

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

“ESTUDIO ELECTROSMÓTICO DE LA MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELOS FINOS”

Que para obtener el Grado de:

Maestría en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

Ing. Roxana López Dinorín

Director de tesis:

Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

Co-director de tesis:

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cd. Madero, Tams., a 22 de Mayo de 2020

OFICIO No.: U.020/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. ROXANA LÓPEZ DINORÍN
No. DE CONTROL G18073003
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO ELECTROSMICO DE LA MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELOS FINOS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIO:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL:	DR.	ULISES PARAMO GARCÍA
SUPLENTE:	DR.	JUAN JAVIER GONZALEZ BARBOSA
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"®*

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

JAMB 'MCI 'ALMS**



DEDICATORIA

Este trabajo es producto de la paciencia, amor e inspiración brindada por mis hijos Iktan e Itzury y mi amado esposo Osvaldo Barrón Larra quienes siempre han sido el motivo de mi existir. También se lo dedico a mis queridos padres y hermanos por el apoyo, la fe y la confianza que depositan en mí, y quienes, a pesar de la distancia que nos separa, siempre están a mi lado.

Los amo infinitamente...

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por la oportunidad brindada para concluir con esta nueva etapa, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para el desarrollo de mis estudios de maestría y por permitirme colaborar en el “Proyecto de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales” de contaminación que lleva por título “Recuperación de suelos y agua contaminados con hidrocarburos mediante técnicas electroquímicas” con clave 3676 y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira por el apoyo brindado.

“ESTUDIO ELECTROSMÓTICO DE LA MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELOS FINOS”

Roxana López Dinorín

Resumen

En este trabajo se estudia el proceso electrosmótico de la migración de hidrocarburos como una alternativa tecnológica para su desplazamiento en suelos finos, basada en el fenómeno de electroósmosis como principal mecanismo. La remediación electroquímica es una técnica prometedora para suelos con contaminantes inorgánicos, orgánicos y mixtos que consiste en la aplicación de un campo eléctrico de corriente continua sobre el sustrato para mover los contaminantes mediante electroósmosis, electromigración y/o electroforesis, en donde el primero resulta particularmente efectivo en suelos de grano fino.

Se implementa un sistema constituido por una celda electroquímica en el cual el sustrato (suelo fino) es contaminado con hidrocarburo para ser tratado bajo algunos parámetros controlados como: el grado de contaminación (1, 2 y 5 % en peso), electrodos de acero inoxidable, 2 electrolitos y 2 surfactantes, tiempo de tratamiento (24 horas), etc. con el fin de determinar las condiciones que faciliten la movilidad del contaminante para una recuperación efectiva del suelo. Se aplicaron diferentes técnicas para caracterizar el sustrato y el contaminante antes y después del tratamiento por electroósmosis y cuantificar la migración electrosmótica de las especies.

De acuerdo con los datos obtenidos del estudio de la electroósmosis se observó que el sistema con el cual se obtuvieron mejores resultados de desplazamiento de contaminante fue la combinación de dodecil becensulfonato de sodio y sulfato de sodio a 0.01 M (S1E1), en el cual la concentración de contaminante es del 5 %, hacia el ánodo con una concentración de 102.12 mgL⁻¹.

“ELECTROSMÓTIC STUDY OF MIGRATION OF HYDROCARBONS IN FINE SOILS”

Roxana López Dinorín

Abstract

This work studies the electroosmotic process of hydrocarbon migration as a technological alternative for its displacement in fine soils, based on the phenomenon of electroosmosis as the main mechanism. Electrochemical remediation is a promising technique for soils with inorganic, organic and mixed contaminants that involves the application of a direct current electric field on the substrate to move contaminants through electroosmosis, electromigration and/or electrophoresis, where the former is particularly effective in fine grain soils. It implements a system consisting of an electrochemical cell in which the substrate (thin soil) is contaminated with hydrocarbon to be treated under some controlled parameters such as: the degree of contamination (1, 2 and 5 % by weight), stainless steel electrodes, 2 electrolytes and 2 surfactants, treatment time (24 hours), etc. in order to determine the conditions that facilitate the mobility of the contaminant for effective soil recovery. Different techniques were applied to characterize the substrate and contaminant before and after electroosmosis treatment and quantify the electroosmotic migration of species.

According to the data obtained from the electroosmosis study it was observed that the system with which the best results of displacement of contaminant were obtained was the combination of dodecyl becensulfonate sodium and sodium sulfate at 0.01 M (S1E1), in which the concentration of contaminant is 5%, towards the anode with a concentration of 102.12 mgL⁻¹.

ÍNDICE GENERAL

PÁGINA

Resumen.....	vi
Abstract.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
3. Fundamento teórico	8
3.1 . El suelo	8
3.1.1. Agentes generadores de suelos.....	8
3.1.2. Clasificación del suelo	9
3.1.3. El suelo como sistema.....	11
3.1.4. Características físicas y químicas del suelo	12
3.1.5. Características físicas y químicas de las arcillas.....	12
3.2. Contaminación del suelo.....	13
3.2.1. Origen de la contaminación.....	14
3.2.2. Contaminación del suelo por hidrocarburos.....	16
3.2.3. Contaminación del suelo en México	18
3.3. Características generales de los hidrocarburos	19
3.4. Técnicas de remediación de suelos contaminados.....	21
3.4.1. Muestreo y normativas para el manejo de suelos contaminados	24
3.4.2. Planeación de técnicas de remediación	28
3.5. Electrorremediación.....	29
3.5.1. Electroósmosis.	31
3.5.2. Electrolitos y surfactantes	32
3.6. Técnicas de caracterización y cuantificación	33
3.6.1. pH.....	34
3.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	35
3.6.3. Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	37
3.6.4. Espectroscopía infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).....	37

3.6.5. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).....	38
3.6.6. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).....	39
4. Metodología.....	40
4.1. Muestreo en campo.....	41
4.2. Diseño de la celda electroquímica.....	41
4.3. Caracterización del sustrato antes de contaminar.....	42
4.3.1. Separación de partículas finas.....	43
4.3.2. Microscopía estereoscópica.....	44
4.3.3. Dispersión dinámica de luz.....	44
4.3.4. Microscopía electrónica de barrido.....	45
4.3.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para suelo fino.....	46
4.4. Caracterización del hidrocarburo contaminante.....	46
4.4.1. Densidad.....	47
4.4.3. Espectroscopía ultravioleta visible.....	49
4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para el hidrocarburo.....	50
4.5. Contaminación del sustrato.....	50
4.6. Matriz experimental.....	51
4.7. Análisis de sustrato después del tratamiento.....	52
5. Análisis y resultados.....	53
5.1. Caracterización del sustrato.....	53
5.1.1. Separación de partículas finas.....	53
5.1.2. Microscopía estereoscópica.....	54
5.1.4. Dispersión dinámica de luz.....	56
5.1.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para suelo fino.....	57
5.2. Caracterización del hidrocarburo.....	59
5.2.1. Densidad.....	59
5.2.2. Análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).....	60
5.2.3. Espectroscopía ultravioleta visible.....	60
5.2.4. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier para el hidrocarburo.....	63
5.3. Caracterización y cuantificación de la migración del contaminante.....	67
5.3.2. Espectroscopía ultravioleta visible.....	70

5.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	73
6. Conclusiones y recomendaciones.....	76
Conclusiones.....	76
Recomendaciones.....	76
Bibliografía.....	77
Anexos.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 3.1. Fuentes de contaminación y su origen	15
Tabla 3.2. Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo.....	25
Tabla 3.3. Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelos de uso mixto....	27
Tabla 3.4. Número mínimo de puntos de muestreo de acuerdo con el área contaminada.....	27
Tabla 3.5. Técnicas de recuperación. PM: peso molecular; BETX: Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno; TCE: Tricloroetano.....	29
Tabla 3.6. Descripción de los electrolitos y surfactantes.....	33
Tabla 4.1. Caracterización del sustrato antes de contaminar.....	43
Tabla 4.2. Caracterización del contaminante.....	47
Tabla 4.3. Matriz experimental.....	52
Tabla 5.1. Análisis FTIR de suelo fino Altamira: puntos máximos con mayor absorción.....	58
Tabla 5.2. Fracciones SARA del crudo Altamira	60
Tabla 5.3. Ecuación de la recta y R ² de los compuestos bencénicos, compuestos nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas del hidrocarburo, donde A representa la absorbancia y C la concentración.....	63
Tabla 5.4. Análisis FTIR de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos Altamira: puntos máximos con mayor absorción.....	65
Tabla 5.5. Análisis FTIR de inorgánicos del hidrocarburo Altamira: puntos máximos con mayor absorción.....	66
Tabla 5.6. Resultados de las combinaciones con mayor concentración de especies en el cátodo.....	72
Tabla 5.7. Resultados de las combinaciones con mayor concentración en el ánodo.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 3.1. Diagrama para la clasificación general del suelo de acuerdo con el Sistema Unificado para la Clasificación del Suelo (SUCS).....	11
Figura 3.2. Ciclo de los metales pesados.....	16
Figura 3.3. Clasificación general de los hidrocarburos.....	20
Figura 3.4. Técnicas de remediación in situ.....	23
Figura 3.5. Técnicas de remediación ex situ.....	24
Figura 3.6. Diagrama de flujo de procedimiento generalizado para muestreo y remediación de suelos contaminados.....	26
Figura 3.7. Proceso de electroósmosis, movimiento de contaminantes de ánodo a cátodo.....	31
Figura 3.8. Escala del pH del suelo.....	34
Figura 3.9. Esquema general de los principales componentes del microscopio electrónico de barrido.....	36
Figura 4.1. Esquema general del seguimiento de la metodología experimental.....	40
Figura 4.2. Adquisición de muestras aleatoriamente.....	41
Figura 4.3. Diseño de celdas electroquímicas para la experimentación.....	42
Figura 4.4. Separación del suelo en sus fracciones de suelo fino y suelo grueso.....	44
Figura 4.5. Determinación del tamaño de las partículas de suelo fino a partir de DLS. a) refractómetro digital Abbemat, b) equipo DLS Litesizer y c) preparación de la celda.....	45
Figura 4.6. a) espectrofotómetro Spectrum One, Perkim Elmer, b) portamuestras del equipo y c) preparación de pastillas.....	46
Figura 4.7. Preparación del rack con bomba de vacío para obtención de la fracción inorgánica.....	48
Figura 4.8. a) cromatografía por columna abierta de la fracción de saturados, aromáticos y resinas, b) filtrado para separación de fracciones SAR.....	49
Figura 4.9. Estructura molecular del ciclohexano.....	50

