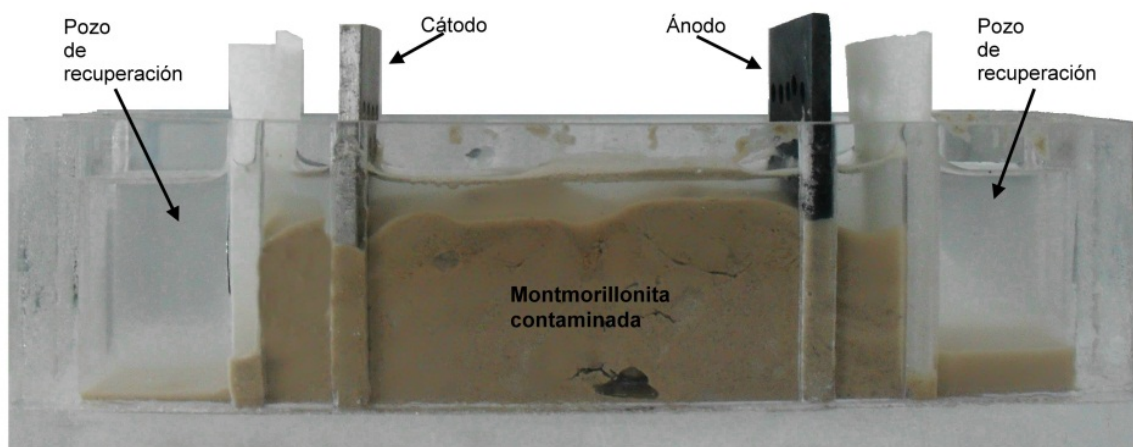


Figura 7.5. Celda de tratamiento electrocinético.

La celda (Figura 7.5) se colocó en un contenedor cerrado de acrílico (Figura 7.6) para controlar la temperatura del sistema mediante un recirculador de agua, así como el cartucho de carbón activo para verificar el contenido químico de la fase gaseosa durante el proceso de electrólisis. Además, durante la electroremediación se estuvo monitoreando el potencial de celda, así como el pH y conductividad del electrolito soporte antes y después del tratamiento electroquímico con el equipo Hanna pH 20 y YSI -3200 respectivamente.

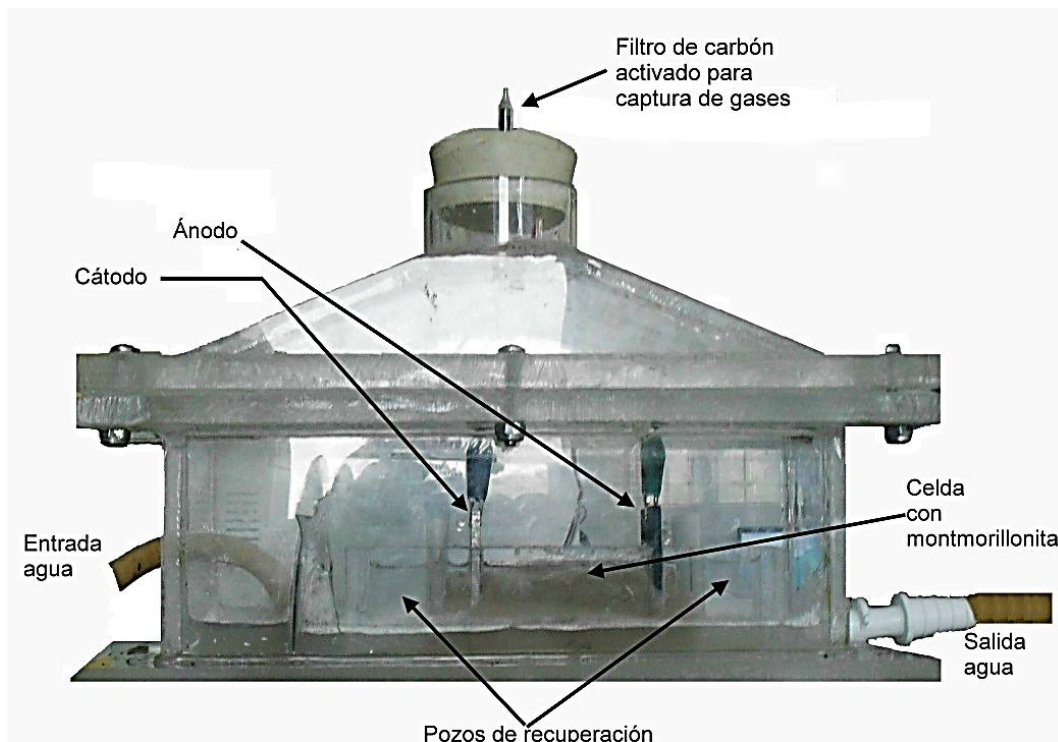


Figura 7.6. Dispositivo de tratamiento electrocinético con sistema de recirculación de agua a temperatura constante.

7.9. Extracción Soxhlet.

Para la cuantificación de fenantreno en el medio sólido se requirió realizar una extracción sólido - líquido, el método más común para realizar esta operación es la extracción Soxhlet. Este método se basa en la adsorción de grasas, aceites y otros compuestos orgánicos solubles en hexano en tierra de diatomeas, los cuales son extraídos en un equipo Soxhlet (Figura 7.7) empleando hexano como disolvente. Una vez terminada la extracción se evapora el hexano y se pesa el residuo que ha quedado en el recipiente; siendo este valor el contenido de grasas y aceites (NMX-AA-005-SCFI-2000). Este residuo se re-disuelve en diclorometano y puede ser llevado a cromatografía de gases acoplado a masas para determinar la concentración de fenantreno presente en montmorillonita.

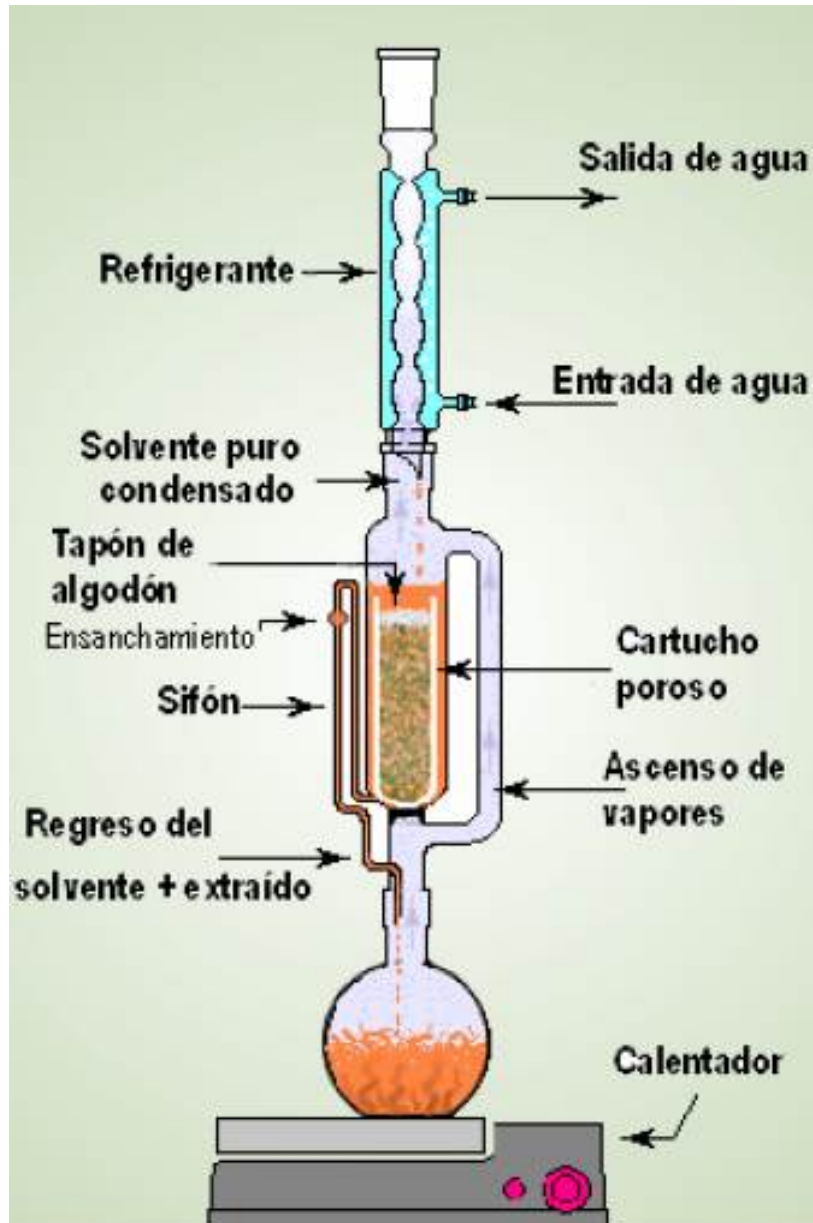


Figura 7.7. Diagrama de un equipo de extracción Soxhlet.

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

8.1. Isotermas de sorción.

La Figura 8.1 muestra las isotermas de sorción obtenidas a las diferentes temperaturas trabajadas con el sistema en equilibrio, en estas se observaron dos comportamientos lineales, el primero a bajas concentraciones de fenantreno (10 a 40 mg/L) y el segundo a concentraciones superiores a 50 mg/L de fenantreno.

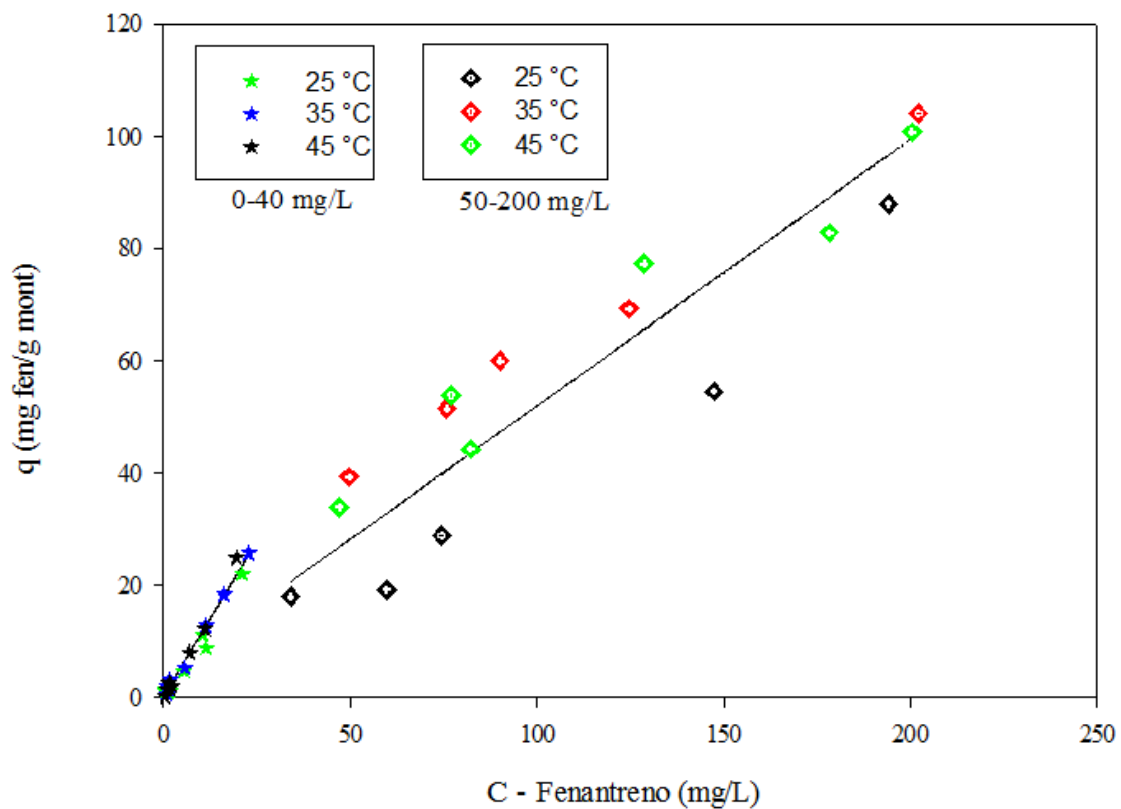


Figura 8.1. Isotermas de sorción obtenidas a diferentes temperaturas de trabajo (25, 35 y 45 °C) y a dos rangos de concentraciones (0-40 y 50-200 mg/L).

A partir de estos resultados se obtuvieron los valores de la constante de sorción (K_d , Tabla 8.1) por el ajuste a una isoterma lineal de Freundlich, la cual es típica para suelos con bajas concentraciones de compuestos orgánicos, es decir de medios diluidos y que son reportados en literatura (Hundal y col., 2001; Kangtaek y col., 2003; Mihelcic, 2008). El incremento

del valor de K_d es directamente proporcional al incremento de la temperatura a bajas concentraciones (10 – 40 mg / L), e inversamente proporcional en concentraciones altas (50 – 150 mg / L) considerando que dichas isothermas se basan en la siguiente ecuación (Ma y col., 2006; Mihelcic, 2008; Reddy y col., 2009):

$$q = K \cdot C \quad (12)$$

Dónde:

q: masa adsorbida en mg/g.

C: Concentración de fenantreno en equilibrio en mg/L.

Tabla 8.1. Valores de K_d para montmorillonita - fenantreno a las diferentes temperaturas de trabajo.

	(10 – 40 mg / L)				(50 – 150 mg / L)		
	25 °C	35 °C	45 °C		25 °C	35 °C	45 °C
K_d (L/g)	0.996	1.09	1.23	K_d (L/g)	0.481	0.415	0.407
R^2	0.976	0.994	0.99	R^2	0.975	0.994	0.942

Con respecto al comportamiento observado a bajas concentraciones ($[Fenantreno] < 40$ mg/L) se debe a la rápida sorción del fenantreno en los micro y nanoporos de la montmorillonita, lo que se ve reflejado en los valores de la K_d mayores a 0.9 L/g, pero al aumentar la concentración de fenantreno ($[Fenantreno] > 40$ mg / L) este tiende a formar agregados moleculares debido a las interacciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre los anillos aromáticos de las moléculas del contaminante orgánico, comportamiento que decrementa los valores de K_d ($K_d < 0.5$ L / g) como lo reportado por Blanc y col.(2006).

8.2. Cinéticas de sorción.

A partir de las cinéticas de sorción obtenidas (Figura 8.2 –A, cinéticas normalizadas) se muestra que el comportamiento a 25 y 35 °C es similar. En cambio a 45 °C el comportamiento cambia, lo cual puede deberse a que a dicha temperatura excede el punto de ebullición del disolvente (CH_2Cl_2 , 39.6 °C) lo que provoca que la sorción sea muy baja por el menor tiempo de residencia entre el fenantreno y montmorillonita.

Por otro lado, el comportamiento asintótico de los datos a cada una de las tres temperaturas evaluadas (Figura 8.2 – B) de acuerdo a la literatura (Guangzhi y col., 2009; Ma y col., 2006), se le atribuye un orden de reacción de 1, lo cual significa que la velocidad de sorción disminuye con la cantidad de sustancia que queda por sorberse y, por lo tanto, el número de moléculas que se sorben por unidad de tiempo disminuye de forma exponencial sobre todo a 25 y 35 °C de manera similar.