Figura 4.10. Contaminación del sustrato al 1%, 2% y 5 % en peso.	51
Figura 5.1. Separación de las partículas del suelo en sus fracciones grava, arena y finos (limo y arcilla).	54
Figura 5.2. Imagen con microscopio estereoscópico a) suelo grueso, b) suelo fino.	54
Figura 5.3. MEB de partícula de suelo fino.	55
Figura 5.4. Espectroscopía EDX de suelo fino.	56
Figura 5.5. Análisis cuantitativo de la composición elemental del suelo fino en % peso.	56
Figura 5.6. Distribución bimodal de tamaños de partículas de suelos finos.	57
Figura 5.7. Espectroscopía FTIR del suelo fino.	58
Figura 5.8. Comportamiento de la densidad y los ° API con respecto a la temperatura.	59
Figura 5.9. Fracciones SARA del crudo Altamira.	60
Figura 5.10. Espectro UV-vis de hidrocarburo en solución con ciclohexano a diferentes concentraciones 10-100 mgL ⁻¹	61
Figura 5.11. Curva de calibración representativa de los compuestos bencénicos, compuestos nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas del hidrocarburo.	62
Figura 5.12. Espectros FTIR de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) del hidrocarburo.	64
Figura 5.13. Espectro FTIR de fracción inorgánicos del hidrocarburo Altamira.	66
Figura 5.14. Celda antes y después del tratamiento electroosmótico.	68
Figura 5.15. Cambios en el pH inicial y final de las regiones anódica, central y catódica para cada una de las combinaciones de experimentos.	69
Figura 5.16. Espectroscopía ultravioleta visible de la región anódica (a) y catódica (b) después del tratamiento electroosmótico.	71
Figura 5.17. Espectroscopía FTIR de la región anódica del suelo después del tratamiento por electroósmosis.	74

Figura 5.18. Espectroscopía FTIR de la región catódica del suelo después del tratamiento por electroósmosis.....74

1. INTRODUCCIÓN

La amplia diversidad de fuentes contaminantes por hidrocarburos, tales como: el mal manejo de los residuos industriales, las fugas en los ductos y tanques de almacenamiento y/o transporte, los accidentes durante el transporte, las tomas clandestinas, la manipulación y falta de cultura social acerca de los residuos tóxicos, entre otros, representan los principales focos de contaminación del suelo [1].

De acuerdo con la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la industria química se encuentra en primer lugar entre aquellos que contribuyen con la mayor cantidad de contaminantes en el suelo; sin embargo, la industria petrolera y petroquímica se ubican en el cuarto lugar. Tamaulipas se caracteriza por ser una región productora de hidrocarburos, la zona sur del estado, en Altamira se encuentran distribuidos 1,248 pozos de los cuales actualmente operan 623, además se localiza una refinería en Ciudad Madero, por lo que es importante mencionar que son fuentes de contaminación y se han convertido en puntos clave para el estudio de técnicas electroquímicas para la remediación del suelo, por lo que entender los principales mecanismos de migración de los contaminantes como la electroósmosis, juega un papel importante para la implementación de los parámetros más adecuados que permitan su movilidad en suelos finos [2].

Existen diferentes técnicas para la remediación o remoción de estos contaminantes, tanto *ex situ* como *in situ*, actualmente se busca incrementar el uso de estas últimas con el fin de reducir riesgos y costos de manipulación del suelo contaminado, sin embargo, en la mayoría de los casos es necesario la combinación de ambas técnicas [3].

La remediación electroquímica es una técnica prometedora para suelos con contaminantes inorgánicos, orgánicos y mixtos que consiste en la aplicación de un campo eléctrico de corriente continua sobre el suelo, para extraerlos mediante mecanismos de electroósmosis, electromigración y/o electroforesis. El tamaño de las partículas es uno de los rasgos físicos más importantes del suelo, por lo tanto, se puede clasificar en grueso y fino, estas últimas tienen un diámetro promedio de 0.075 mm de acuerdo con el SUCS (Sistema Unificado para la Clasificación del Suelo); características como tamaño, forma, composición química, etc., están relacionadas con el fenómeno de la electroósmosis que resulta efectivo en suelos de grano fino [4].

Esta problemática se estudia para analizar el efecto de la electroósmosis como principal mecanismo de migración de hidrocarburos en suelos finos contaminados, adquiriendo muestras provenientes de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

la zona de Altamira tanto del suelo como del hidrocarburo por su cercanía al Centro de Investigación en Petroquímica del ITCM, las cuales se separaron en su fracción fina, posteriormente se llevó a cabo la caracterización del sustrato y del hidrocarburo.

Para el tratamiento electroquímico fue necesario diseñar la celda experimental en vidrio, en la cual se trabajaron diferentes niveles de contaminante (al 1, 2 y 5 % en peso), empleando dos electrolitos (sulfato de sodio y sulfato de amonio) y dos surfactantes distintos (dodecil becensulfonato de sodio y dodecil sulfato de sodio) durante 24 horas con la finalidad de estudiar el efecto de cada uno de ellos en la migración del contaminante e identificar los parámetros bajo los cuales se logró una mayor movilidad de contaminantes.

El trabajo se encuentra estructurado de la siguiente manera:

En el primer capítulo se desarrolla el estado del arte con una breve descripción de los trabajos de investigación relacionados con métodos de electrorremediación aplicada a suelos contaminados. El segundo capítulo se refiere el origen y las características principales del suelo, la clasificación de acuerdo con el tamaño de las partículas y las principales fuentes de contaminación, además se incluyen las características generales de los hidrocarburos.

Después en el tercer capítulo se describe, el desarrollo experimental utilizado para la caracterización tanto del sustrato como del hidrocarburo de la zona, posteriormente los diferentes sistemas utilizados para realizar el tratamiento por electroósmosis al suelo y las técnicas aplicadas para la confirmación de la movilización del contaminante.

En el cuarto capítulo, se presenta el resultado obtenido en este proyecto, la migración de contaminantes del cátodo al ánodo y su comportamiento en términos de sus características físicas y químicas en suelos finos mediante el análisis por espectroscopía FTIR, SARA, MEB así como la cuantificación de las concentraciones de contaminante que se movilizó mediante la caracterización por espectroscopía UV-vis. Por último, se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

2. ANTECEDENTES

En los últimos años se han realizado diversos estudios relacionados con la recuperación del suelo contaminado con hidrocarburos, debido al incremento de dicha problemática a nivel mundial. Las técnicas más aplicadas son a partir de la biorremediación, sin embargo, actualmente las investigaciones que involucran electrorremediación han ido incrementando con el paso del tiempo.

Durante la electrorremediación se pueden presentar distintos fenómenos como la electromigración, electroforesis y electroósmosis, S. K. Puppala y col. [5] realizaron algunas de las primeras investigaciones aplicando técnicas de remediación electrocinética para suelos con alta capacidad de sorción determinando que es factible extraer metales en este tipo de suelos, pero al emplear corrientes más altas y períodos de procesamiento más largos se incrementa el gasto de energía y el costo. Las reacciones generadas en el cátodo aumentan el pH que generan la precipitación e inmovilización de los metales, para evitarlo hicieron pruebas utilizando ácido acético como neutralizante y una membrana que selecciona los iones (nafion) la cual resultó menos eficiente. La muestra de suelo que utilizaron fue una mezcla del 4% de ilita, 8% de caolinita, 5% de montmorillonita y un 47% de arena fina. Esta investigación aporta datos importantes para la parte experimental de este trabajo en cuanto al monitoreo del pH y las reacciones que se producen al utilizar periodos largos de tratamiento.

Posteriormente se hizo una revisión del trabajo realizado por J. D. Mckinley y col. [6] en donde aplican algunas técnicas de caracterización, tales como: cromatografía iónica (IC), carbono orgánico total (TOC), microscopía electrónica de barrido (MEB), por medio de las cuales analizan la relación entre la composición química del contaminante y el pH de tal manera que determinaron que si los contaminantes tienen, como parte de su composición, metales complejos, estos tienden a tener altas concentraciones de pH. Para analizar la parte sólida (partículas) de las muestras, llevaron a cabo un análisis por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Como parte de la caracterización determinaron que los metales presentes en el suelo con mayor concentración eran el aluminio, cobre y níquel, además el mecanismo principal para su movilización es el flujo electroosmótico y la electromigración, siendo el primero el fenómeno de interés en esta tesis. Además, notaron que materiales con alto contenido orgánico tiene presentan mejor movilidad de contaminantes, pero si los metales tienen una buena afinidad con la materia orgánica habrá un incremento en el pH debido a la disolución de esta. Las muestras utilizadas están conformadas principalmente por sílice, calcita y hematita, las cuales no pueden absorber cantidades significativas de metales pesados, cobre y níquel fueron los que presentaron mayor dificultad para ser removidos

La aplicación de otras técnicas para la remoción junto con electroremediación se hizo cada vez más aplicada y H. I. Chung y col. [7], estudiaron la implementación de ultrasonido para la eliminación de plomo y fenantreno, la aplicación de electrocinética combinada con ultrasonido para la remoción de contaminantes provenientes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, principalmente para separar específicamente dos distintos componentes; los metales por medio de electrocinética y los orgánicos a partir de ultrasonido. El tipo de suelo que utilizaron fue arcilla natural la cual fue contaminada con plomo y fenantreno, observaron un aumento en el flujo de salida, en la permeabilidad y en la tasa de eliminación de contaminantes en ambas pruebas, el caudal acumulado y la tasa de eliminación de contaminantes son más altos por efectos de vibración, cavitación y sonicación, la acción ultrasónica aumentó un 19% el flujo de salida, el pH disminuyó ligeramente debido a que aumenta el flujo de salida y el avance del frente ácido, la tasa de eliminación de plomo y fenantreno fueron del 88% para la prueba electrocinética y aumentó en un 91% al incluir la técnica ultrasónica, por lo que recomendaron aplicar procesos combinados para la remediación efectiva de contaminantes iónicos y no iónicos del suelo.

Los resultados obtenidos por S. Wiczorek y col. [8] gracias a la aplicación de electrocinética para la remediación de un suelo contaminado con cromo, cobre, níquel y zinc hasta profundidades mayores a 4 m, resultaron exitosas a nivel laboratorio, posteriormente procedieron a implementar la técnica directamente en campo con el diseño de una planta piloto para el tratamiento *in situ* de un volumen de suelo de 12 m³. A nivel laboratorio, los electrodos se colocaron en pozos con membranas que seleccionan los iones, de modo que mantiene el suelo insaturado y permite la transferencia de iones contaminantes a los pozos, los cambios de pH fueron controlados, se implementó un sistema de riego y drenaje para permitir el flujo electroosmótico y la desecación anódica, el potencial de corriente continua aplicada fue de 70 V y una intensidad de campo eléctrico de 2.2 Vcm⁻¹. Se obtuvieron tasas de eliminación de contaminantes que ascendieron hasta 27% y 66% (P/P) de las concentraciones iniciales de cromo, zinc, cobre, y níquel, donde estos tres últimos se fueron acumulando en el cátodo, mientras que las especies del cromo se movilizaban hacia el ánodo. Para la planta piloto de 12 m³ se utilizó un rectificador que suministra una potencia de 500 V y una corriente máxima de 30 A para lograr la velocidad de transporte similar a las obtenidas en laboratorio con un tiempo de operación de 10 meses. Los parámetros establecidos por estos investigadores permiten tener una idea de la potencia requerida para lograr la movilidad de algunos contaminantes, además de la posibilidad de implementar la técnica con éxito directamente en campo.

La teoría sobre el tratamiento electroosmótico del suelo para mejorar algunas propiedades físicas fue analizado por S. Hansbo y col. [9], quienes hacen referencia a la correlación entre las características

convencionales del suelo y los parámetros importantes como la resistividad del suelo y el coeficiente de permeabilidad electroosmótica. Señalan que el tratamiento electroosmótico provoca una consolidación del suelo, también que esta técnica tiene ciertos efectos como la producción de gases debido a las reacciones electroquímicas, por lo que recomendaron colocar en los cátodos un dispositivo de bombeo para eliminar el efecto del reflujo hidráulico.

Para mejorar las técnicas de remediación electroquímica de suelos contaminados, A. T. Yeung y col. [10] hacen una revisión donde describen las técnicas más utilizadas para la remoción de contaminantes, las cuales sugieren el uso de membranas de intercambio iónico, óxido-reducción, control del pH, fibras cerovale, biorremediación, entre otras, y señalan que este tipo de tecnología es particularmente efectiva en suelos finos por su baja conductividad hidráulica y gran área superficial.

Una investigación sobre el grado de la afectación de suelos contaminados con hidrocarburos realizada por V. E. Martínez [11] de un suelo arcilloso el cual se encuentra cerca de un campo de almacenamiento en Veracruz para confirmar la presencia de gasolina, diésel y combustóleo, a partir de la caracterización de suelo arcilloso, inicialmente se realizó sin la presencia de contaminantes para usar los valores como patrón, posteriormente prepararon muestras con los 3 contaminantes mencionados a diferentes concentraciones (100, 500, 1000, 5000, 10000, 20000, 30000, 50000 y 150000 mg kg⁻¹) y determinaron el efecto del hidrocarburo en algunas propiedades del suelo como la textura, pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, porosidad, densidad real y aparente. Además, llevaron a cabo el análisis granulométrico de la muestra para definir sus características físicas y químicas y conocer su textura, pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, densidad real, densidad aparente, porosidad antes y después agregar el contaminante. Sus resultados indican que los efectos más significativos en la muestra fueron en la textura, materia orgánica, densidad real y porosidad del suelo arcilloso, estos varían dependiendo de la concentración y el tipo de contaminante, por ejemplo, la gasolina no provoca cambios significativos en propiedades físico-químicas del suelo, pero si tiene efectos importantes sobre la materia orgánica al encontrarse un incremento proporcional a la concentración, el combustóleo provoca mayores efectos en la textura, materia orgánica y finalmente el diésel tiene mayor efecto en la materia orgánica incrementando considerablemente a concentraciones mayores a los 20000 mg kg⁻¹.

Para conocer acerca de la teoría de la electroósmosis basada en el modelo de Helmholtz-Smoluchowski, la investigación hecha por A. Asadi y col. [12] señalan que la tasa de flujo electroosmótico se controla mediante el coeficiente de permeabilidad electroosmótica del suelo que depende del potencial zeta, lo que permite comprender el comportamiento del flujo a través de un medio permeable cuando se aplica una corriente eléctrica, también mencionan que la presencia de cargas positivas excesivas en la superficie del suelo, una fuerza provocada por dicha corriente transporta el agua desde el ánodo hasta el cátodo.

Para analizar otros tipos de remediación del suelo, De la Rosa Cruz y col. [13] hicieron una investigación aplicando una técnica de biorremediación de suelos contaminados por plaguicidas, enfocado principalmente para determinar los daños ocasionados al medio ambiente por contaminantes sintetizados, utilizando biosurfactantes y considerando algunos parámetros como la humedad del suelo, la temperatura, la absorción y desorción del hidrocarburo contaminante, para conocer los mecanismos de dispersión del contaminante a través de los diferentes tipos de suelo. Posteriormente se aplicó la electroósmosis como un tratamiento en arcillas en la que K. Alaydi y col. [14] sometieron 2 diferentes tipos de arcilla para medir la permeabilidad electroosmótica. Utilizaron agua salina, considerando que su resistencia eléctrica es alta, suministraron una corriente eléctrica distinta, a una se le aplicaron 13 V y a la otra muestra no se le aplicó corriente. Con esto pudieron confirmar que la celda a la que se le aplicó la corriente eléctrica aumentó el flujo significativamente, la electroósmosis contribuyó en casi un 90% del volumen de agua inicial, sin embargo, tuvieron algunos detalles como la producción de gases, fugas y pérdidas de corriente en el sistema. En esta investigación recomiendan usar un fluido no conductor como el aceite, como líquido circundante para detectar cualquier fuga y eliminar la posibilidad de pérdida actual, además el uso de electrodos de grafito y el tratamiento de los gases producidos. Por otro lado, centrándose en el grado de contaminación y el consumo de energía suministrada para el tratamiento electroquímico de suelos contaminados con petróleo.

C. Streche y col. [15] estudiaron la recuperación de suelos contaminados con petróleo aplicando técnicas electroquímicas en dos experimentos sometidos a condiciones distintas, el suelo se contaminó con diésel, se consideraron diferentes cantidades de suelo, niveles de intensidad de corriente (0.25 A y 0.5 A), grados de contaminación y el tiempo de tratamiento electroquímico. De acuerdo con sus resultados, observaron que el suelo tiende a acidificarse en la parte del ánodo, por lo que las reacciones de oxidación tuvieron mayor eficacia para la eliminación de los contaminantes, por otro lado, el grado de remediación para la eliminación de hidrocarburos de petróleo aumentó con el tiempo un 20% durante 7 días. Identificaron diferencias en la eficiencia del tratamiento al cambiar la cantidad de suelo y lograr disminuir el porcentaje de contaminación, aplicando una intensidad

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

eléctrica mayor en una cantidad menor de suelo contaminado. El consumo de energía disminuye al aumentar la cantidad de suelo tratado, aproximadamente un 56%, además, sugirieron que, si un suelo contaminado posee las propiedades apropiadas de humedad, pH, conductividad, etc., el uso del tratamiento electroquímico podría ser factible y exitoso.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. El suelo

El suelo es un componente esencial del medio ambiente que tarda miles de años en formarse y tiene varias funciones para el mantenimiento de la vida en el planeta, todas ellas y el uso que se le da es muy variado, desde el hábitat de distintos seres vivos, la obtención de alimentos, extracción de materiales hasta el soporte para una construcción. Todo influye de modo que puede ocasionar problemas de degradación y pérdida o modificación de la calidad del suelo, por tal motivo, es considerado como un recurso no renovable [16]. México cuenta con una gran diversidad de suelos gracias a las grandes variaciones en su topografía, las variaciones de altitud, clima y tipos de rocas que existen en el país.