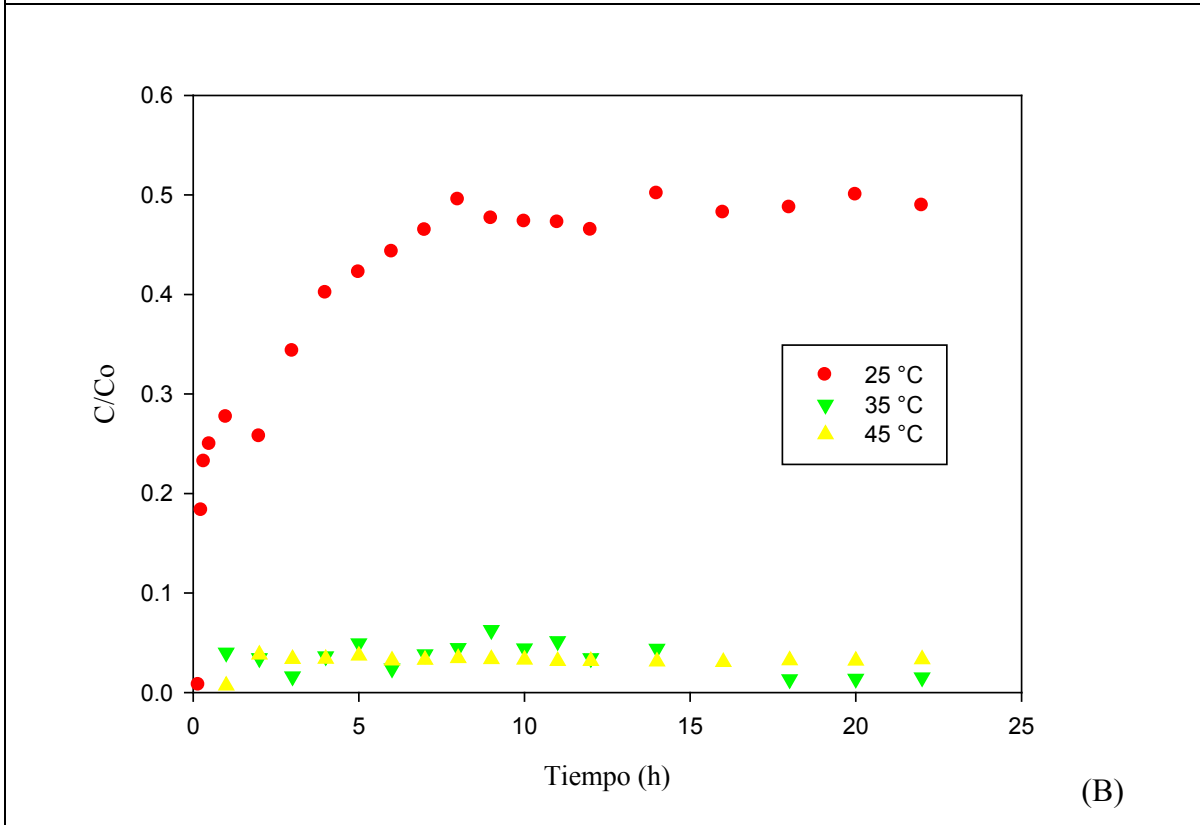
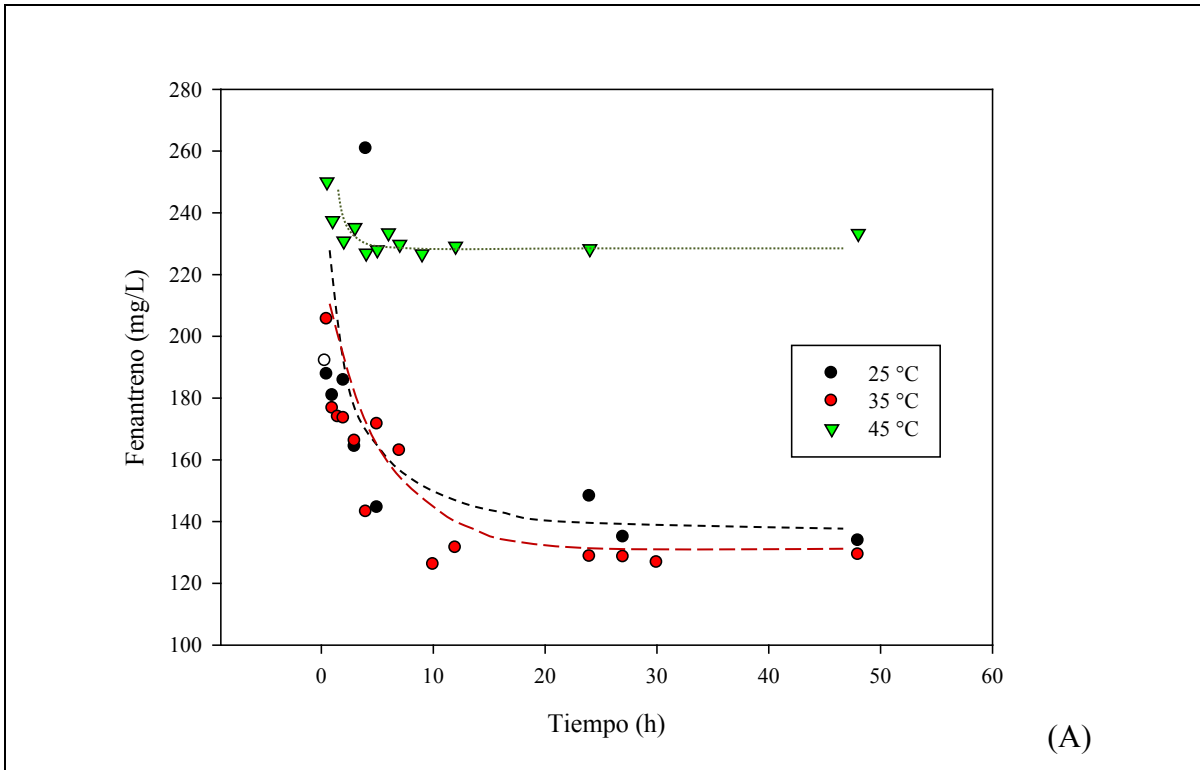
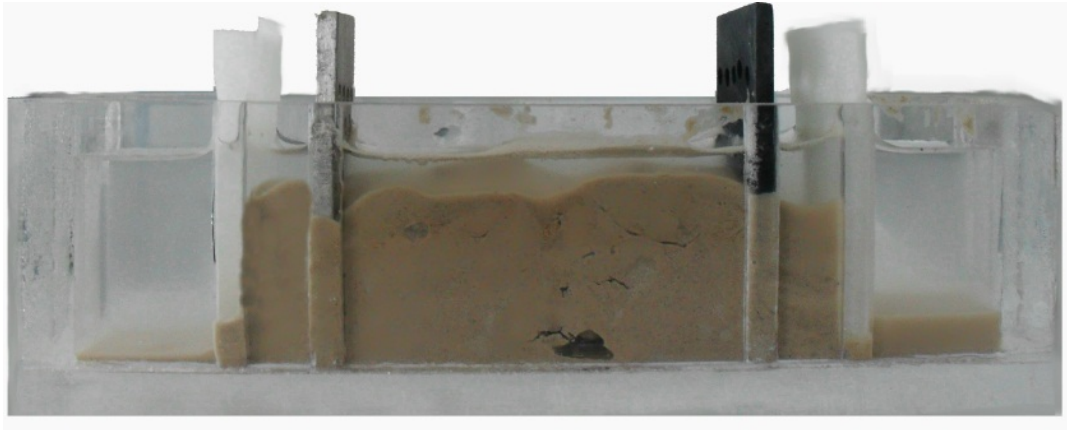


Figura 8.2. Cinéticas de concentración(A) y de sorción normalizadas (B) obtenidas a diferentes temperaturas de trabajo: 25, 35 y 45°C.

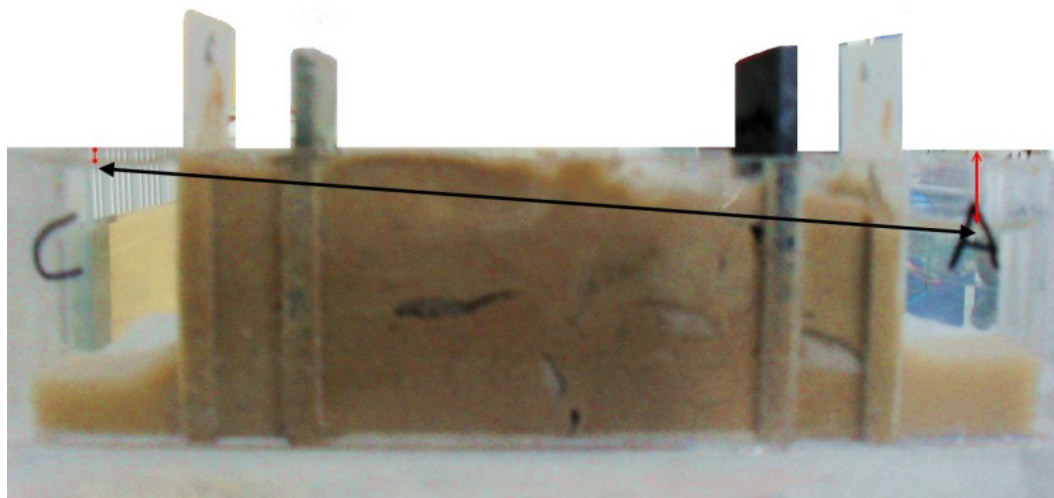
8.3. Tratamiento electrocinético.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las isothermas y cinéticas de sorción entre fenantreno y montmorillonita, se decidió trabajar con 150 mg/L del contaminante en un sistema controlado térmicamente a 25 °C por un tiempo de electrólisis de 4 h en NaOH 0.1 M, con el fin de tener la mayor sorción del contaminante sobre la bentonita en estudio para hacer el modelo de particiones antes y después del proceso electrocinético.

De esta manera, al realizar el proceso de electrorremediación de la montmorillonita contaminada artificialmente con fenantreno se determinó que se tenía un flujo electroosmótico de 0.02 mL/min, proceso durante el cual se tuvo un desplazamiento del NaOH 0.1 M de ánodo hacia cátodo (5 mL, Figura 8.3) con un potencial de celda constante de 6.9 V y un pH de 13 después de los 15 min de reacción.



(A)



(B)

Figura 8.3. Celda de trabajo antes (A) y después (B) del proceso electrocinética, en donde se indica el desplazamiento que sufrió la montmorillonita después de aplicar el campo eléctrico, el cual fue de ánodo a cátodo.

8.4. Distribución del tamaño de partícula.

Se realizaron tres series de análisis de tamaño de partícula antes del proceso de electroremediación, la primera serie consistía en analizar la distribución del tamaño de partícula conforme se incrementaba la concentración de fenantreno en el sistema, para lo cual se utilizaron las muestras obtenidas de las isotermas de sorción, la segunda de las muestras obtenidas de las cinéticas de sorción y la tercera del proceso de contaminación artificial de la montmorillonita que se utilizaría para el proceso electrocinético.

El resultado de los análisis de la distribución de tamaño de partícula de la primera serie (Figura 8.4 – A), mostraron una variación en la distribución del tamaño alrededor de 161 μm al aumentar la concentración de fenantreno (10 a 60 mg/L) con respecto a la montmorillonita limpia (Figura 8.5), pero al continuar el incremento en la concentración (80 a 150 mg/L) el volumen de partículas con tamaños cerca de 161 μm disminuye, pero aumenta entre 10 a 70 μm (Figura 8.6).

El comportamiento anterior podría indicar que las partículas de montmorillonita al estar en contacto con fenantreno tienden a adsórbelo y por acumulación de las moléculas de este se genera “fenantreno capilar” (Hundal y col., 2001) lo que provoca que las partículas se aglomeren entre ellas, y de esta forma originar agregados de partículas (Figura 8.4 - B). Este comportamiento ve reflejado como un aumento en el diámetro de las partículas y por lo tanto en la distribución, pero al existir una saturación en el medio de fenantreno, estas tienden a disgregarse (Figura 8.4 – C), modificar algunas propiedades mecánicas, morfológicas y de textura en el suelo.

Esta teoría sobre la adsorción de fenantreno ha sido reportada por Hundal y col. (2001) e indica que la naturaleza lineal de las isothermas para la sorción de fenantreno en esmectitas totalmente hidratadas corresponde a un modelo de condensación capilar de las moléculas de fenantreno sobre microporos y nanoporos de la arcilla (Figura 8.7), mismo comportamiento que siguió el fenantreno sobre la montmorillonita durante este trabajo de investigación.

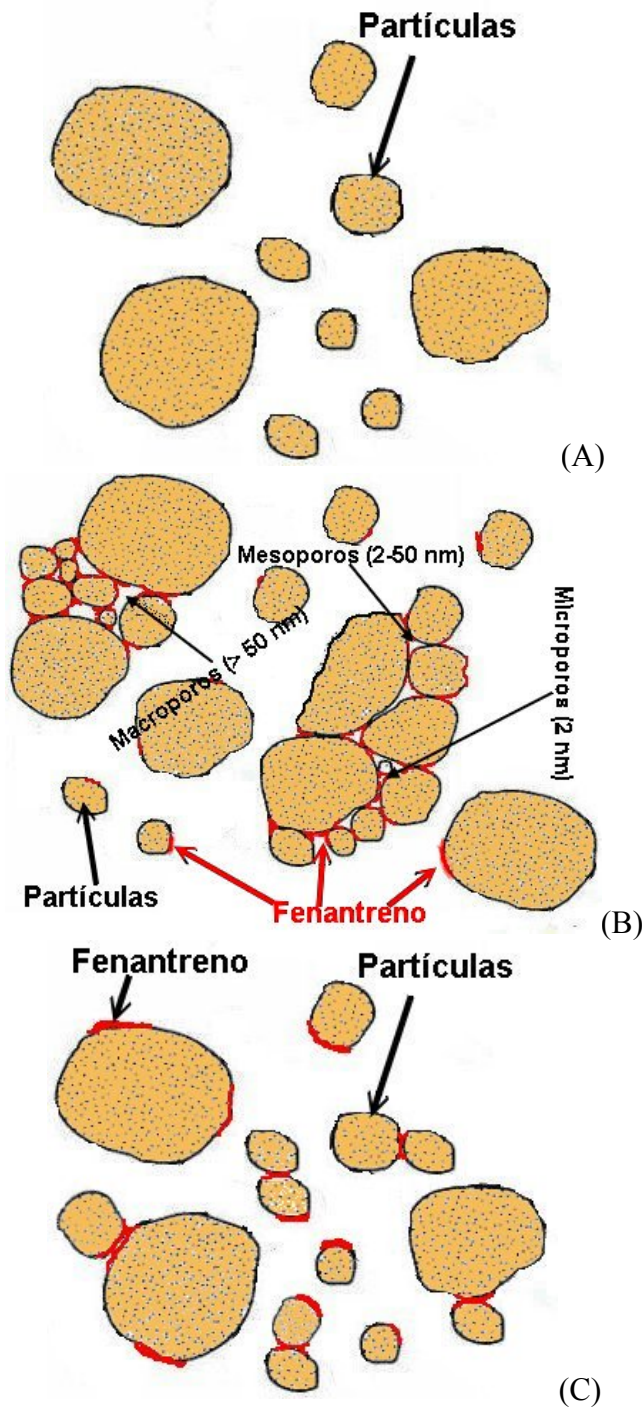


Figura 8.4. Comportamiento de las partículas en presencia de fenantreno: (A) montmorillonita libre de fenantreno; (B) conglomeración de partículas debido a la presencia de fenantreno (hasta 50 mg/L); (C) disgregación de las partículas debido a la saturación de fenantreno en el medio (> a 50 mg/L).