El suelo no tiene una definición específica porque está asociada a distintas áreas de estudio, desde el punto de vista de la geotécnica, es un material no consolidado que se encuentra sobre el lecho rocoso, para la ingeniería civil es el material sobre el que se construye y excava, depende del tipo y características de la obra que se desea construir. En la agricultura, el suelo se define como una capa de material fértil que recubre la superficie de la Tierra y que es explotada por las raíces de las plantas y a partir de la cual obtienen sostén, nutrimentos y agua.

La Sociedad Americana de la Ciencia del Suelo (SSSA, por sus siglas en inglés), hace una definición, basándose en el origen y los factores ambientes, como la capa superficial de material mineral y orgánico no consolidado, que sirve de medio natural para el crecimiento de las plantas, y que ha sido expuesto a factores que lo originaron (clima, topografía, materia orgánica y tiempo) y que debido a la interacción de éstos, ha sufrido cambios constantes en sus propiedades físicas, químicas, biológicas y morfológicas del sustrato rocoso del que se originó, por lo tanto, el suelo no se considera como roca ni sedimento geológico, es el producto originado por alteraciones e interacciones que experimentan estos materiales [17].

3.1.1. Agentes generadores de suelos

El proceso para dar origen a los suelos comienza cuando la corteza terrestre es atacada por distintos agentes desintegradores, entre los que destacan: el aire y el agua causando el rompimiento o la ruptura de las rocas que la conforman.

Estos agentes se pueden clasificar en agentes de desintegración mecánica y descomposición química.

Cuando se habla de desintegración mecánica, se refiere a la intemperización de las rocas por agentes físicos como los cambios de temperatura (congelamiento del agua en grietas y/o fracturas de las rocas), acción biológica por efectos por organismos y plantas, etc. La descomposición química es la acción de agentes que atacan las rocas (principalmente el agua) y que pueden modificar algunas de sus características como su composición química o mineralógica, algunos de estos agentes son el agua, la oxidación, la hidratación y la carbonatación [4].

La formación del suelo es un proceso constante pero sumamente lento, se calcula que para tener un centímetro de suelo en la capa superficial son necesarios entre 100 y 400 años, por lo cual se considera que el suelo es un recurso natural no renovable en la escala de tiempo humana [17]. Como anteriormente se mencionó, el concepto de suelo no es único, ya que depende de los fines de su estudio, una clasificación es de acuerdo con el origen de las partículas y que se refiere principalmente a los mecanismos de transporte que dieron origen al suelo, esta clasificación se le conoce como: suelos residuales y transportados. La diferencia entre ellos es que las partículas de los suelos residuales provienen de la desintegración de las rocas que se encuentran *in situ* y que son depositan en el mismo lugar. Los suelos transportados son aquellos en los que las partículas que se encuentran en el lugar fueron transportadas a través de un agente (agua, viento, ríos, etc.) y depositadas en otro sitio.

Otra clasificación es de acuerdo con el tamaño de las partículas y es una de las más importantes debido a que proporciona información sobre las características físicas de las partículas que componen el suelo, su distribución, en efecto, algunas propiedades sobre su comportamiento mecánico, indispensables principalmente para fines geotécnicos [4].

3.1.2. Clasificación del suelo

La clasificación concerniente en esta investigación hace referencia al tamaño de las partículas, por lo que es indispensable hablar acerca de la granulometría, que consiste en el análisis para determinar la distribución y descripción de la variación de tamaños de las partículas que conforman el suelo, de tal manera, que es posible conocer algunas propiedades mecánicas. El análisis granulométrico, es un método específico para suelos gruesos que ayuda a determinar si un suelo tiene amplia gama de tamaños (bien graduados) o no, indicando si el comportamiento ingenieril de dicho suelo es favorable o será necesario algún proceso, como la compactación, por ejemplo, para mejorar algunas

propiedades mecánicas e hidráulicas del suelo, sin embargo, es posible lograr una separación de suelos finos y gruesos a partir de este método.

Para otorgar una clasificación a una muestra de suelo existen varios sistemas que van acorde al uso que se le da al suelo, para cuestiones de ingeniería, dos de ellos son los más utilizados:

- 1) El Sistema Unificado de Clasificación del Suelo (SUCS) es el sistema más utilizado en la mayor parte de los trabajos de ingeniería civil y geología, permite obtener información pertinente de las características principales de un suelo a partir del análisis granulométrico.
- 2) El sistema de clasificación de la *American Association of State Highway Officials* (AASHTO) se usa principalmente para la construcción de carreteras.

La selección de tamaño de las partículas de suelo fino es crucial debido a que es un sistema de partículas heterogéneas que permitirá entender la relación entre suelo-contaminante a diferentes concentraciones y elegir los parámetros adecuados al aplicar la técnica de electrorremediación [4], para ello es indispensable conocer la clasificación basada en el SUCS (Anexo A) en donde indica la separación de las partículas en 2 principales grupos: suelos gruesos y finos de una técnica de granulometría utilizando conjunto de tamices con aberturas específicas [18], a través de la cual se obtiene el porcentaje de partículas que pasan a través de una malla cuya abertura está estandarizada. Para clasificar un suelo fino se consideran aquellas partículas que pasan por el tamiz N° 200, partículas con diámetro menor a 0.075 milímetros y que representan más del 50% del total de la muestra analizada, por otro lado, para determinar si un suelo es grueso, se consideran aquellas partículas que representan más del 50% de la muestra que no traspasa el tamiz 200, es decir, sus diámetros son mayores a 0.075 milímetros (Figura 3.1). Estas clasificaciones a su vez se van desglosando en subdivisiones para proporcionar mayores detalles sobre las características físicas de la muestra, en el caso del suelo fino hay dos categorías; limos y arenas, en suelo grueso se identifican la grava y arena.

Una de las características de las gravas y las arenas es que son fragmentos de rocas que pueden contener partículas de cuarzo, feldespato y otros minerales. Los suelos finos son fragmentos microscópicos de suelo conformados por diminutos fragmentos de cuarzo y algunas partículas en forma de escamas (hojuelas) provenientes minerales micáceos como por ejemplo la muscovita.

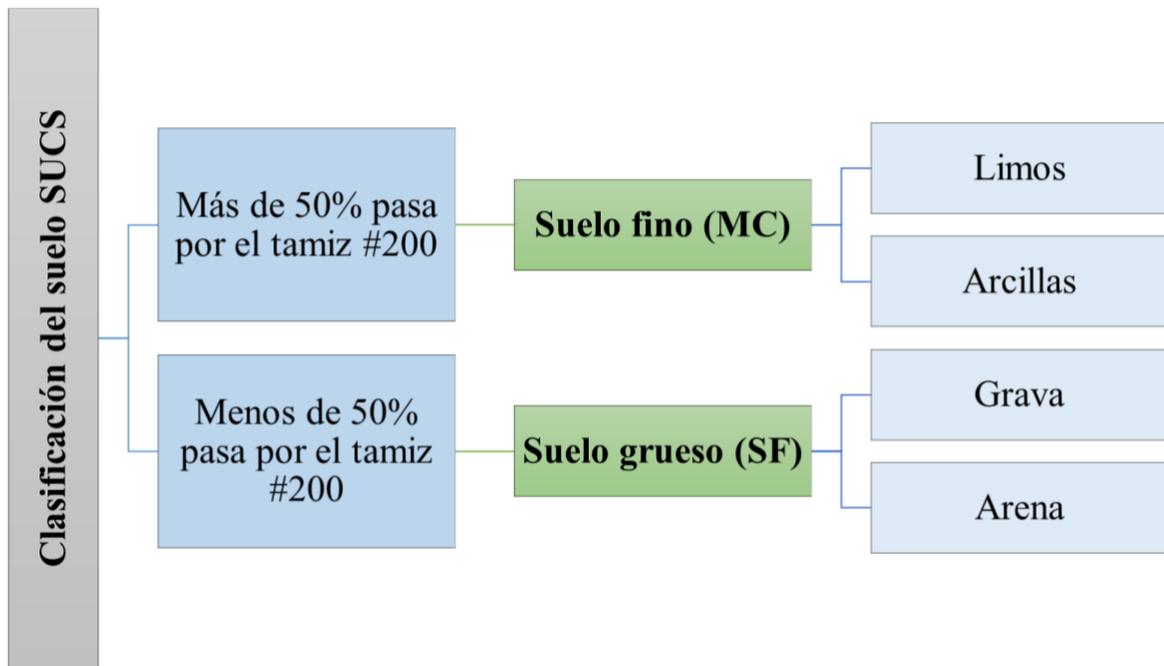


Figura 3.1. Diagrama para la clasificación general del suelo de acuerdo con el Sistema Unificado para la Clasificación del Suelo (SUCS).

Por lo tanto, para poder clasificar apropiadamente un suelo utilizando este sistema es necesario conocer el porcentaje de grava, arena, limo y arcilla, de ser necesario otras propiedades como el coeficiente de uniformidad y curvatura, el límite líquido e índice de plasticidad, que se determinan con ayuda del análisis granulométrico y otras pruebas para conocer algunas propiedades físicas del suelo como la plasticidad exclusiva de las arcillas.

3.1.3. El suelo como sistema

El suelo es considerado como un sistema abierto (tiene entradas y salidas) y dinámico que puede variar con el tiempo dependiendo de la propiedad que se desea estudiar (por ejemplo, el contenido de humedad), además es un medio poroso constituido por 3 fases principales [19]:

- **Fase sólida:** está conformada por compuestos orgánicos e inorgánicos, estos últimos conforman la mayor parte.
- **Fase líquida:** se refiere al agua contenida en el suelo que contiene iones disueltos a bajas concentraciones (excepto en suelos salinos) y otras sustancias en solución o suspensión. La cantidad de agua puede variar, al igual que su composición en lapsos de tiempo o a lo largo del día. Esta fase permite que ocurran reacciones químicas y transformaciones en el suelo, hace

posible el suministro de nutrientes y agua indispensables para los seres vivos que habitan *in situ*. La humedad en el suelo influye de forma significativa en la actividad biológica, un suelo con bajo porcentaje de humedad tiene un bajo porcentaje de actividad microbiana, por otro lado, demasiada humedad impide el intercambio de gases y oxigenación del suelo.

El agua contenida puede ser de tres tipos: gravitacional (disponible para los microorganismos y raíces de las plantas), capilar (en los poros) y osmótica (retenida por las partículas de arcilla y humus).

- **Fase gaseosa:** está compuesta por los gases contenidos en el aire, estos son: oxígeno, nitrógeno, anhídrido carbónico, vapor de agua, etc., los cuales se movilizan por difusión debido al gradiente de concentración entre dos puntos. También se le conoce como aireación y es indispensable para cumplir con diferentes procesos biológicos que requieren oxígeno y a cambio generan anhídrido carbónico. El contenido de aire y su composición dependen de la interacción entre el suelo, el agua y la materia orgánica.

3.1.4. Características físicas y químicas del suelo

Las funciones que desarrolla un suelo tales como el almacenamiento y circulación del agua, la humedad, aireación, crecimiento de raíces de las plantas, temperatura, susceptibilidad a la erosión, etc. están determinadas en gran parte por sus propiedades físicas y químicas. El conocimiento de las propiedades del suelo permite determinar si ha sufrido cambios en su composición o estructura química cuando hay una reacción química, algunas de las características que pueden verse modificadas son: materia orgánica, pH, el intercambio catiónico, etc.

Como anteriormente se mencionó, el suelo es un agregado natural no consolidado de granos minerales que en conjunto le atribuyen ciertas propiedades físicas y químicas, dependiendo de los elementos que actúen sobre él. Algunas de estas propiedades son [4]:

- **Propiedades físicas:** estructura, porosidad, permeabilidad, aireación, humedad, textura, etc. Las propiedades físicas dependen principalmente del tamaño de las partículas y de su forma.
- **Propiedades químicas:** intercambio catiónico, estabilización de nutrientes, pH, composición mineralógica, etc.

3.1.5. Características físicas y químicas de las arcillas

Los minerales de arcilla se dividen en cuatro grupos principales: grupo de caolinita, illita, espectita y vermiculita, son consideradas como isoestructurales, pueden tener formas isomórficas variadas en su

estructura y dependiendo del tipo es la clasificación que se asigna, de la gran variedad de arcillas que existen, las esmectitas son las más abundantes en el mundo, este es un grupo de filosilicatos cuya composición corresponde a los silicatos aluminicos-magnésicos de Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} y Li^+ hidratados. Una de las características más importantes es que pueden aceptar o donar electrones en algunas reacciones químicas y esto se debe a su composición química

Las arcillas son consideradas hidróxidos de silicio, aluminio o magnesio debido a la presencia de oxígeno en mayor o menor proporción que los otros elementos. La mayoría de los minerales de arcilla tienen láminas cargadas negativamente, con la excepción de los hidróxidos, minerales cargados positivamente, talco neutro y pirofilita. La superficie de arcilla está cargada negativamente y requiere de iones cargados positivamente, esto tiene una relación con la capacidad de intercambio de cationes (CIC) y difiere de acuerdo a la composición de cada tipo de arcilla, esto es, los cationes intercambiables, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , son atraídos por la superficie con carga negativa de la capa intermedia en partículas de arcillas, estos cationes también atraen y atrapan moléculas de agua [14]. Además, el tamaño micrométrico de las arcillas le adjudica la capacidad de reactividad superficial, la carga superficial de las arcillas puede alterarse por la adsorción de contaminantes y los cambios de pH en los poros y su estructura.

La montmorillonita es un tipo de arcilla perteneciente al grupo de las esmectitas, es una especie con buena capacidad para expandirse, tiene dos capas tetraédricas de (SiO_4) que cubren una capa central octaédrica de (AlO_6) , tiene una alta área superficial y gran capacidad de intercambio catiónico comparado con otras especies arcillosas, los cationes pueden adsorberse por atracciones electrostáticas en el espacio basal o se pueden formar enlaces covalentes con los grupos funcionales en los bordes, de tal modo que la distribución de los cationes en la montmorillonita depende de la fuerza iónica, el pH y el tipo de ión absorbido [20].

3.2. Contaminación del suelo

La contaminación del suelo se presenta cuando hay una degradación al añadirse compuestos orgánicos e inorgánicos no deseables que tienen efectos adversos sobre la calidad y funcionamiento del suelo, tales como: inhibición del crecimiento de plantas, toxicidad, o bien que se pueden propagar o transferir a otro medio ambiental, afectando los mantos freáticos del subsuelo y alterando la calidad del agua y la sostenibilidad ecológica. La acumulación de sustancias a niveles que alteran de forma negativa el comportamiento del suelo lo degrada a tal nivel que se considera tóxico para los

organismos que habitan en él. Las características físicas y químicas del suelo le proporcionan cierta capacidad de autorrecuperarse, sin embargo, cuando los niveles de toxicidad son superados, dicha capacidad se vuelve nula cabe mencionar que el suelo puede actuar como una barrera protectora que actúa como filtro al descomponer, neutralizar o almacenar cierto tipo de contaminantes, pero cuando se superan sus límites de depuración se considera como una fuente de contaminación [21].

La degradación del suelo puede ser física, química y/o biológica; se dice que es física cuando se modifican propiedades naturales como la porosidad, permeabilidad, la textura, etc., de tal forma que tiende a compactarse, endurecerse, erosionarse, desertificarse, etc. La degradación química generalmente provoca pérdida de fertilidad, cambios en el pH y desequilibrio elemental de tal modo que puede contener componentes tóxicos, acidificarse o generar alteraciones en el contenido de sales. Cuando el suelo sufre la pérdida de materia orgánica y hay una reducción de la fauna, se dice que la afectación es biológica.

El comportamiento de los contaminantes en el suelo está relacionado con sus propiedades químicas, fenómenos de adsorción y desorción en superficie, materia orgánica, composición y propiedades físicas y químicas del suelo, entre otros, ya que determinan la velocidad y la dirección en la que se distribuyen a través de este.

Los efectos negativos derivados de la contaminación pueden tardar un cierto periodo de tiempo para que puedan hacerse evidentes, generalmente es en el momento en el que el suelo está gravemente afectado, cuando ya se visualizan efectos negativos en el agua, el aire, la salud humana y ecológica [18].

3.2.1. Origen de la contaminación.

La contaminación del suelo puede generarse de forma natural o antropogénica, un ejemplo de la primera es cuando se concentran determinados elementos metálicos debido a la evolución del suelo, tal es el caso de los suelos que se desarrollan a partir de rocas con alto contenido de Cr, Ni, Cu y Mn como las serpentinitas las cuales son de origen metamórfico particularmente por edafogénesis acelerada. Lo más común es que la contaminación sea de origen antropogénica, es decir, por acción del hombre [18].

Las sustancias contaminantes tienen características muy variadas pero todas ellas provienen del mal manejo de residuos industriales, urbanos, falta de mantenimiento en sectores de la industria petrolera, prácticas agrícolas inadecuadas (pesticidas, productos fitosanitarios, fertilizantes, etc.), aguas

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

residuales, etc., todas estas representan focos que contienen elementos que en altas concentraciones son considerados como contaminantes.

El tipo de afectación es diferente dependiendo de la fuente que genera la contaminación, en el caso de daños causados por el sector industrial por derrames de hidrocarburos, es de tipo puntual, dependiente de la fuente de origen, será la difusión del contaminante a través del suelo. En la Tabla 3.1 se muestran algunas de las principales fuentes de contaminación de suelos y su origen [17].

Tabla 3.1. Fuentes de contaminación y su origen

<i>Tipo de afectación</i>	Sector de origen	Fuente del contaminante
Puntual	Industrial	➤ Minas
		➤ Residuos industriales
		➤ Derrames de petróleo
	Urbana	➤ Vertederos
		➤ Aguas residuales
		➤ Combustibles
Agrícola y ganadera	➤ Fertilizantes	
	➤ Plaguicidas	
Difusa	Atmósfera	➤ Deposición de partículas
		➤ Lluvia ácida
	Agua	➤ Infiltración en aguas contaminadas
		➤ Riego con aguas inapropiadas

Los contaminantes se pueden clasificar como orgánicos e inorgánicos, los primeros se caracterizan por su elevado peso molecular y su polaridad, por lo que su remoción resulta más complicada y perduran por mucho tiempo en el suelo, algunos ejemplos son: los productos fitosanitarios, derivados del petróleo, etc. Los contaminantes inorgánicos no tienen enlaces de C-H, incluyen los metales pesados con densidades superiores a los 6000 kg m⁻³, a mayoría de ellos provienen de los desechos del sector industrial, los más frecuentes son: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y el Zn [19].

A diferencia de los contaminantes de tipo orgánico, los metales pesados no pueden ser degradados, por lo que se transfieren de un medio a otro, únicamente se transforman en otras formas químicas con distintos comportamientos en el ambiente generalmente suelen provenir de la industria, residuos, fertilizantes, etc., afectando no sólo al suelo, en donde las plantas, animales y al hombre se ven afectados, también a la atmósfera y que finalmente llegan nuevamente a la superficie, penetrando con

el paso del tiempo a mayor profundidad afectando también a la hidrósfera y a la litósfera, conocido como ciclo de los metales pesados (Figura 3.2). Los suelos con pH más elevados acumulan mayor cantidad de metales sin que se manifieste su toxicidad y presentarán mayor capacidad de amortiguación frente a la acidificación debido a que generalmente son más solubles a bajos pH porque se impide la precipitación en forma de hidróxido a excepción de algunos metales como el As, Mo, Se y el Cr que tienden a permanecer en pH alcalinos [2].