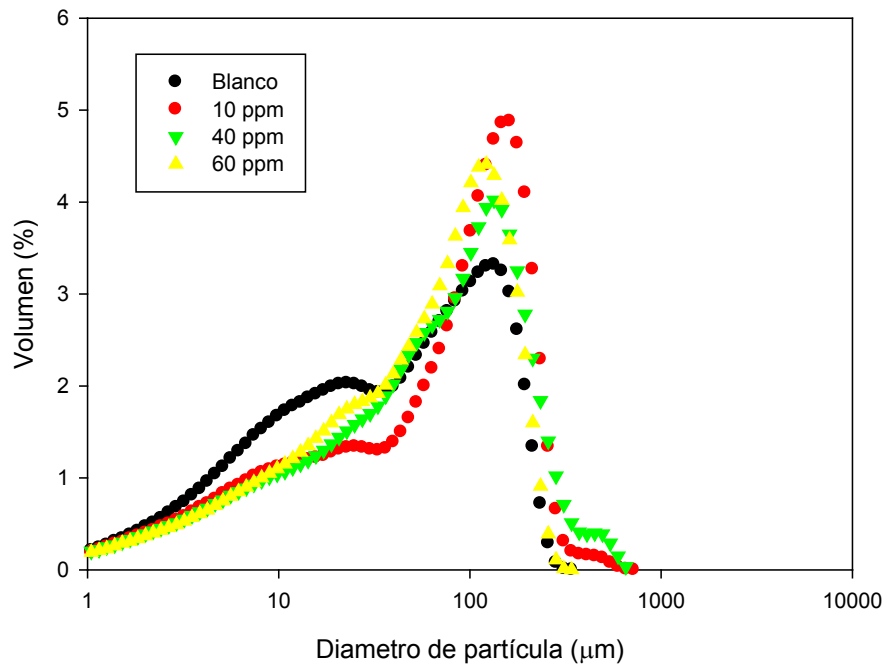


Figura 8.5. Distribución de tamaño de partícula de montmorillonita contaminada con fenantreno a bajas concentraciones.

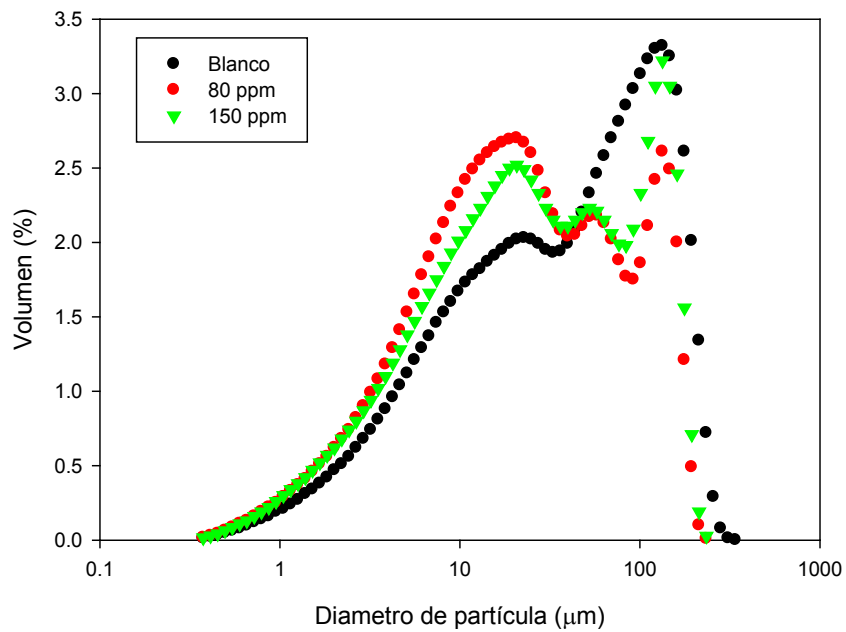


Figura 8.6. Distribución de tamaño de partícula de montmorillonita contaminada con fenantreno a altas concentraciones.

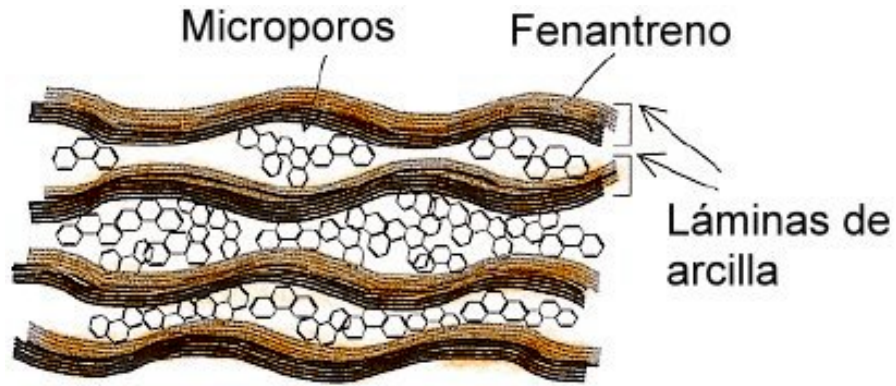


Figura 8.7. Representación de la sorción de fenantreno entre láminas de arcilla (Hundal y col., 2001).

La segunda serie de análisis de tamaño de partícula realizados a las muestras provenientes de las cinéticas de sorción (figura 8.8) muestran un comportamiento muy similar al de las isotermas, es decir, se observa aglomeración de partículas en presencia de fenantreno desplazando la distribución de las partículas hacia 110 μm .

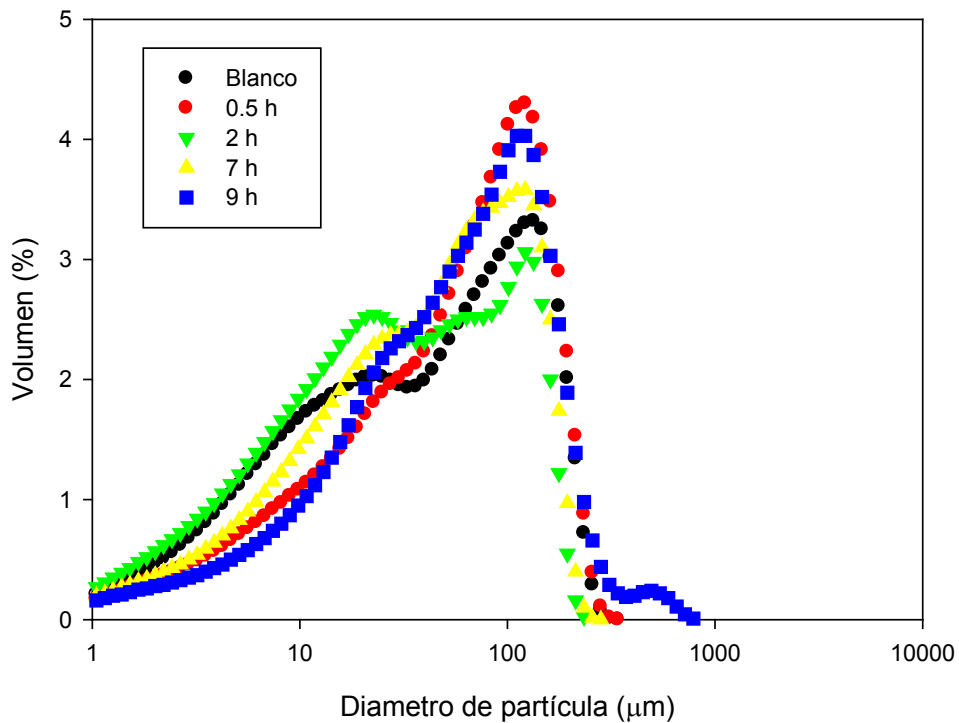


Figura 8.8. Distribución de tamaño de partícula de la cinética de sorción.

Por otra parte, se realizaron dos experimentos de contaminación artificial de montmorillonita que mediante el análisis de tamaño de partícula (Figura 8.9) se pueden diferenciar las variaciones en la distribución de los agregados. En cuanto al experimento denominado MC1 y MC2 (Montmorillonita Contaminada 1 y 2) podemos ver como la distribución se desplaza alrededor de 150 a 160 μm y disminuye entre 7 a 60 μm , comportamiento similar al encontrado en las isotermas de sorción producto de la condensación capilar del fenantreno sobre los micro y nanoporos entre las partículas de la montmorillonita.

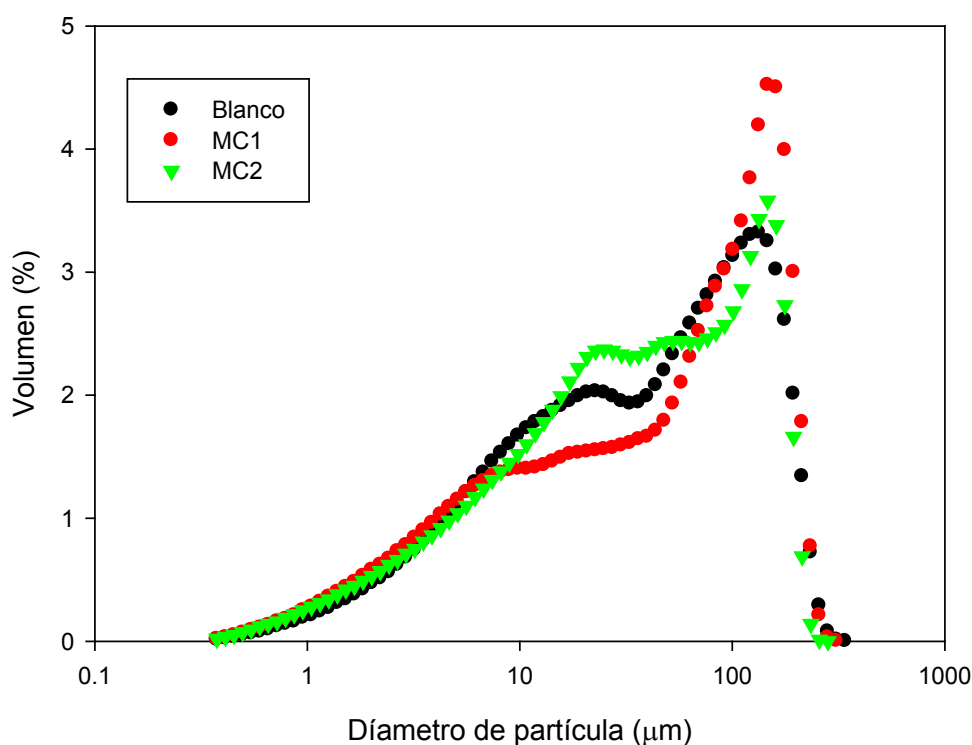


Figura 8.9. Distribución de tamaño de partícula del proceso de contaminación artificial de la montmorillonita.

Una vez que se llevó a cabo el proceso electrocinético, el suelo MC1 tratado se dividió en dos partes, el lado anódico (MC – EA1) y lado catódico (MC – EC1), cada uno de estos se analizaron para distribución de tamaño de partícula y los resultados se muestran en la figura 8.10.

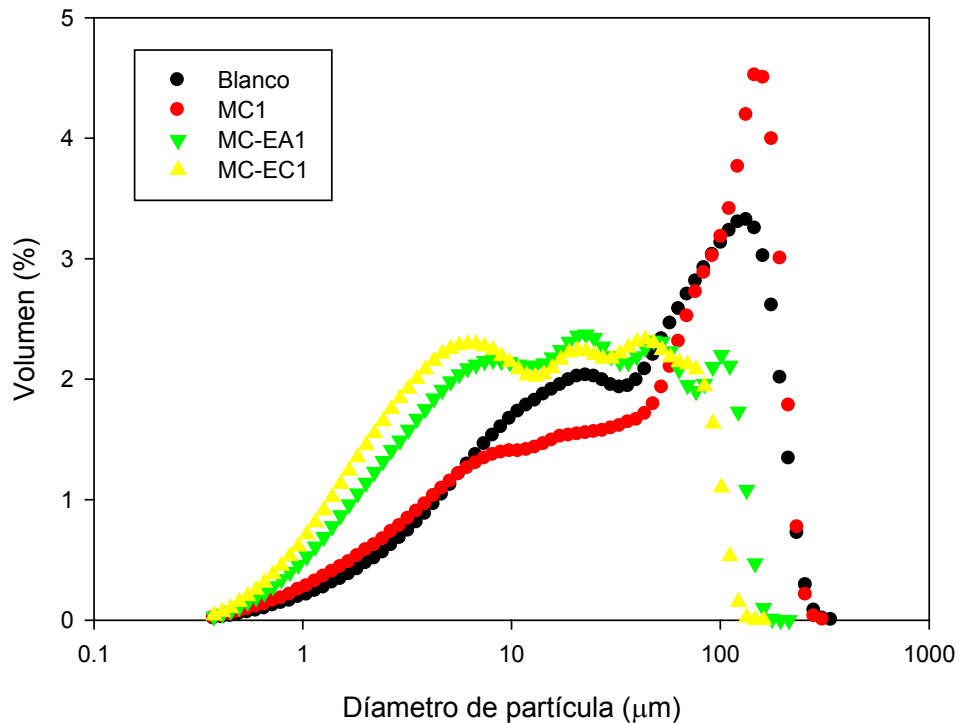


Figura 8.10. Distribución de tamaño de partícula después del proceso de electrocinético de MC1.

Los resultados del análisis de partícula para la muestra MC1 después del proceso electrocinético mostraron un comportamiento muy similar en ambas muestras, lado catódico (MC-EC1) y lado anódico (MC-EA1).

Es así como al comparar el tamaño de partícula antes y después de la electrorremediación se observó que la distribución en el tamaño no es la misma, pues antes del proceso se pueden observar dos zonas con mayor porcentaje de partículas, el primero alrededor de 70 µm de diámetro y la segunda cerca de 110 µm. En cambio, después del proceso electrocinético no existen zonas con porcentajes predominantes de tamaño de partículas, lo que puede verse como una distribución uniforme de tamaños que van desde 5 µm hasta 110 µm. Lo anterior puede deberse a mecanismos propios del proceso electrocinético, dentro de los que se encuentran, la migración electroosmótica del fluido de los poros, electromigración de iones, partículas cargadas y coloides; electrólisis de del agua de los

poros en los electrodos y su subsecuente migración de iones H^+ e $-OH$ dentro de la arcilla, lo que resulta en un cambio temporal de pH en la arcilla; generación de gases en los electrodos; cambios en el potencial ζ ; cambio de fase de los contaminantes, así como interacciones suelo-contaminante desde dentro y sobre la superficie de las partículas (Reddy y col.2009).

8.5. Potencial Zeta (ζ).

Para encontrar las posibles interacciones entre la interfaz suelo – contaminante que pudiesen afectar el tratamiento electrocinético o las propiedades mismas del suelo se decidió analizar el medio mediante ζ , por lo cual se realizaron dos series de determinaciones, la primera variando las concentraciones de fenantreno (Isotermas de sorción) y la segunda variando el tiempo a una concentración fija de fenantreno (cinéticas de sorción).

Los resultados del análisis de ζ realizados a las muestras obtenidas de las isotermas de sorción muestran que la concentración de fenantreno expuesta a la montmorillonita no afecta dicho parámetro (Tabla 8.2), ya que en promedio la montmorillonita obtuvo un valor de ζ de -20.55 mV con un pH promedio de 9.20. Este valor nos indica que la concentración de fenantreno no afecta o contribuye significativamente a modificar el pH del medio y por lo tanto ζ , es decir, que la montmorillonita no se ve afectada por la presencia de fenantreno a nivel de su doble capa eléctrica y esto es causado por la ausencia de fuerzas electrostáticas, atómicas o moleculares entre el fenantreno y la montmorillonita.

Tabla 8.2. Valores de pH y ζ de montmorillonita contaminada con fenantreno a diferentes concentraciones, así como su correspondiente desviación estándar de las mediciones efectuadas.

Fenantreno (mg/L)	pH	ζ(mV)	Desv. Est.
0	9.1	-19.2	0.2
10	9.19	-20.8	0.2
40	9.23	-21.5	0.3
60	9.18	-20.5	0.5
80	9.28	-21.6	0.5
150	9.2	-19.7	0.2
PROMEDIO	9.2	-20.55	0.32

En cuanto a los resultados obtenidos de los análisis a las muestras de las cinéticas de sorción (Tabla 8.3) se observó una tendencia similar a la encontrada en las isotermas de sorción (Tabla 8.2), es decir, que no existe un cambio significativo en los valores del ζ al ir aumentando el tiempo de contacto entre la montmorillonita y el fenantreno.