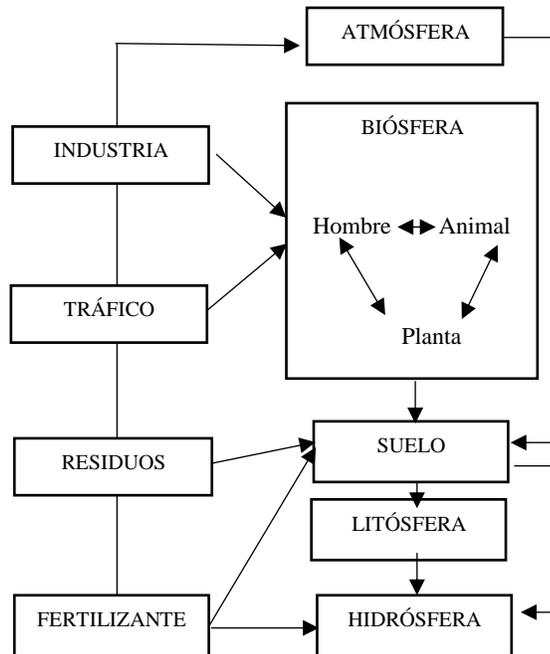


Figura 3.2. Ciclo de los metales pesados.

3.2.2. Contaminación del suelo por hidrocarburos

Existe una gran variedad de compuestos orgánicos que pueden pasar a través del suelo por distintas vías como son: aplicación directa en el terreno, fugas, derrames, etc. y que resultan difíciles de detectar o determinar los efectos que tendrán sobre el mismo [11]. Además, las características del medio, tales como: el tipo de suelo, permeabilidad, estructura, tamaño de las partículas, contenido de humedad y de materia orgánica, así como la profundidad del manto freático, factores climatológicos como la temperatura y la precipitación pluvial también influyen. Todo este conjunto de variables, definen el tamaño y la distribución tridimensional de los contaminantes a través del medio afectado.

La manera en que se dispersan los contaminantes depende de diferentes características tanto del contaminante, como del propio suelo, algunas son la densidad, la temperatura, el tipo de suelo, etc., de manera que en los compuestos orgánicos ligeros como gasolinas, aceites y petróleo crudo tienden

a formar una capa en forma de nata en el nivel freático y se mueven horizontalmente en dirección al flujo del agua subterránea, en cambio, los compuestos orgánicos densos, migran hacia la base del acuífero creando una columna a partir de la cual pueden moverse en dirección del flujo del agua subterránea, contaminando así el acuífero en toda su profundidad [22].

Cuando las partículas del suelo son muy pequeñas, es decir, tienen alto contenido o predominan los suelos finos, la presencia de los contaminantes aumenta debido a que tienen más área superficial para la adsorción de los productos químicos

Las propiedades físicas del suelo que se ven más afectadas por los derrames de hidrocarburo son [22]:

- **Estructura:** se presenta la ruptura de los agregados (partículas agrupadas).
- **Retención de agua:** incrementa la contención del agua en la capa superficial impidiendo su paso a las capas más profundas.
- **Potencial hídrico:** afecta la capacidad de movilización del agua a través del suelo.

Por otro lado, las propiedades químicas son las más afectadas cuando ocurre un derrame de hidrocarburos, a continuación, se enlistan algunas de estas [22]:

- Aumento de carbono orgánico (el 75% del carbono del petróleo crudo es oxidable).
- Disminución del pH por acumulación de carbono orgánico y generación de ácidos orgánicos.
- Aumento del manganeso y hierro intercambiable.
- Aumento del fósforo disponible.

La manera en que los contaminantes afectan el medio y el grado de toxicidad depende de distintos factores como [22]:

- La cantidad y composición del petróleo.
- La frecuencia y tiempo de exposición.
- Las características del lugar afectado.
- Variables ambientales (temperatura, humedad, oxígeno, etc.).
- La sensibilidad de la biota específica del ecosistema.
- Entre otros.

Por lo tanto, es de suma importancia seleccionar la o las técnicas de remediación más apropiadas basándose en las características físicas y químicas, tanto del contaminante, como del suelo afectado para lograr la remoción efectiva de la mayor parte de los hidrocarburos involucrados.

3.2.3. Contaminación del suelo en México

La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en su informe de la situación del medio ambiente en México del 2015, menciona que el aumento en la actividad minera, la industria de la química, petroquímica y de refinación del petróleo, en México se han producido grandes cantidades de residuos peligrosos que son difíciles de cuantificar. Además, la intensa actividad de otras industrias, accidentes durante el almacenamiento, transporte, fugas, derrames, incendios y la disposición clandestina e incontrolada de residuos peligrosos, contribuyen en gran medida a la contaminación de suelos.

Como principal fuente de contaminación se identifica al sector de la industria química en primer lugar, por otra parte, la industria petrolera y petroquímica se ubica en el cuarto lugar. Tamaulipas es uno de los estados más importantes debido a su nivel de producción de hidrocarburos en nuestro país, por ello, uno de los estados que contribuye con la emisión de residuos peligrosos a nivel nacional (22% del total generado) hasta el año 2014 [2].

La SEMARNAT clasifica los sitios contaminados en dos tipos:

- Pasivos ambientales, de grandes dimensiones y con obligación de remediación, con problemas causados por el uso industrial del suelo y el manejo inadecuado de los residuos peligrosos y que no fueron remediados oportunamente para impedir la dispersión de los contaminantes. Esta categoría incluye además la contaminación generada por una emergencia que tenga efectos a largo plazo sobre el medio ambiente.
- Emergencias ambientales (EA), cuya atención ocurre cuando la contaminación del sitio deriva de una circunstancia o evento, indeseado o inesperado, que ocurre repentinamente y que tiene como resultado la liberación no controlada, incendio o explosión de uno o varios materiales o RP que afectan la salud humana o el medio ambiente de manera inmediata.

Del 2008 al 2013, se identificaron 627 sitios contaminados por emergencias ambientales, cuyos responsables involucrados en mayor porcentaje fueron los transportistas con 456 emergencias (72.7% del total registrado), seguidos por Petróleos Mexicanos (PEMEX) con 127 (20.3%) y 12 por los ferrocarriles con el 1.9% del total. También los contaminantes acumulados e involucrados en emergencias ambientales en el mismo periodo fueron los hidrocarburos, iniciando con la gasolina magna con 171 emergencias, que representa el 27.3% del total, posteriormente el diésel con 141

(22.5%), luego el combustóleo con 98 (15.6%), la turbosina con 36 (5.7%) y otros contaminantes como ácidos y bases con 32 (5.1%) [23].

3.3. Características generales de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por átomos de C e H, se consideran como una mezcla compleja de gases, líquidos y sólidos, se pueden encontrar en combinación con N, O y S, además de contener compuestos de F, Ni, V y otros metales, se pueden encontrar en gran abundancia principalmente en el petróleo. Los hidrocarburos se clasifican en dos principales grupos:

- **Hidrocarburos alifáticos:** estos compuestos no contienen el grupo benceno o anillos bencénico, se dividen en alcanos, alquenos y alquinos [3]. También se les conoce como iogénicos: éstos son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo el microbiota, bacterias, plancton marino, diatomeas, algas y plantas.
- **Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP):** contienen uno o más anillos bencénicos, son producidos por las actividades humanas, los procesos de combustión industrial contribuyen con la contaminación por la emanación de humo generado por la quema del carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado, las descargas de aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes.

Su importancia está relacionada con la movilidad debido a su peso molecular: si los HAP tienen alto peso molecular son relativamente inmóviles, de baja volatilidad y solubilidad, algunos ejemplos de HAP son el naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenentreno, antraceno, fluoranteno y pireno por mencionar algunos. Estos compuestos se encuentran distribuidos en el suelo, mar, sistemas pluviales y sedimentos y su presencia se ha atribuido principalmente a los derrames de petróleo y descargas de plantas petroquímicas [23].

Cuando el C se combina con el H forma moléculas de hidrocarburos capaces de formar cadenas cuya extensión depende de la cantidad de átomos de carbono que contenga y estructuras que resultan de la combinación con el H, por esta razón existen diferentes tipos de hidrocarburos con características propias que pueden estar presentes en los 3 estados de la materia, de forma sólida, líquida o gaseosa. A continuación, en la Figura 3.3 se presenta la clasificación de los hidrocarburos de forma general.



Figura 3.3. Clasificación general de los hidrocarburos.

El petróleo es un hidrocarburo que se puede encontrar naturalmente en cualquiera de los tres estados de la materia: el bitumen natural (estado sólido), el crudo (líquido) y el gas natural, contiene alrededor del 86% de C y 10 a 14% de H. Las cadenas de átomos que lo conforman pueden ser largas o cortas y cada una con diferentes estructuras, sus hidrocarburos pueden dividirse en cuatro fracciones de compuestos que son:

- **Saturados:** también conocidos como alcanos, contienen sólo C e H con enlaces sencillos C-C y C-H (n-alcanos, alcanos ramificados con cadenas alquílicas, isoalcanos o cicloalcanos como el ciclohexano, etc.).
- **Aromáticos:** contienen uno o más anillos bencénicos íntimamente conectados en su estructura molecular, algunos de ellos pueden ser monoaromáticos, diaromáticos, poliaromáticos, etc. Otra característica es que son líquidos o sólidos a temperatura ambiente, son poco polares o no polares. Enlaces polares de otras moléculas suelen tener una atracción débil hacia los electrones de los anillos aromáticos por lo que pueden disolver compuestos que no tan fácilmente se disuelven en alcanos [16].
- **Resinas:** son sólidos polares amorfos que contienen O, N y S, agregados de piridinas, quinolinas, etc.
- **Asfaltenos:** tienen un alto peso molecular (1000 a 10000) y moléculas mixtas polares como

los heterocíclicos, hidrocarburos oxigenados [24].

3.4. Técnicas de remediación de suelos contaminados

Las técnicas de remediación de suelos se pueden clasificar de acuerdo con el lugar en donde se lleva a cabo el tratamiento del suelo contaminado en *ex situ* e *in situ*. Las técnicas *ex situ* son aquellas que implican la excavación y el traslado del suelo a un lugar específico en donde se le da el tratamiento, mientras que las técnicas *in situ* implica el tratamiento del suelo en el mismo lugar sin necesidad de extraer el suelo del área afectada.

La recuperación del suelo requiere de estrategias específicas para evitar costos excesivos, aplicación de tecnologías y/o recursos especiales. Las principales acciones que se llevan a cabo en la mayoría de los lugares contaminados son:

- **Destrucción o alteración de los contaminantes.** Estas son técnicas capaces de destruir o alterar su estructura química, estas pueden ser térmicas, biológicas o químicas.
- **Inmovilización o estabilización de los contaminantes.** Este tipo de tecnologías se aplican para estabilizar o solidificar los contaminantes.
- **Aislamiento.** Estas tecnologías tienen como función principal contener los contaminantes en un confinamiento seguro por medio de la creación de barreras o sellado de la zona con materiales impermeabilizantes [16].

De forma generalizada, cada una de las técnicas de remediación son descritas a continuación, y clasificadas de acuerdo con el lugar donde se aplican.

- **Composteo:** consiste en la excavación y mezcla con residuos orgánicos para reforzar porosidad y contenido de materia orgánica.
- **Tratamiento biológico con fase sólida controlada:** excavación y mezcla con residuos orgánicos por capas con células y composta.
- **Reactores de lodos activados:** a partir de una lechada acuosa con lodo, agua y otros aditivos, se ponen en contacto e interacción con los sólidos suspendidos, microorganismos y contaminantes.

- **Oxidación/reducción química:** el objetivo es tratar de modificar los contaminantes peligrosos a compuestos menos peligrosos, estables e inertes.
- **Lavado:** se aplica un sistema acuoso para separar las partículas y el contaminante por medio de un surfactante, agente lixiviador, ajuste de pH y un agente quelante para remoción de contaminante.
- **Flujo de fluidos:** consiste en agregar agua combinada con un aditivo para incrementar de solubilidad de los contaminantes.
- **Extracción de vapor (EVS):** creación de un vacío mediante un sistema de tuberías y un sistema de manejo de gases.
- **Extracción por solventes:** el residuo y el solvente se mezclan para disolver el contaminante y separar mediante un sistema de separación.
- **Desorción térmica por alta temperatura:** se calientan los residuos a temperaturas que van de 315 a 536 °C para volatilizar el agua y los contaminantes hacia un sistema de tratamiento de gases.
- **Gas caliente:** se hace mediante la inyección de un gas a alta temperatura durante un determinado tiempo.
- **Incineración:** se incrementa la temperatura en un rango de 871 a 1204 °C para la combustión de residuos peligrosos.
- **Vitrificación:** se funde el suelo y los lodos para formar una estructura cristalina con baja lixiviación.
- **Excavación/ Deposición fuera del sitio:** el material afectado es removido y trasladado para su tratamiento en otro lugar.
- **Atenuación natural:** es un proceso natural que puede incluir la disolución, degradación, adsorción y/ o la reacción química reduciendo la concentración del contaminante [16].

Actualmente la tendencia es hacia las técnicas *in situ* para evitar los riesgos y costos asociados a la manipulación y traslado del suelo, sin embargo, esto implica que en ocasiones el rendimiento sea bajo porque el agente limpiador no tiene el contacto adecuado o el tiempo de tratamiento es prolongado,

por ello se han estado desarrollando otras opciones a las que se les denomina *on site* , estas son una combinación de las anteriores, por lo tanto, se hace una excavación del terreno afectado, pero se lleva la planta o la unidad de tratamiento al lugar.

Las técnicas de remediación *in situ* se clasifican en biológico, fisicoquímico y térmico, como se muestra en la Figura 3.4.

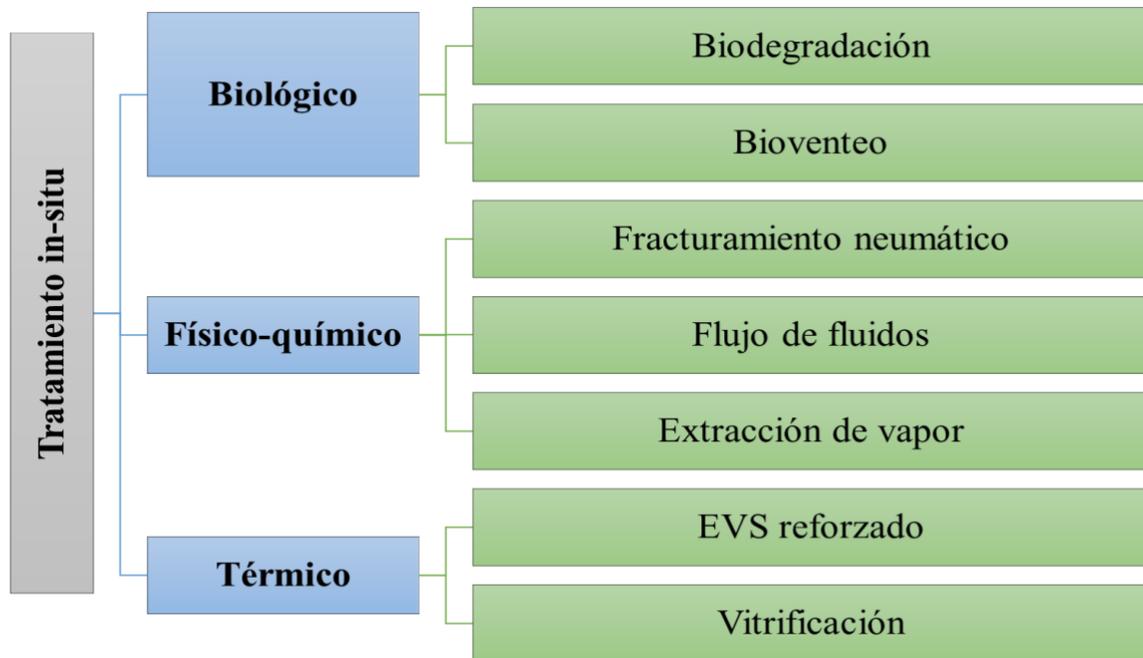


Figura 3.4. Técnicas de remediación in situ.

Las técnicas de remediación *ex situ* se pueden clasificar como biológicos, físico - químicos, térmicos, excavación o deposición fuera del sitio tal como se muestra en la Figura 3.5.

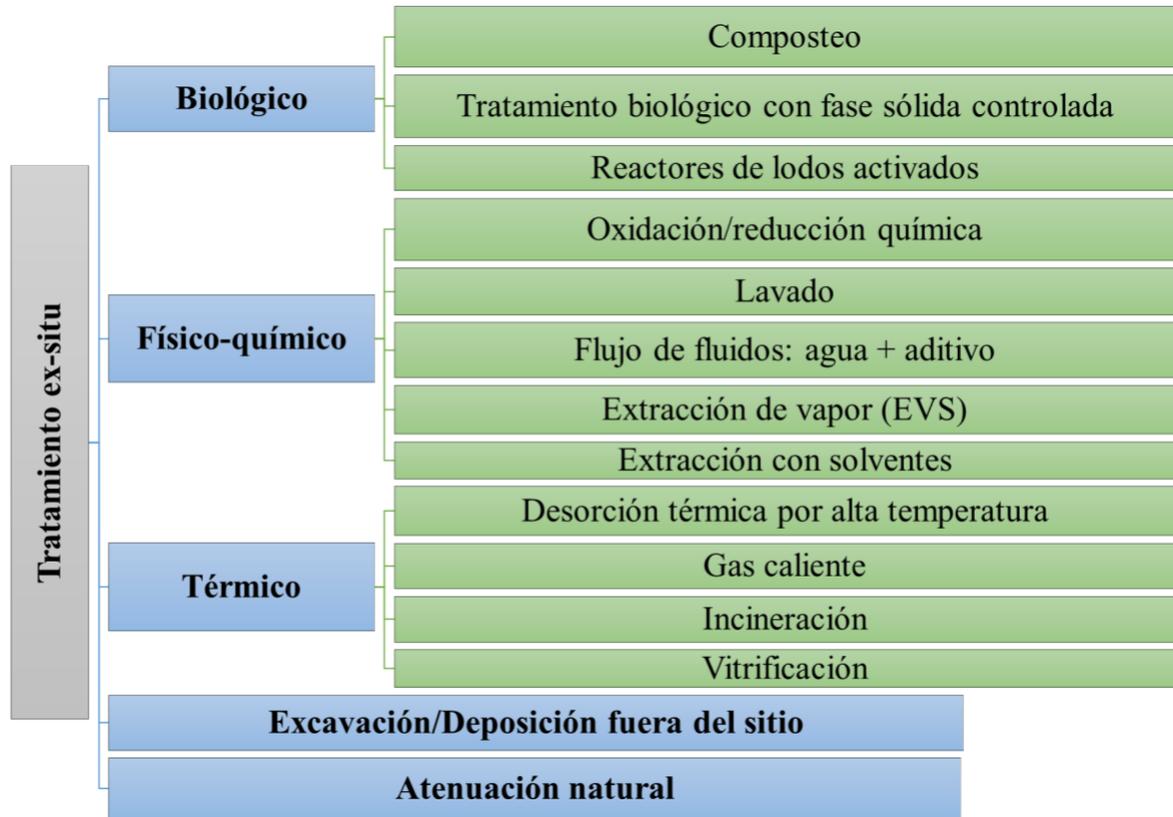


Figura 3.5. Técnicas de remediación ex situ.