Tabla 8.3. Valores de pH y ζ de montmorillonita contaminada con fenantreno a diferentes tiempos de contacto, así como su correspondiente desviación estándar de las mediciones efectuadas.

Muestra	pH	ζ(mV)	Des. Est.
Blanco	9.1	-19.2	0.2
0.5 h	9.05	-17.2	0.1
2 h	9.2	-21.5	0.5
7 h	9.37	-22.4	0.2
10 h	8.93	-18.3	0.4
PROMEDIO	9.13	-19.72	0.28

Para verificar los cambios producidos en la interface fenantreno – montmorillonita por efecto del proceso electrocinético se analizó el ζ de las muestras antes del proceso (MC1) y después del proceso, dividiendo estas últimas en lado anódico y catódico (MC-EA y MC-EC respectivamente).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.4, donde se pueden observar diferencias significativas si comparamos el lado anódico contra el lado catódico. Para la prueba MC1 con un valor inicial de -17.2 mV a -17.5 mV después del proceso electrocinético para el lado anódico, y -25.4 mV para el lado catódico como consecuencia del mismo fenómeno descrito anteriormente. Las pruebas posteriores presentan valores similares, lo que indica una buena reproducibilidad de la prueba.

Estos cambios se producen principalmente por el movimiento de iones interlaminares que generan sustituciones isomorfas superficiales en la arcilla, así como por rompimientos de enlaces presentes en el suelo y finalmente por la formación de gradientes o frentes ácidos en el ánodo y básicos en el cátodo, producto de la hidrólisis del agua generada por el proceso electrocinético y por acción del electrolito utilizado (Yeung y col. 1997; Kaya y col., 2005).

Tabla 8.4. Valores de ζ de la montmorillonita contaminada con fenantreno después del proceso electrocinético, así como sus correspondientes desviaciones estándar de las mediciones efectuadas.

Muestra	ζ (mV)	Desv. Est.
Blanco	-19.2	0.2
MC1	-17.2	0.3
MC-EA1	-17.5	0.2
MC-EC1	-25.4	0.5

Lo anterior se vió reflejado durante la medición de la conductividad del sistema antes (16.03 mS/cm) y después del proceso electrocinético (10.95 mS/cm del lado anódico y 18.81 mS/cm del lado catódico). Resultados que indican la migración de iones presentes en las capas interlaminares de la arcilla desde el ánodo hacia el cátodo, como consecuencia de la naturaleza de la carga de los iones presentes en la montmorillonita (Ca^{2+} , Mg^{2+} entre otros) por acción del proceso electrocinético.

8.6. Análisis termogravimétrico diferencial.

En la figura 8.12 correspondiente a montmorillonita limpia se pueden observar tres variaciones de peso con respecto al peso original de la muestra que fue de 5.090 mg. La primera alrededor de 54 °C y que termina alrededor de 150 °C con una pérdida de peso de 5.78 % que correspondió a la pérdida de agua intersticial de la montmorillonita (Halim y col., 2010) y equivale 0.294 mg. La segunda variación alrededor de 300 °C fue del 0.71 % de pérdida de peso (0.0364 mg), que de acuerdo con lo reportado en la literatura (Halim y col., 2010) corresponde a la pérdida de agua de los espacios interlaminares de la montmorillonita (Figura 8.11). Finalmente una variación entre 556 a 724 °C con un 7.017 % de pérdida de peso que correspondió a 0.357 mg relacionada con la deshidroxilación del material, de acuerdo con Halim y col., 2010.

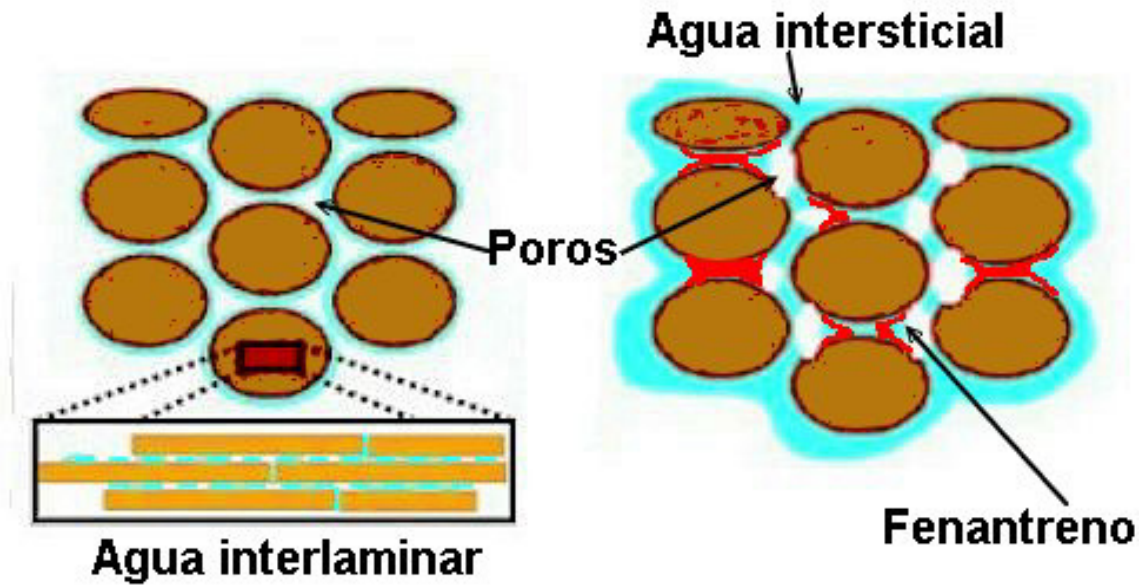
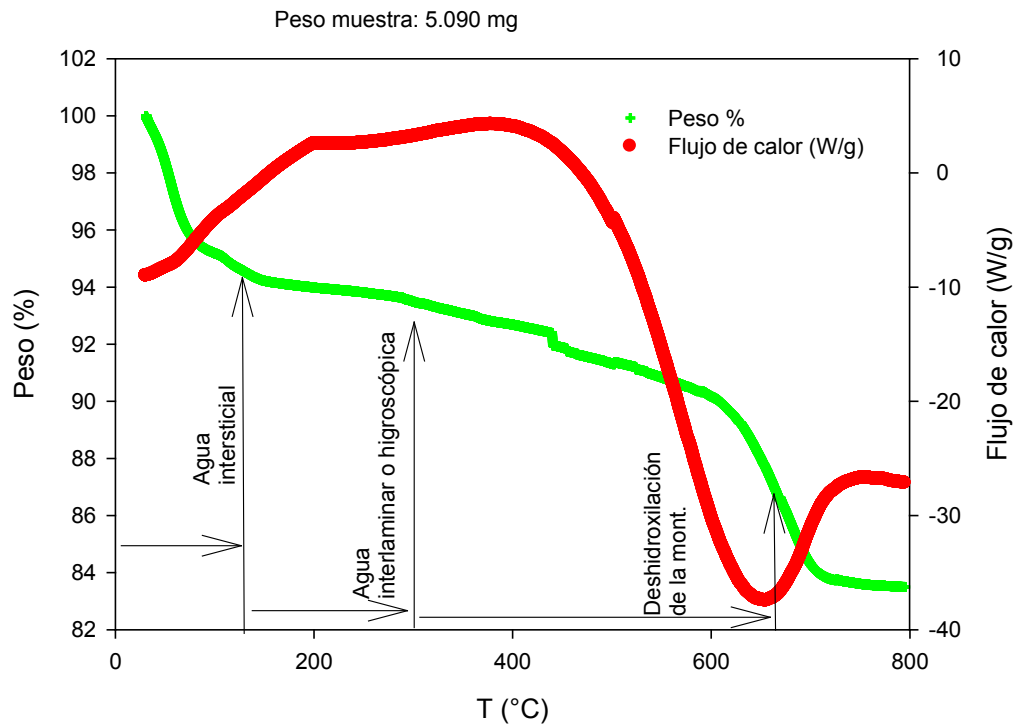
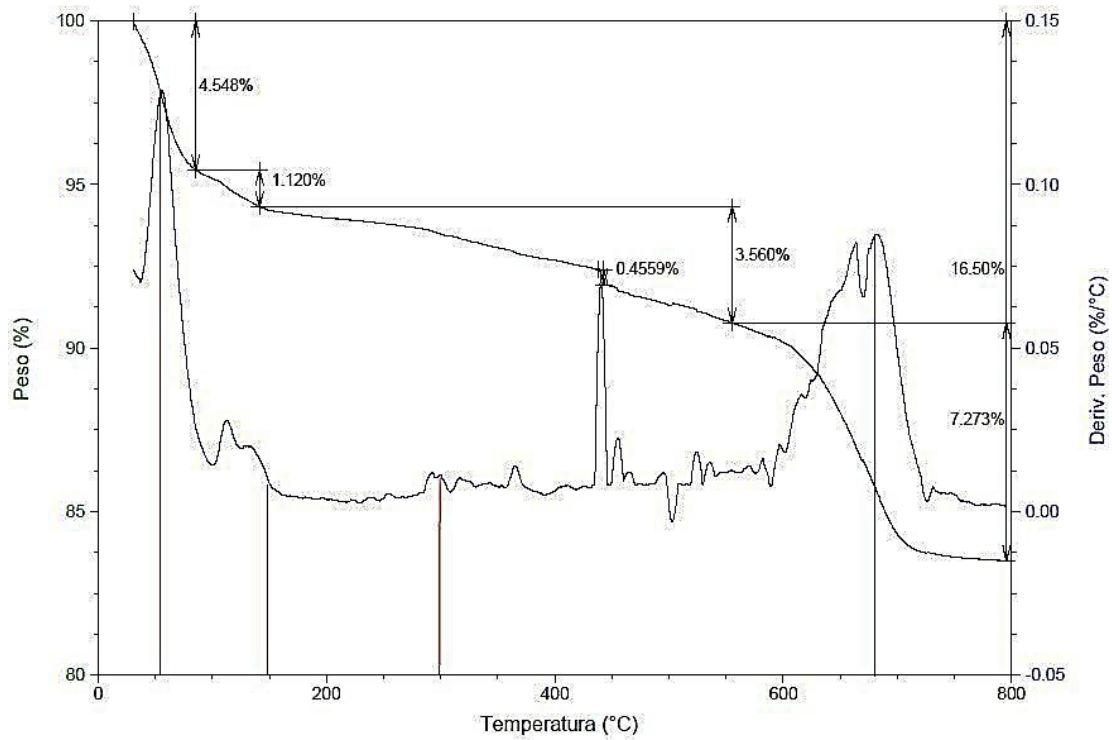


Figura 8.11. Tipos de agua presentes en la montmorillonita y forma en que se encuentra el fenantreno presente.

Cabe mencionar que al comparar dicho resultado con la bibliografía (Vargas y col., 2008), este no difiere demasiado, pues se reportan las tres pérdidas en 81 °C, 329 °C y 721 °C con porcentajes de 6.67, 0.24 y 2.44% respectivamente, lo cual indica que las señales obtenidas corresponden a las reportadas en literatura y que los resultados obtenidos son reproducibles.



(A)



(B)

Figura 8.12. Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita limpia.

En cuanto a el análisis de la montmorillonita contaminada (Figura 8.13) se encuentran cuatro reacciones endotérmicas, la primera en un rango de 54.16 °C a 150.6 °C con 7.72 % de pérdida de peso, la cual correspondería a el agua intersticial equivalente a una perdida en peso de 0.390 mg, la segunda alrededor de los 300 °C con una variación de 1.110 % en peso y correspondiente al agua interlaminar (Figura 8.11). La tercera variación tomada en cuenta en base a bibliografía (Kestens y col., 2010) alrededor de 369 °C que correspondería al fenantreno adsorbido en la arcilla de 0.211 %, y finalmente entre 612 y 719 °C con una variación del 6.170 % producto de la deshidroxilación del material.

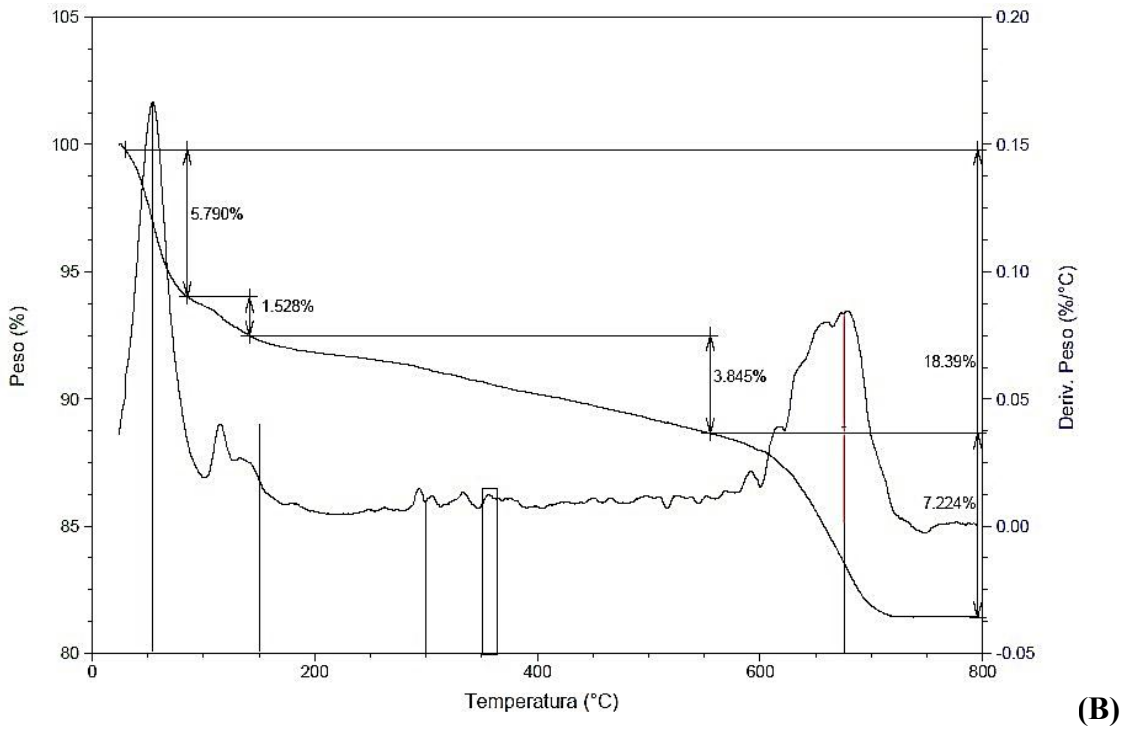
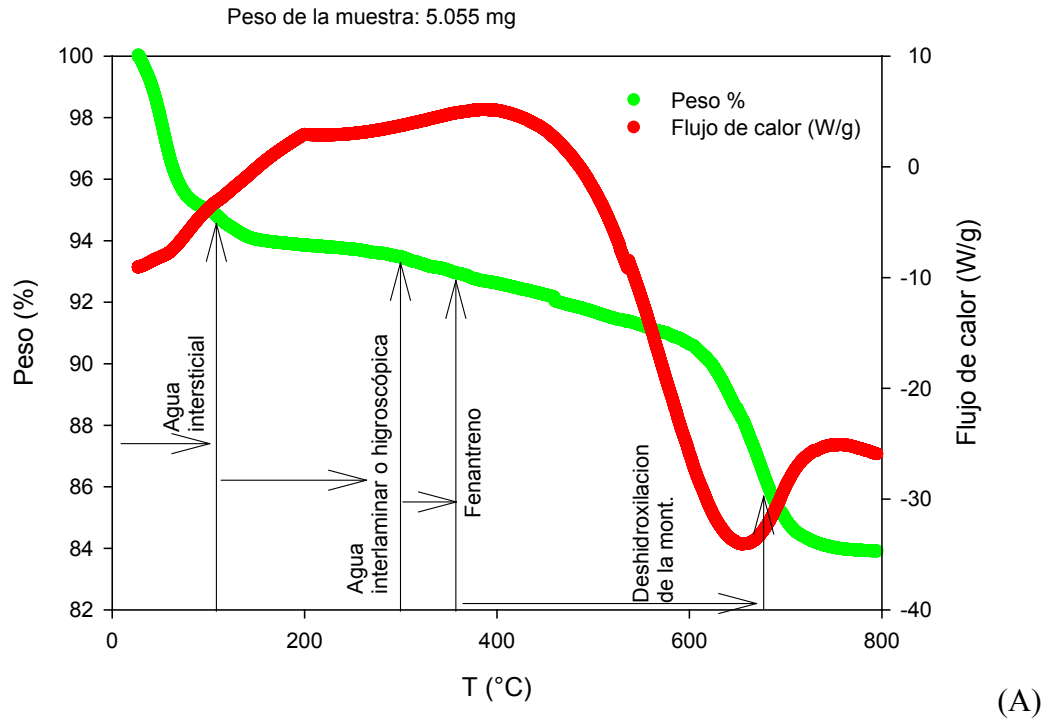


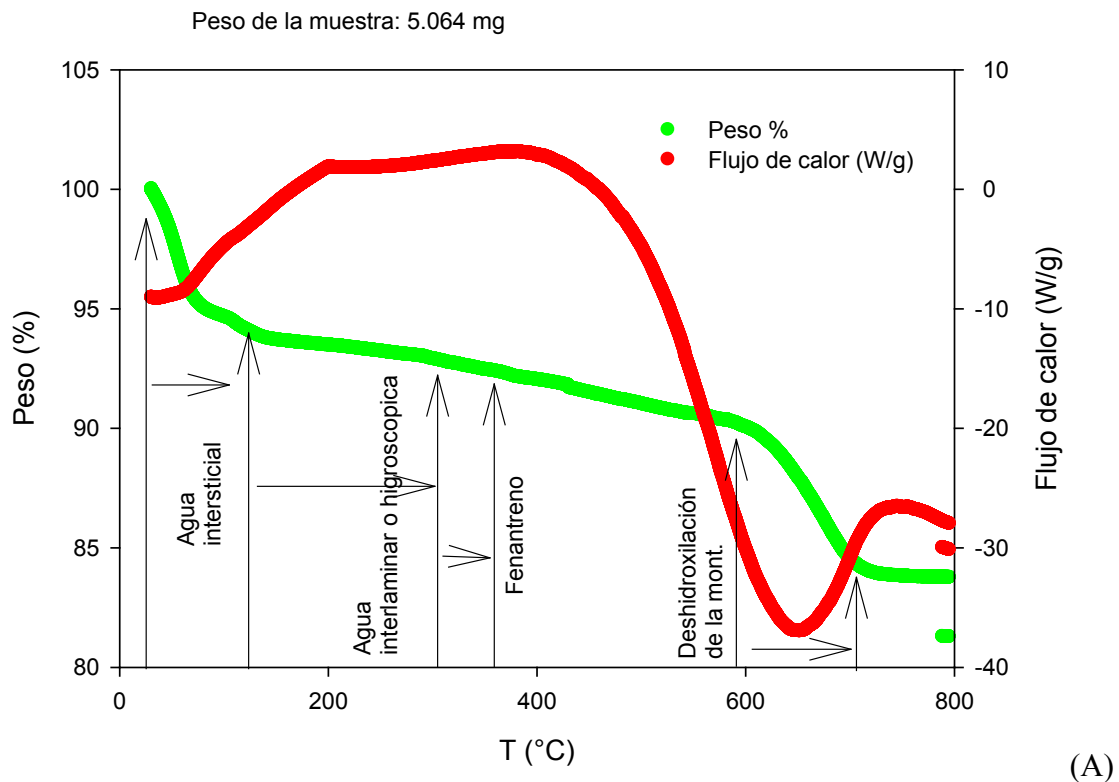
Figura 8.13. Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente con fenantreno.

Posteriormente, el análisis de la montmorillonita electrorremediada se llevó a cabo en dos zonas de la celda de tratamiento, el área anódica y el área catódica. En el análisis de la montmorillonita del lado anódico (Figura 8.14) se encontraron cuatro reacciones de tipo endotérmico, la primera de 54.16 °C a 141.3 °C con una pérdida de peso del 6.249 % que correspondería a el agua intersticial, la segunda 300 °C con una variación de 0.860 % la cual correspondería al agua interlaminar, la tercera entre 350.7 y 369.97 °C correspondiente al fenantreno adsorbido en la arcilla con un 0.165 % y finalmente de 580.65 a 741.9 °C con 6.49 % de pérdida de peso debida al producto de la deshidroxilación de la montmorillonita.

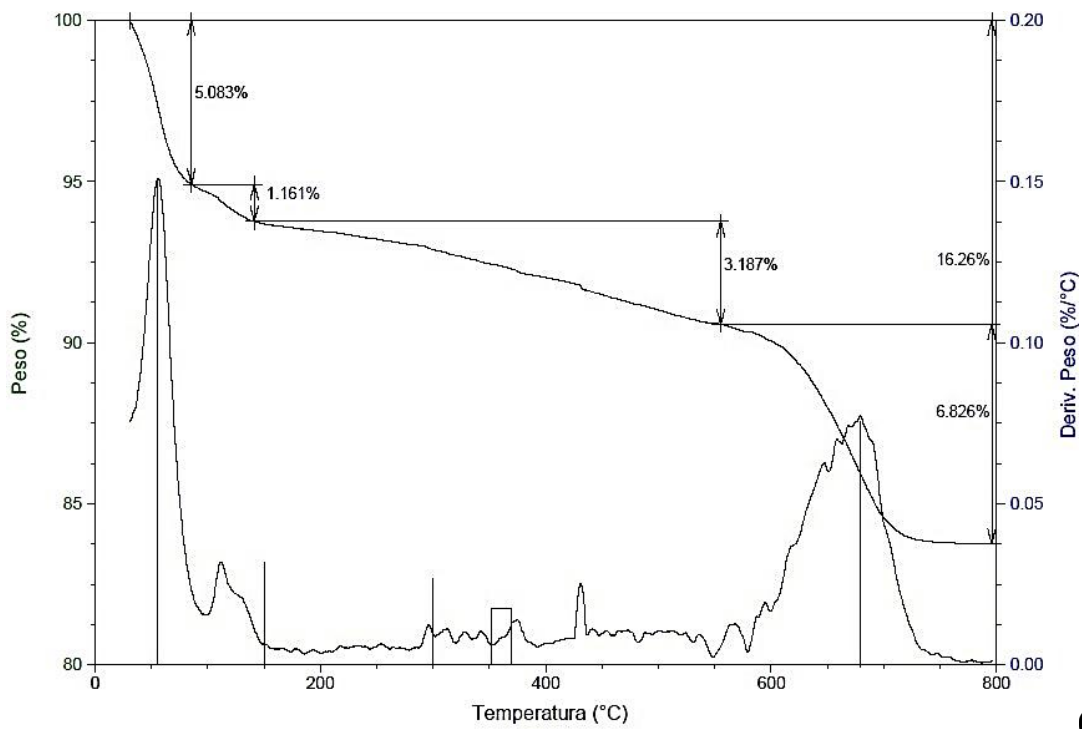
Para el lado catódico (Figura 8.15) se presentaron reacciones similares pero con porcentajes de variación de peso diferentes. De 58.3 a 129 °C con 5.719 % para el agua intersticial, de 0.807 % a 300 °C correspondiente al agua higroscópica, de 0.214 % de 351.56 a 370.46 °C del fenantreno y en el rango de 583.8a 735.44 °C de 7.53 % correspondiente a la deshidroxilación.

Lo anterior puede deberse tanto por la salida e intercambio de los iones interlaminares de la arcilla como por la disgregación de las partículas por efecto del proceso electrocinético (Figura 8.4), lo cual provoca que existan menores espacios tanto interlaminares como entre partículas donde pueda almacenarse o conservar agua.

En la tabla 8.5, se muestra un resumen de las variaciones de peso de cada una de las muestras. Al comparar los porcentajes del contenido de agua antes y después del proceso de contaminación con fenantreno, se puede observar que la presencia del contaminante provoca un aumento en la cantidad de agua que retiene la montmorillonita, tanto del agua intersticial como del agua higroscópica. Esta situación puede ser consecuencia del aumento del tamaño y distribución de las partículas del suelo como se comentó anteriormente, además de que se le atribuye al efecto del contaminante al constituir agregados de partículas pequeñas de suelo (diámetros entre 10 a 70 μm) y generar cúmulos mayores (100 a 150 μm) lo que incrementa el área superficial de las partículas y por lo tanto tienden a retener mayor cantidad de agua entre los macro y microporos formados entre dichos elementos con mayor tamaño respecto al inicial (Figura 8.4).

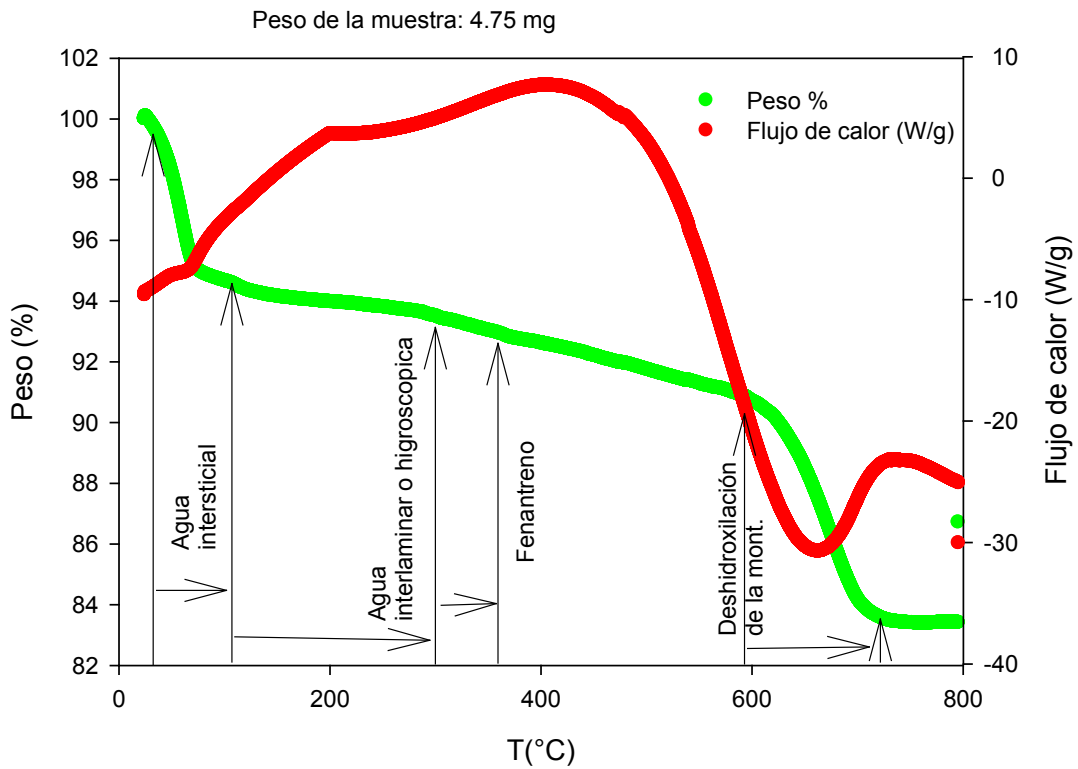


(A)

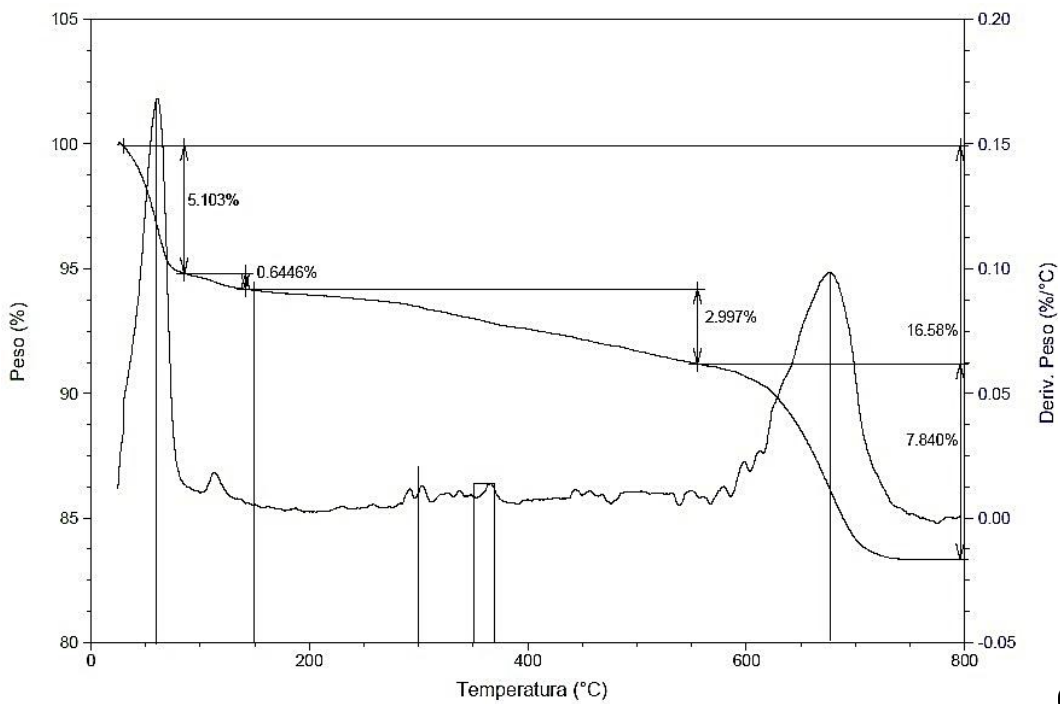


(B)

Figura 8.14. Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente después del proceso electrocinético, zona anódica.



(A)



(B)

Figura 8.15. Termogravimetría (A) y análisis diferencial (B) de montmorillonita contaminada artificialmente después del proceso electrocinético, zona catódica.

Tabla 8.5. Variaciones de peso desarrolladas por el análisis de TGA-DSC. M1 = montmorillonita; MC1 = montmorillonita contaminada; MC – EA1 = montmorillonita electroremediada lado anódico; MC-EC1 = montmorillonita electroremediada lado catódico.

Muestra/p. de muestra (mg)	Pérdida de peso (mg)	% peso	Correspondiente a:
M1 (5.09)	0.295	5.78	Agua intersticial
	0.036	0.71	Agua interlaminar o higroscópica
	0.357	7.01	Deshidroxilación
	0.688	13.52	Total
MC1 (5.055)	0.390	7.72	Agua intersticial
	0.056	1.11	Agua interlaminar o higroscópica
	0.011	0.21	Fenantreno
	0.312	6.17	Deshidroxilación
	0.769	15.21	Total
MC-EA1 (5.064)	0.317	6.25	Agua intersticial
	0.044	0.86	Agua interlaminar o higroscópica
	0.008	0.16	Fenantreno
	0.329	6.49	Deshidroxilación
	0.698	13.77	Total
MC-EC1 (4.75)	0.272	5.71	Agua intersticial
	0.038	0.80	Agua interlaminar o higroscópica
	0.010	0.21	Fenantreno
	0.358	7.53	Deshidroxilación
	0.678	14.27	Total

Otro de los efectos causados por la interacción de fenantreno con la arcilla es la definición de los picos de deshidroxilación. En cuanto a la muestra inicial o sin contaminar se muestran bien definidos dos picos, el primero a 664.5 °C y el segundo a 683.8 °C, pero al analizar la muestra de montmorillonita contaminada con fenantreno disminuye la intensidad y la resolución de ambos picos. Además, en el caso de las muestras analizadas después de la aplicación del proceso electrocinético uno de los picos desaparece (664 °C), lo cual sugiere que el fenantreno queda adsorbido sobre la superficie (Hundal y col., 2001).

8.7. Modelo de particiones experimental

Como parte de los análisis para comprobar el balance experimental de la distribución de fenantreno en sus diferentes estados de la materia, la montmorillonita se analizó por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas (realizados según la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003) antes y después del proceso electrocinético en la bentonita, solución de los pozos de recuperación, así como en las filtros de carbón activado para la captura de gases de acuerdo con la Figura 7.6.

En cuanto al análisis por cromatografía de los filtros de carbón, estos no mostraron evidencia de que el fenantreno ($t = 19$ a 21 min) se haya volatilizado antes (Figura 8.16) o después (Figura 8.17) del proceso electrocinético para remover el contaminante de la bentonita, lo que se verificó en el modelo teórico al no existir la fase gaseosa del fenantreno.

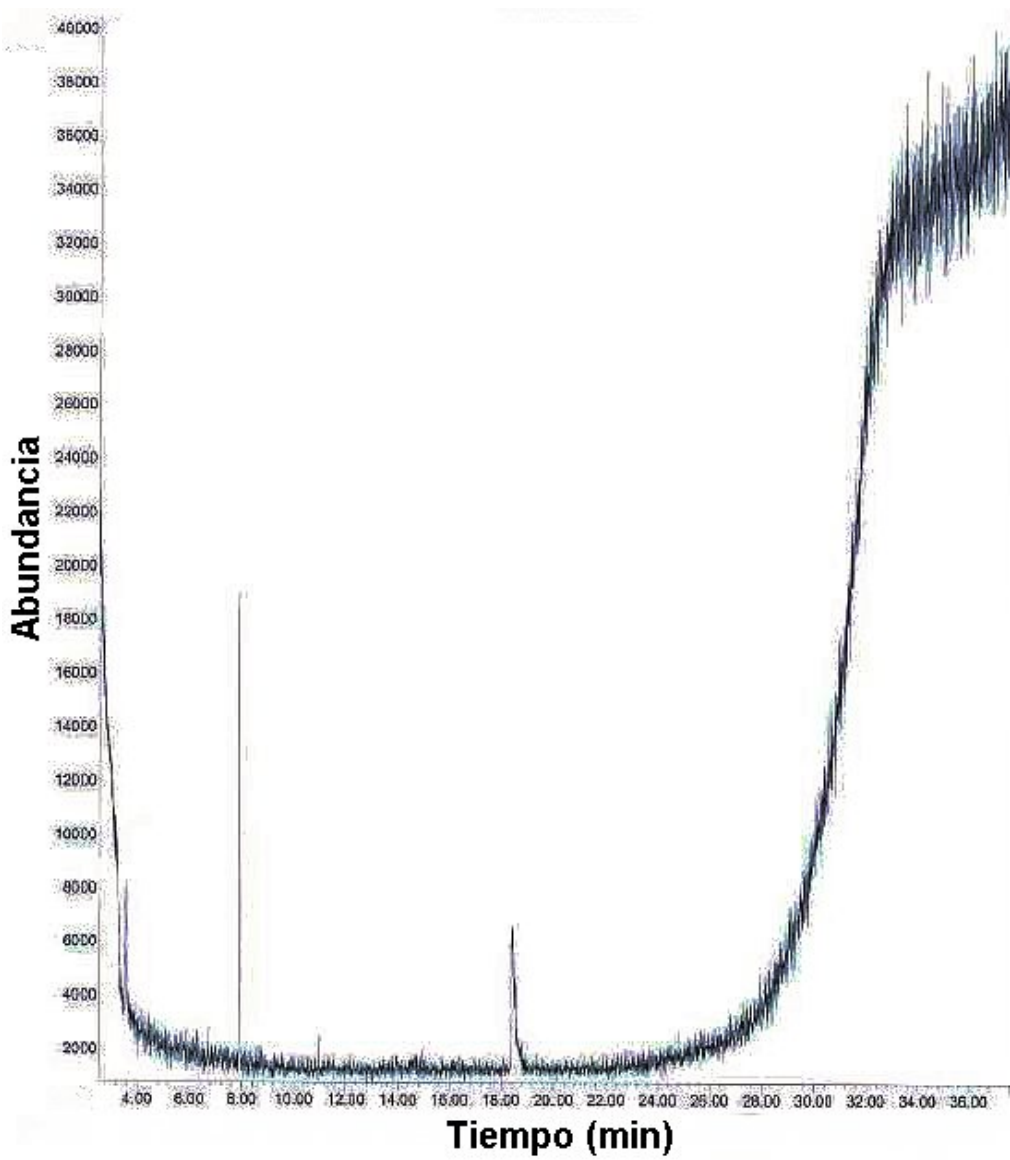


Figura 8.16. Cromatograma obtenido del filtro de carbón activado antes del proceso electrocinético (MC1= montmorillonita contaminada).

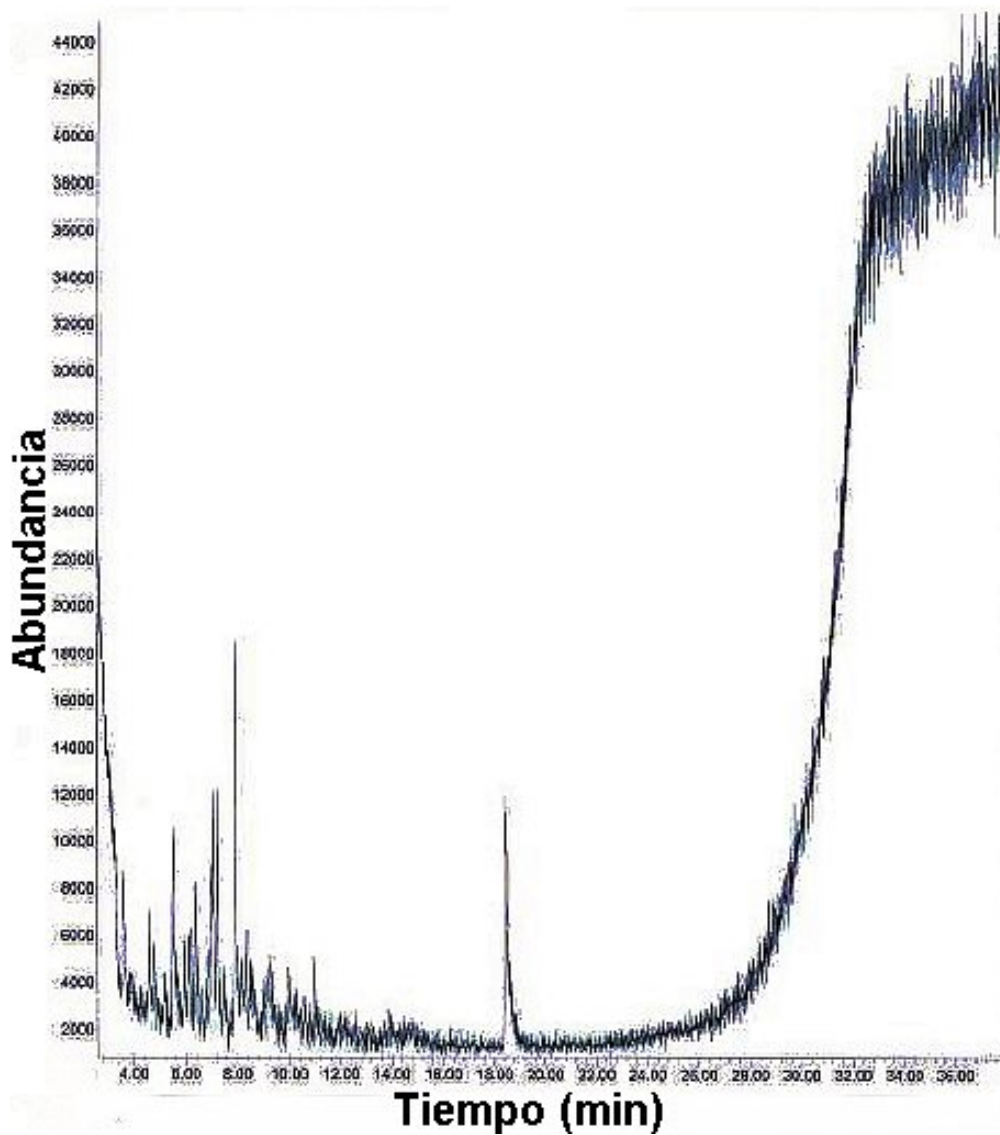


Figura 8.17. Cromatograma obtenido del filtro de carbón activado después del proceso electrocinético (MC-ER1= montmorillonita electrorremediada).

Sin embargo, la cuantificación del contaminante por cromatografía de gases no se registró adecuadamente con el método desarrollado para tal fin, tanto en las muestras sólidas y líquidas antes y después del proceso electrocinético. Esta situación se presentó debido a las inconsistencias del método establecido, por lo que se procedió a realizar dicha determinación por espectrofotometría de UV-Vis.

De esta manera, en la tabla 8.6 se muestra que un 22.62 % del fenantreno fue retenido en la montmorillonita, y el restante en el líquido sobrenadante extraído después del proceso electrocinético descrito anteriormente.

Tabla 8.6. Balance de fenantreno del proceso de contaminación de montmorillonita.

Muestra	Fenantreno (mg/L)	% de fenantreno
Suelo Contaminado MC1	33.62	22.62
Sobrenadante del MC1	114.96	77.36
Total	148.59	100

En la tabla 8.7 se muestran los resultados de la concentración de fenantreno en ambos pozos, anódico y catódico después de la aplicación del proceso electrocinético a la muestra MC1 del correspondiente extracto Soxhlet. En cuanto a la fase acuosa recuperada de los pozos anódicos y catódicos se realizó una extracción líquido - líquido utilizando diclorometano.

Tabla 8.7. Concentración de fenantreno de los diferentes compartimentos después del proceso electrocinético.

Montmorillonita		Medio acuoso	
Muestra	Fenantreno (mg/L)	Muestra	Fenantreno (mg/L)
MC-EA1-suelo	2.312	MC-EA1-acuoso	14.772
MC-EC1-suelo	4.252	MC-EC1-acuoso	10.182

En estos resultados se puede observar que la concentración de fenantreno fue mayor del lado anódico en fase acuosa en comparación al lado catódico, lo anterior puede deberse a las características químicas del electrolito soporte, pues al usar NaOH los iones hidroxilo solvatados tenderán a migrar hacia el lado anódico por su carga negativa y debido a que estos iones son los encargados de solubilizar el contaminante, por lo que el flujo del mismo tenderá a ser en este sentido.

Con base a los resultados de las concentraciones de fenantreno de cada una de las fases del sistema se puede realizar un balance de masa del proceso, este se muestra en la tabla 8.8.

Tabla 8.8. Balance de masa y distribución del sistema de la montmorillonita contaminada (MC) considerando la parte gaseosa, así como el suelo electrorremediado cerca del lado anódico (EA1) y catódico (EC1), así como la parte del sobrenadante.

Muestra	Fenantreno (mg/L)
MC - gaseosa	0
MC - EA1 - suelo	2.312
MC - EC1 - suelo	4.252
MC - EA1 - acuoso	14.772
MC - EC1 - acuoso	10.182
Subtotal	31.518
Sobrenadante	118.794
Total	150.312

Es así como, de acuerdo a los resultados obtenidos la distribución del fenantreno puede representarse de la siguiente manera:

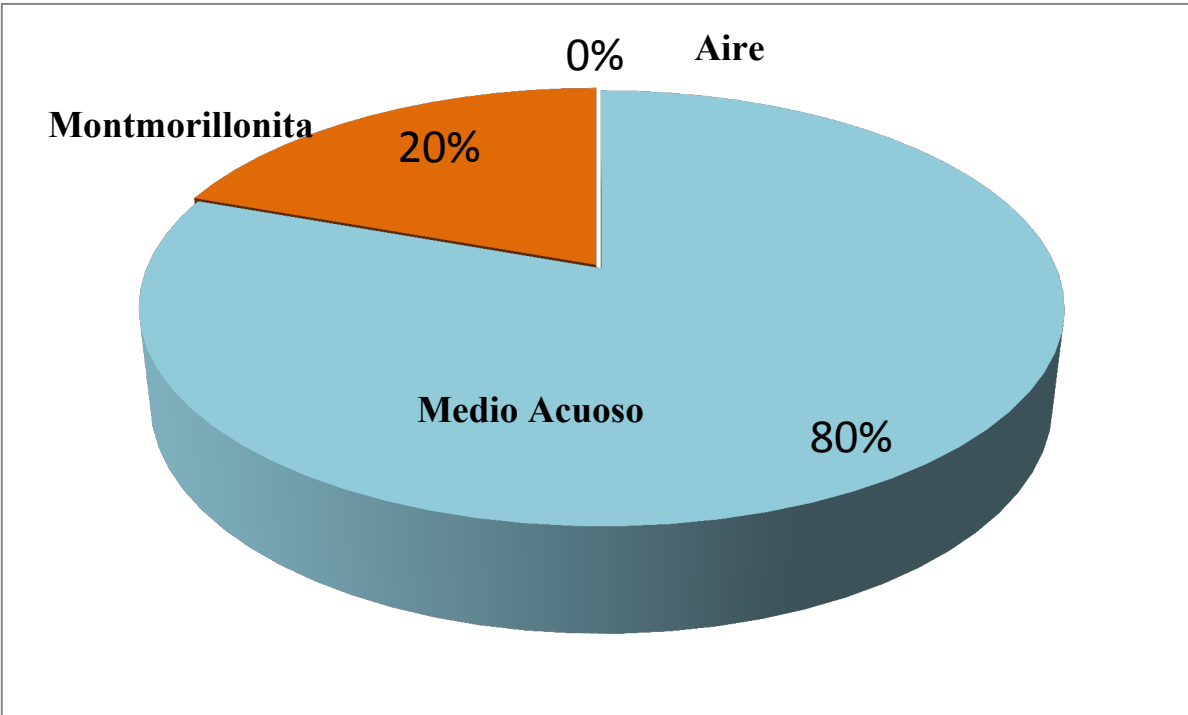


Figura 8.18. Diagrama de distribución de fenantreno después del proceso electrocinético.

8.8. Modelo teórico de particiones.

A efecto de comprobar el modelo de particiones experimental se desarrolló un modelo teórico que consideró el proceso de contaminación de la montmorillonita.

Para desarrollar el modelo de particiones del fenantreno–montmorillonita se tomó como sistema modelo un matraz de 500 mL que contiene 100 g de montmorillonita y que fue contaminada con 100 mL de una solución de fenantreno de 150 ppm. De esta manera, se usó un modelo de particiones basado en el concepto de fugacidad nivel I, en donde los datos del medio para desarrollar el modelo son los siguientes:

Se consideró un volumen total de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ en condiciones de temperatura estándar (25 °C), una masa de fenantreno de 15 mg y 0.1 Kg de suelo. En cuanto a las densidades de cada compartimiento fueron 2501, 1000 y 1.19 Kg/m^3 para el suelo, agua y aire respectivamente. Además, para el modelo se consideraron los siguientes datos del contaminante (fenantreno) que se muestran en la Tabla 8.9.

Tabla 8.10. Parámetros fisicoquímicos del fenantreno.

Parámetro	Valor
P.M. (g/mol)	178.23
Presión de Vapor (Pa)	0.018
Solubilidad (g/m^3; Mackay y col., 2000)	1.1
Constante de ley de Henry ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$; Mackay y col., 2000)	3.24
K_d (L/Kg)*	481
K_{ow} (L/Kg; Mackay y col., 2000)	4.46
Solubilidad (mol/m^3; Mackay y col., 2000)	0.0061

* Calculada a partir de las isothermas de sorción.

En cuanto a la determinación de los volúmenes (Tabla 8.10) se empleó la fórmula de densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Tabla 8.11. Volumen calculado de los compartimientos de trabajo.

Compartimiento	Volumen ($1 \times 10^{-4} \text{m}^3$)
Suelo (s)	0.3998
Agua (a)	1.0000
Aire (A)	3.6004

Además, para el cálculo de los valores de la capacidad de fugacidad (Z) se usaron las fórmulas descritas en la tabla 6.6., quedando de la siguiente manera para cada compartimiento:

$$Z_A = \frac{1}{RT} = \frac{1}{(8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{K})(298.15 \text{ K})} = 0.0004 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$$

$$Z_a = \frac{S_a}{P_v} = \frac{0.0072 \text{ mol}/\text{m}^3}{0.018 \text{ Pa}} = 0.4021 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$$

$$Z_s = \frac{K_a \rho_s}{H} = \frac{(481.8 \text{ L}/\text{Kg})(2.501 \text{ Kg}/\text{L})}{3.24 \left(\text{Pa} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)} = 371.2904 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{Pa}}$$

Dónde:

Z_A = Capacidad de fugacidad del aire

Z_a = Capacidad de fugacidad del agua

Z_s = Capacidad de fugacidad del suelo

Según el concepto de fugacidad, esta propiedad es igual al cociente de la concentración del contaminante o sustancia de trabajo en moles, entre la sumatoria del producto del volumen de cada uno de los compartimientos y su capacidad de fugacidad, quedando de la siguiente manera:

$$f = \frac{n \text{ (moles)}}{\sum VZ} \quad (14)$$

De esta forma, si tenemos la masa y el peso molecular del fenantreno, podemos obtener el número de moles de fenantreno que interaccionarían con los tres compartimientos:

$$n = 8.4160 \times 10^{-5} \text{ moles de fenantreno}$$

La sumatoria de los productos de V y Z quedaría como se muestra en la Tabla 8.11:

Tabla 8.11. Sumatoria de los productos de V (volumen) y Z (capacidad de fugacidad) para el modelo teórico.

Producto	Valor (mol/Pa)
VZ _A	1.4523 x 10 ⁻⁷
VZ _a	5.4617 x 10 ⁻⁶
VZ _s	1.4870 x 10 ⁻⁵
Total	1.4800 x 10⁻²

Sustituyendo los valores de cada variable en la fórmula:

$$f = \frac{n \text{ (moles)}}{\sum VZ} = \frac{8.4160 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.0148 \text{ mol/Pa}} = 0.0056 \text{ Pa}$$

Finalmente para el cálculo de las concentraciones de cada compartimiento se usó la fórmula (1) del concepto de fugacidad:

$$C = Z_x f \quad (15)$$

De esta manera al multiplicar el valor de Z de cada compartimiento por la fugacidad, obtenemos los valores que se presentan la Tabla 8.12.

Tabla 8.12. Concentraciones teóricas calculadas de cada compartimiento mediante el modelo de fugacidad.

Compartimiento	mol/m³	mg/L	mg	%
Aire	2.28 x 10 ⁻⁶	0.000406506	0.0001	0.0009
Agua	0.0022	0.405180594	0.04	0.27
Suelo	2.09	374.1329832	14.95	99.72
Total	2.10	374.5385703	15	100

Con el balance de la distribución del fenantreno en los diferentes compartimientos, la distribución del contaminante obtenida mediante el modelo de particiones nivel I queda como se muestra en la figura 8.19.

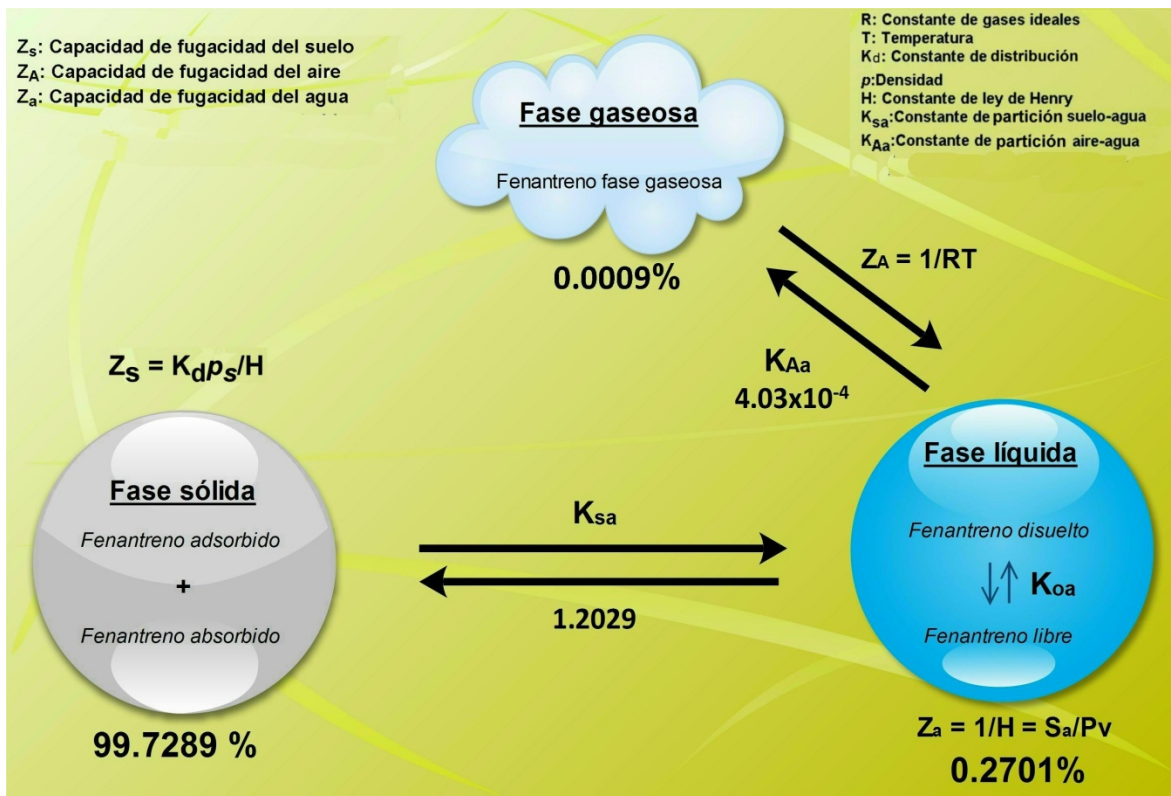


Figura 8.19. Diagrama de particiones y distribución de fenantreno en montmorillonita.

9. CONCLUSIONES GENERALES.

Una vez que se obtuvieron y analizaron los datos experimentales, se puede concluir que el proceso de sorción de fenantreno sobre montmorillonita tiene un tiempo de estabilización de 10 h y es de primer orden, corroborando que la velocidad de sorción disminuye con la cantidad de sustancia que queda por sorberse y, por lo tanto, el número de moléculas que se sorben por unidad de tiempo disminuye de forma exponencial.

El efecto de la temperatura sobre la sorción de fenantreno sólo es notable cuando se excede la temperatura de ebullición del solvente, en este caso, del diclorometano (39.6 °C) por lo que las cinéticas de 25 y 35 °C tienen un comportamiento similar, no así las de 45 °C cuando no están normalizados los datos.

Asimismo, se demostró que el proceso de sorción de fenantreno en montmorillonita se ajusta a un proceso lineal y que es típico para sistemas con bajas concentraciones de contaminantes orgánicos hidrofílicos (sistemas diluidos) y materia orgánica.

Con base a los resultados de las isotermas de sorción se pudo obtener una K_d (0.481 L/g a 25 °C). Por otro lado se encontró que la isoterma presenta dos comportamientos, uno a concentraciones de 0 a 50 mg/L de fenantreno que presenta K_d mayores y que incrementan su valor de manera directamente proporcional al aumento de la temperatura. El segundo comportamiento que va de 60 a 150 mg/L de fenantreno presenta una tendencia inversa al comportamiento anterior, es decir, el valor de la K_d disminuye conforme existe un aumento en la temperatura.

Por otra parte, los análisis de tamaño de partícula realizados tanto a las muestras de las isotermas como a las cinéticas de sorción muestran el mismo comportamiento, es decir, existe un aumento del diámetro de las partículas por aglomeración de las mismas, como consecuencia de la presencia del fenantreno a bajas concentraciones (hasta 60 mg/L) y de disgregación de los agregados al aumentar la concentración (más de 60 mg/L).

A partir del comportamiento descrito anteriormente, éste fue comparado con la literatura, y se encontró que se debe a fenómenos de condensación capilar del fenantreno entre los micro y nanoporos presentes en las partículas de la montmorillonita. Asimismo, quedó demostrado que el fenantreno se encuentra adsorbido en las partículas de las arcilla y no absorbido.

Es importante mencionar, que después del proceso electrocinético, la distribución de tamaño de partícula se volvió uniforme (5 μ m hasta 110 μ m), que de acuerdo a la literatura este efecto se presenta cuando no existe modificación de propiedades físicas, mecánicas y de textura del suelo, como: la electromigración de iones interlaminares, la sustitución de iones de la arcilla, la producción de gases debido a la hidrólisis del medio y el rompimiento de enlaces. Estos efectos se comprobaron al no variar el valor de potencial ζ (-20.55 mV) y pH (9.2), debido a que el fenantreno no contribuyó significativamente con fuerzas electrostáticas atómicas y moleculares que afecten la doble capa eléctrica del sistema, así como las propiedades antes mencionadas.

En cambio, después del proceso de electrorremediación debido tanto al uso del electrolito soporte (NaOH 0.1 M) como de los gradientes de pH generados por el mismo proceso, existe un cambio evidente del pH del medio y por consecuencia un aumento en el valor del potencial ζ . Este cambio fue más evidente en el lado catódico, debido a que el flujo de iones interlaminares (en su mayoría Ca^{2+} , por la composición de la montmorillonita) es de ánodo hacia cátodo; dicho comportamiento también se vió reflejado en la conductividad eléctrica (10.95 mS/cm para el lado anódico y 18.81 mS/cm para el lado catódico) , ya que ésta presenta el mismo patrón que el ζ , un valor menor en lado anódico (-17.5 mV) y un valor mayor en el lado catódico (-25.4 mV) .

Asimismo, gracias al uso del análisis termogravimétrico diferencial se logró identificar las principales interacciones del fenantreno sobre una arcilla, de las que destacan el aumento del volumen de agua que tiende la arcilla a absorber, ya sea agua higroscópica o intersticial. Cuando el fenantreno se encuentra presente en la arcilla existe un aumento de hasta el 2 % de contenido de agua intersticial, y un aumento del 0.4 % del agua interlaminar o

higroscópica. Este comportamiento se puede atribuir al aumento del área superficial que presenta la arcilla debido a la conglomeración de partículas unidas por fenantreno capilar.

Además, a partir de los análisis térmicos se logró establecer que la mayor parte del fenantreno tiende a solubilizarse en el electrolito soporte de NaOH 0.1 M (ya que las concentraciones encontradas por este método son muy bajas, además del inconveniente de la cantidad de muestra que puede ser analizada) como se demostró por espectrofotometría de UV – Vis, en donde la mayor concentración del contaminante estuvo del lado anódico en fase acuosa (14.772 mg/L de fenantreno) en comparación al lado catódico (10.182 mg/L de fenantreno). Este comportamiento puede deberse a las características químicas del electrolito soporte, pues al usar NaOH 0.1 M los iones hidroxilo solvatados tenderán a migrar hacia el lado anódico por su carga negativa, y debido a que estos iones son los encargados de solubilizar el contaminante, y el flujo del mismo tenderá a ser en este sentido. Es importante hacer notar que este comportamiento sucede en las condiciones particulares de un sistema libre de materia orgánica, y utilizando como suelo modelo montmorillonita.

Finalmente, al comparar el modelo teórico (99.7 % del fenantreno en la fase sólida) contra el experimental después del proceso electrocinético, se logró observar que la distribución del fenantreno en las fases acuosa y sólida cambia significativamente (80.5 % y 19.4 % respectivamente). De esta manera, el cambio en la relación entre la concentración de fenantreno en la fase sólida y líquida se debe principalmente al tratamiento electrocinético, así como al empleo de NaOH como electrolito soporte. A partir de estos resultados se puede concluir que la constante de partición experimental fue de 0.25 (K_{sa}), la cual es mucho menor a la obtenida teóricamente antes del proceso de remediación ($K_{sa} = 1.20$); esto demuestra la eficiencia del método de tratamiento electroquímico utilizado.

10. ANEXOS.

A.1. Isotermas de sorción.

El concepto de isoterma fue acuñado por Langmuir en el año 1923, cuando descubrió una relación directa entre la cantidad de gas adsorbido en un sustrato y la presión de dicho gas en equilibrio, a una determinada temperatura constante. Se encontró que para una temperatura dada, la cantidad de gas adsorbido aumentaba al aumentar la presión (Viñes, 2008).

En la tabla A.1 se muestra un resumen de las diferentes isotermas de sorción más comunes.

Tabla A.1. Principales isotermas de adsorción utilizadas para estudiar sorción en partículas de suelo (Müller y col., 2007).

Isoterma	Ecuación	Parámetros
Lineal (de partición)	$C_s = K_d \times C_L$	C_s : Concentración en la fase sólida en equilibrio (mg/Kg). C_L : Concentración en fase líquida en equilibrio (mg/L). K_d : Coeficiente de partición (L/kg).
Freudlich	$C_s = K_F \times C_L^{1/n}$	K_F : Coeficiente de Freundlich (L/kg). n^{-1} : Exponente de Freundlich.
Langmuir	$C_s = \frac{A_{max} \times K_L \times C_L}{1 + K_L \times C_L}$	K_L : Coeficiente de adsorción (L/Kg). A_{max} : capacidad máxima de sorción (mg/Kg).
Modo doble		
Sitios limitados (D1)	$C_s = K_d \times C_L \frac{A_{max} \times K_L \times C_L}{1 + K_L \times C_L}$	
Multi sitios (D2)	$C_s = K_d \times C_L + K_F \times C_L^{1/n}$	
De partición y llenado de poros	$C_s = K_d \times C_L + Q_0 \times \rho \times 10^3 \times a \times \left[\frac{R \times T \times \ln\left(\frac{C_w^{sat}}{C_L}\right)}{V_s} \right]^b$	Q_0 : volumen de adsorción a capacidad de saturación (cm ³ /Kg). ρ : densidad de la sustancia pura (g/cm ³). C_w^{sat} : Solubilidad en fase acuosa (mg/L). R : constante de los gases ideales (J/mol K). T : Temperatura de adsorción. V_s : Volumen molar del adsorbato (cm ³ /mol). a y b : parámetros de ajuste.

A.2 Potencial Zeta (ζ).

Cuando una partícula es puesta en suspensión, ésta genera una carga eléctrica superficial, la cual es neutralizada por una segunda capa de contraiones. Cada partícula tiende a moverse en presencia de un campo eléctrico dependiendo la fuerza de la carga generada por esta doble capa. El ζ es la diferencia en potencial eléctrico que existe entre la partícula y el líquido en que se encuentra.

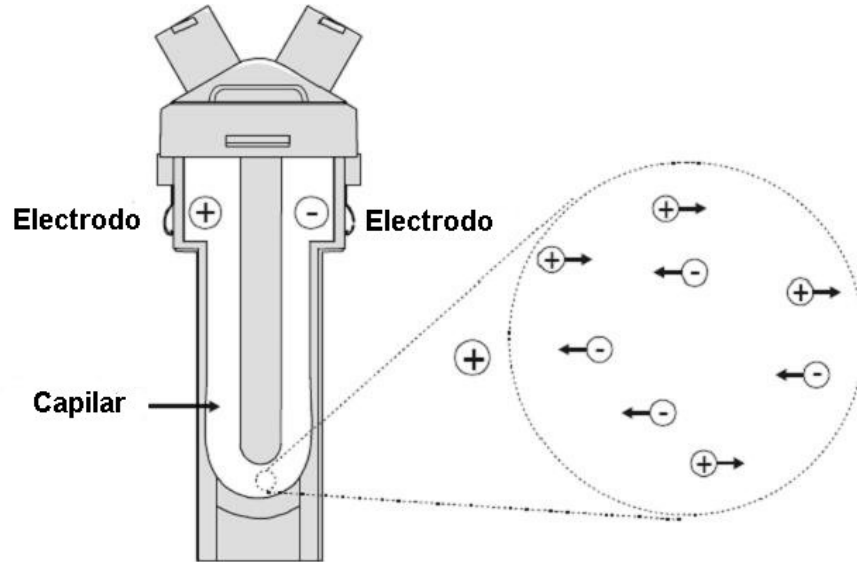


Figura A.1. Diagrama de la celda de medición de ζ y flujo de las partículas.

El ζ es el potencial eléctrico desarrollado en la interfaz sólido – líquido en respuesta al movimiento relativo de las partículas del suelo en agua. Para suelos arcillosos generalmente es negativo debido a las cargas superficiales de las partículas, pero es altamente dependiente de las características químicas de los fluidos que se encuentran en los poros del suelo (Yukselen y col., 2008).

El ζ es una de las propiedades más importantes en el tratamiento electrocinético de arcillas, debido a que éstas presentan variaciones de dicho potencial con el cambio de pH. Estas variaciones en el pH provocan cambios en las propiedades fisicoquímicas en la interface sólido – líquido – contaminante, y puede afectar las propiedades electrocinéticas de suelos arcillosos y por consecuencia la eficiencia del proceso (Kaya y col., 2004).

A.3. Análisis térmicos.

Los métodos de análisis térmico pueden definirse como un conjunto de técnicas dinámicas de detección de cambios físicos o químicos de una sustancia, en función de la temperatura o el tiempo, cuando se calienta o se enfría a una velocidad programada de forma ideal.

Este programa puede ser dinámico, cuando se produce un incremento o decrecimiento lineal de la temperatura, así como isotérmico cuando la temperatura se mantiene constante. Entre los cambios apreciables podemos diferenciar aquellos que generan variaciones de energía (transformaciones de fase de primer orden y la mayoría de reacciones químicas) y los que generan variaciones de peso de la sustancia si se encuentra en un recipiente abierto (reacciones químicas de descomposición). Es así como existen diferentes análisis térmicos, como:

- **Análisis termogravimétrico (TGA; Termogravimetric analysis).**

En un TGA se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog y col., 2001).

- **Análisis térmico diferencial (DTA; Differential Thermic analysis).**

El DTA es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia, de tal manera que la temperatura de la muestra T_s , aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial (Skoog y col., 2001).

- **Calorimetría de barrido diferencial (DSC; Differential scanning calorimetry).**

La DSC es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Por el contrario, en análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura.

11. BIBLIOGRAFÍA.

1. Alamri S. A., (2009). Use of microbiological and chemical methods for assessment of enhanced hydrocarbon bioremediation. *J. Biol. Sci.* 9(1):37-43.
2. Alba G. I (2011) Comparación de la electrorremediación de suelo tipo gleysol contaminado con hidrocarburo con el método de lavado con tritón x-114 y la biorremediación con cultivo sólido empleando residuos agroindustriales. Tesis de maestría. Ingeniería ambiental, CIDETEQ S.C., Querétaro, México, pp. 142.
3. Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W. y Nichols M. C. (1995) *Handbook of Mineralogy*, Vol. 2 , 551.
4. ASTDR (1999) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Ed. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for toxic substances and disease registry. pp. 458.
5. Blanc P., Saada A. y Baranger P. (2006) A nonlinear parametric model for phenanthrene sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 14–21.
6. Brady N. C. y Ray R. Weil. (2008) *The nature and properties of soils*. Pearson Prentice Hall. Ed. 14. E.U.A. pp. 980.
7. Carlsen L., Lassen P., Pritzl G., Poulsen M. G., Willumsen P. A. y Karlson U. (1997) Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. National Environmental Research Institute. Neri technical report N° 190. Dinamarca. pp. 84.
8. Castellanos P. D. A. (2010) Electro – remediación de suelo contaminado con hidrocarburo en presencia de surfactante triton X-114. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. pp.111.

9. Childs S. W., Costello C. y Flint A. L. (1987). A soil water balance model for partitioning water use among crop trees, evaporation and competing vegetation. *Forest Hydrology and watershed management. Proceedings of the Vancouver Symposium*. N° 167.
10. Clímént P. M. (2007) Estudio de mezclado en el proceso de lavado de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de licenciatura, Ingeniería química. UNAM, México. pp. 100
11. Cohen Y., y Cooter E. J. (2002). Multimedia Environmental distribution of toxics (Mendi-Tox) I: Hybrid compartmental – Spatial modeling framework. *Practice periodical of hazardous, toxics and radioactive waste management*. Vol. 6:2(70).
12. Dabestani R. e Ivanov I. N. (2009). A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*. 70(1): 10 - 34.
13. De la Rosa–Pérez D. A., Teutli–León Ma. M. y Ramírez–Islas M. E., *Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo*, *Rev. Intern. Contam. Amb.* v.23 n.3, 129 – 138.
14. Denney R. C. y Sinclair R. (1987) *Visible and ultraviolet spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Inglaterra.
15. Dua M., Singh A., Sethunathan N. y Johri A. K., (2002). Biotechnology and bioremediation: Successes and limitations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59:143-152.
16. EPA (1983) *Fates and biological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic system*. Environmental Protection Agency. E. U. A.

17. EPA (2006) In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil. Engineering forum issue paper. E.U.A. pp. 35.
18. Ferrera C. R., Rojas A. N. G., Poggi V. H., Alarcon A. Cañizares V. R. O. (2006) Procesos de biorremediación de suelo y agua contaminados por hidrocarburos del petróleo y otros compuestos orgánicos. Revista latinoamericana de microbiología. Vol. 48, N° 2, 179 – 187.
19. García M. M. J. (2005). Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación. Tesis de Maestría. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Universidad Politécnica de Madrid. España. pp. 555
20. Guangzhi Z., Hao H., Weiling S. y Jinren N. (2009) Sorption of triton X-100 on soil organic matter fractions: kinetics and isotherms. Journal of environmental sciences. 21, 795 – 800.
21. Halim N. A., Ibrahim Z. A. y Ahmad A. B. (2010). Intercalation of water and guest molecules within Ca^{2+} - Montmorillonite. DSC studies in low temperature range. J. Therm. Anal. Calorim. 102: 983 – 988.
22. Hadibarata T. y Tachibana S. (2009) Enhanced chrysene biodegradation in presence of a synthetic surfactant. Interdisciplinary studies on environmental chemistry - Environmental Research in Asia. 301-308.
23. Henner P., Schiavon M., Morel J. y Lichtfouse E. (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) occurrence and remediation methods. Analysis Magazine 25, 9-10 M56-M59.

24. Hollander A., Hessels L., De Voogt P. y Van De Meent D. (2004) Implementation of depth-dependent soil concentrations in multimedia mass balance models. SAR and QSAR in Environmental Research. Vol. 15 (5–6), 457–468.
25. Huang X. D., Alawi Y. E., Penrose D. M., Glick B. R. y Greenberg B. M. (2003) A multiprocess phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. Environmental pollution. 130, 465 – 476.
26. Hundal L. S., Thompson M. L., Laird D. A. y Carmo A. M. (2001) Sorption of phenanthrene by reference smectites. Environ. Sci. Technol. 35, 3456 – 3461.
27. Volke S. T y Velasco T. J. A. (2002). Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Ed. INE-SEMARNAT, México, pp. 64.
28. Instituto Nacional de Ecología. (2003). Gaceta Ecológica. N° 69. INE-SEMARNAT México. pp100.
29. Irwin R. J., Van Mouwerik M., Stevens L., Seese M. D. y Basham W. (1997) Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division. E. U. A.
30. Iturbe R. Flores R. M. y Torres L. G. (2003) Subsoil contaminated by hydrocarbons in an out – of – service oil distribution and storage station in Zacatecas, Mexico. Environmental Geology. 44:608 – 620.
31. Jeon C.S., Yong J. S., Kim K. J. y Back K. (2010) Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process. Clean. 38 (2), 189 – 193.
32. Juárez S. M., Sánchez A. J. y Sánchez S. A. (2006). Química del suelo y medio ambiente. Ed. Universidad de Alicante, España. pp. 744.

33. Jiangfeng M. y Lizhong Z. (2006) Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano – organo - bentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 982-988.
34. Kangtaek L., Heon-Sik C., Ju-Young K., Ik-y Sung A. (2003) Distribution of phenanthrene between soil and an aqueous phase in the presence of anionic micelle-like amphiphilic polyurethane particles. *J. Hazardous Materials*, B105, 179–197.
35. Kaya A, y Yukselen Y. (2005) Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, B120, 119 – 126.
36. Kawamoto K., MacLeod M. y Mackay D. (2001) Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemical in Japan. *Chemosphere*. 44, 599 – 612.
37. Kestens V., Roebben G. y Lisinger T. (2010) Development and validation of differential scanning calorimetry purity determination method for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Accred. Qual. Assur.* 15: 269 – 281.
38. Korolev V. A. (2007). Electrochemical soil remediation from environmental toxicants: results and prospects. *Moscow University Geology bulletin*, Vol. 63, N° 1, 11-18.
39. Kumar M., León V., Materano A. D., Ileins O. A., Castro I. G. y Fuenmayor S. L. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by biosurfactant producing *pseudomonas sp.* IR1. *Z. Naturforsch*, 61c:203-212.
40. Kyin B., Maung A.T., Begum B., Haque M., Hemalika S. y Sudrajat H., (2009) Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons polluted Soil using fenton's reagent. *J. of App. Sci. Environ. Sanitation*, V (N): 63-68.

41. Lal R. y Shukla M. K. (2004). Principles of soil physics. Marcel Dekker, Inc., E. U. A. pp. 682
42. Ma J. y Zhu L. (2006). Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water. Journal of hazardous materials, B136, 982-988.
43. Mackay D., Di Guardo A., Paterson S., y Cowan C. E. (1996). Evaluating the environmental fate of variety of types of chemicals using the EQC model. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 15, N° 9, 1627 – 1637.
44. Mackay D. y Hickie B. (2000) Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. Chemosphere, 41, 681 – 692.
45. Mackay D., Webster E., Cousins I., Cahill T., Foster K. y Gouin T. (2001) An introduction to multimedia models. OECD Workshop, Canadian Environmental Modelling Network. Trent University. Canada. pp. 30.
46. Mackay D. (2001) Multimedia Environmental Models: the fugacity approach. Second Ed. Lewis publishers. Boca Raton. pp. 272.
47. Macleod M., Scheringer M., Mckone T. E. y Hungerbuhler K. (2010) The estate of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making. Environ. Sci. Technol. 44, 8360 – 8364.
48. Manahan, S. E. (2000). Environmental Chemistry. (7th edition). Chelsea, Michigan: Lewis Publishers. pp. 870.
49. 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., Bustos E. (2011) 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. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 6, 1250 – 1268.
50. M.D.P. (2001) Montmorillonite. Mineral Data Publishing, versión 1.2. E. U. A. pp.1.
 51. Mihelcic J. R. (2008) Fundamentos de ingeniería ambiental. Ed. Limusa Wiley. pp. 384.
 52. Mroziak A. Z., Piotrowska-S. y Labuzek S., (2003). Bacterial degradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polish J. of Environ. Studies*, vol. 12, 1:15-25.
 53. NMX-AA-005-SCFI-2000. Análisis de agua. Determinación de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. México.
 54. NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. México.
 55. Okoh A. I. (2006). Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbons pollutants. *Biotechnology and Molecular Biology Review*. Vol. 1(2), 38 – 50.
 56. Ortiz B. I., Sanz G. J., Dorado V. M. y Villar F. S. (2007) Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Informe de vigilancia tecnológica, Universidad de Alcalá, España. pp. 108.
 57. Paria S. (2008) Surfactant – enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. In colloid and interface science*, 138, 24 – 58.

59. Pérez S. R. M., Abad P. G., Abalos R. A., Marañón R. A. y Bermúdez S. R.C. (2003) Biodegradación de naftaleno por *pseudomonas aeruginosa* AT18. Tecnología Química. Vol. XXIII, No. 3, 21 -27.
60. Quagliotto P., Viscordi G., Montoneri E., Gobetto R., Andani F. y Tambone F., (2005). Chemicals from wastes: compost-derived humic acid-like matter as surfactant . Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 1686-1692.
61. Ríos V. R. R. (2005) Estudio de la estimulación biológica para el tratamiento de residuos de perforación petrolera empleando lisímetros. Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana. pp. 103.
62. Reddy K. R. y Camoselle C. (2009) Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater. John Wiley & Sons, Inc., E. U. A. pp. 732.
63. Rozalen A. M. (2004). Mecanismo y velocidad de disolución de la montmorillonita en soluciones electrolíticas inertes. Influencia del pH y la temperatura. Tesis de doctorado. Universidad de Granada, España. pp. 224.
64. Ruberto L. A. M., Vázquez S. C., Curtosi A., Pelletier E., Lobalbo A., Mestre M. C. y Mac Cormack W. P., (2007). Improving bioremediation of phenanthrene – contaminated Antarctic soil by addition of surfactants, organic source of nutrients and a bacterial consortium. Memorias en extenso del VI Simposio Argentino y III Latinoamericano sobre investigaciones antárticas.
65. Schaetzl R. y Anderson S. (2005). Soil, genesis and geomorphology. Cambridge University press. E.U.A. pp. 817.
66. Shin K. H. y Kim K. W., (2004). A biosurfactant – enhanced soil flushing for the removal of phenanthrene and diesel in sand. Environ. Geo. and Health 26:5-11.

67. Skoog D. A., Holler F. J. y Nieman T. A. (2001) Principios de Análisis Instrumental. McGraw Hill. pp. 1028.
68. Taylor T. J., Burrell C. N., Pandey L. y Gabbai F. P. Structural and photophysical studies of phenanthrene adducts involving C₆F₅HgCl and [o-C₆F₄Hg]₃. Dalton Trans., 39, 4654-4656.
69. Torres L. G., Lemus X., Urquiza G., Verdejo A. e Iturbe R. (2005) Surfactant enhanced washing of drilling fluids, a promising remediation technique. Tenside surf. Det., 42, 6.
70. Torres L. G., Zavala P., Beltran M., Vaca M. e Iturbe R., (2007). Combination of natural gums and synthetic surfactants for washing of soil highly contaminated with crude. Environ. Geosci. Vol 14, 1:1-9.
71. Torres D. K. y Zuluaga M. T., (2009). Biorremediación de suelos contaminados por Hidrocarburos. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. pp. 92.
72. Vargas R. Y., Gómez V. V., Vázquez L. E., García B. A., Aguilar S. G., Murrieta S. H. y Salmón M. (2008) Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 25, núm. 1, p. 135-144.
72. Vargas G. P. A., Cuellar R. R. y Dussan J., (2004). Biorremediación de residuos del petróleo. HipOtesis/Apuntes científicos unandinos, Universidad de los Andes, Colombia. N° 4. pp. 41 – 49.
73. Viñas C. M., (2005) Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, España. pp. 342.

74. WASTECH (1998). Innovative site remediation technology, design & application, volume 3. Liquid extraction technologies. American Academy of environmental Engineers. USA., pp. 2.3.
75. Webster E., Mackay D., Wania F., Arnot J., Gobas F., Gouin T., Hubbarde J. y Bonell M. (2005). Development and application of models of chemical fate in Canada. Canadian Environmental Modelling Network. CEMN Report No. 200501, Trent University. Canada. pp. 122.
76. Yu R., (2006). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) – Contaminated soil in roller baffled bioreactor. Tesis de Maestria, Universidad de Saskatchewan, Canada. pp. 133.
77. Yukselen Y. y Erzin Y. (2008) Artificial neural networks approach for zeta potential of Montmorillonite in the presence of different cations. Environ. Geol., 54:1059 –1066.