3.4.1. Muestreo y normativas para el manejo de suelos contaminados

La remediación de sitios contaminados es una actividad enmarcada dentro de la protección ambiental en México, permite a la sociedad ver de manera tangible cómo se pueden reducir los riesgos a la salud y al ambiente.

El muestreo o recolección apropiada de un suelo debe seguir un procedimiento estandarizado para su recolección y posterior análisis. En primera instancia las muestras deben ser recolectadas del sitio contaminado bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, en donde se establecen que el estudio de caracterización contendrá el plan de muestreo que prevean las normas oficiales mexicanas, y que en la norma vigente dicho plan de muestreo se estableció de manera general de acuerdo con la Figura 3.6 en donde se indica que para ejecutar el muestreo es necesario revisar si las concentraciones están dentro de los límites permisibles para fracciones hidrocarburos en el suelo, de no ser así, entonces se eligen los niveles de remediación, posteriormente se define si el área afectada fue delimitada para hacer una evaluación de riesgo ambiental en caso de no haberse contenido los contaminantes y hacer la propuesta de remediación, por el contrario, si se logró contener

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

el contaminante, entonces se analizan los límites máximos permisibles y se hacen las recomendaciones pertinentes.

La norma establece que los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos varían dependiendo de uso del suelo tal y como se indica en la Tabla 3.2 y para cada uso existen lineamientos específicos para el muestreo y la remediación.

Tabla 3.2. Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo.

Fracción de hidrocarburos	Uso del suelo (mg/L)			Método analítico
	Agrícola, forestal, pecuario y de conservación.	Residencial y recreativo	Industrial y comercial	
Ligera	200	200	500	NMX-AA-105-SFCI-2008
Media	1200	1200	5000	NMX-AA-145-SFCI-2008
Pesada	3000	3000	6000	NMX-AA-134-SFCI-2008

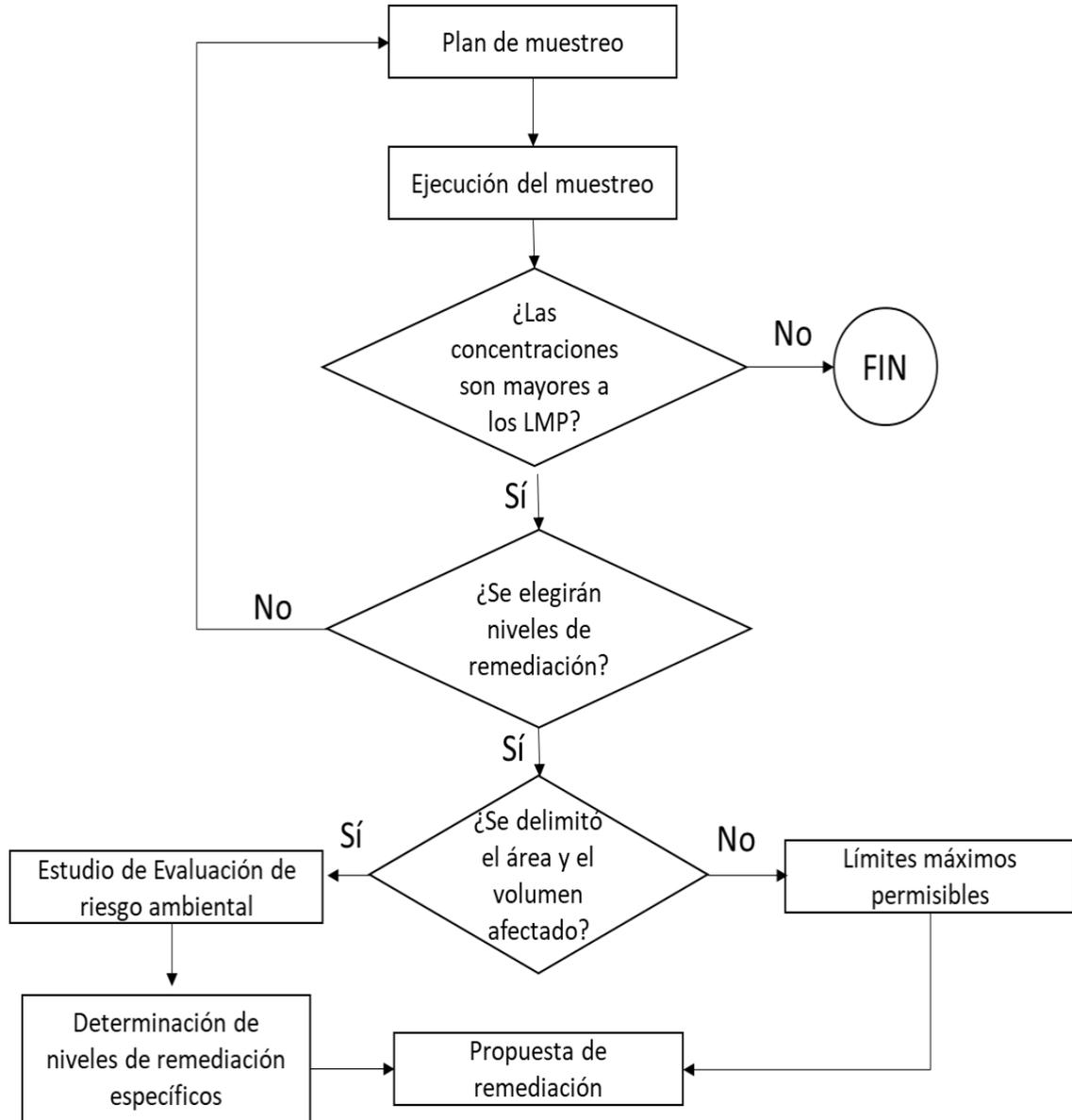


Figura 3.6. Diagrama de flujo de procedimiento generalizado para muestreo y remediación de suelos contaminados.

Para usos de suelo mixto, en donde los compuestos de hidrocarburos son más específicos se aplica un límite máximo permisible más estricto, es decir, las concentraciones permitidas son mínimas debido a los riesgos que pueden acarrear. En la Tabla 3.3 se especifican los tipos de hidrocarburos y el método de análisis que se debe seguir dependiendo del contaminante, siendo de menor riesgo tolueno y xileno.

Tabla 3.3. Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelos de uso mixto.

Hidrocarburos específicos	Uso del suelo (mg/L)			Método analítico
	Agrícola, forestal, pecuario y de conservación.	Residencial y recreativo	Industrial y comercial	
Benceno	6	6	15	NMX-AA-141-SFCI-2007
Tolueno	40	40	100	NMX-AA-141-SFCI-2007
Etilbenceno	10	10	25	NMX-AA-141-SFCI-2007
Xilenos	40	40	100	NMX-AA-141-SFCI-2007
Benzo[a]pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SFCI-2008
Benzo[b]fluoranteno	2	2	10	NMX-AA-146-SFCI-2008
Benzo[k]fluoranteno	8	8	80	NMX-AA-146-SFCI-2008
Indeno (1, 2, 3-cd) pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SFCI-2008

Tabla 3.4. Número mínimo de puntos de muestreo de acuerdo con el área contaminada.

Área contaminada (ha)	Puntos de muestreo
< 0.1	4
0.2	8
0.3	12
0.4	14
0.5	15
0.6	16
0.7	17
0.8	18
0.9	19
1.0	20

Para conocer las características mínimas del sitio que permitan evaluar la distribución del contaminante, primero es necesario distinguir si el derrame o fuga es reciente, es decir, el contaminante es visible en superficie, se realiza un muestreo dirigido tomando como mínimo el número de puntos de muestreo ya establecidos en dicha norma, de acuerdo con la superficie contaminada, considerando que el muestreo debe abarcar vertical y horizontalmente la distribución del contaminante en el suelo, la topografía y dirección del flujo del manto freático (Tabla 3.4). Si la

contaminación no es visible, homogénea y reciente, se debe aplicar una estrategia de muestreo que considere métodos estadísticos [25].

El Reglamento de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR) considera en su artículo 150 la ejecución de un Muestreo Final Comprobatorio (MFC) como parte fundamental en el control del proceso de remediación de un sitio contaminado.

Esto último permite comprobar que se han alcanzado las concentraciones, los niveles, los límites o los parámetros señalados en las normas oficiales mexicanas aplicables o los niveles de remediación determinados con base en la evaluación del estudio de riesgo ambiental que señale la propuesta de remediación. Mediante la determinación cuantitativa de los contaminantes al final de la remediación se obtiene la información necesaria para valorar si las acciones de remediación implementadas tuvieron éxito o no [23].

3.4.2. Planeación de técnicas de remediación

La planificación de un programa de recuperación debe abordarse como un proceso en conjunto que requiere de la descontaminación del suelo y del agua (si se requiere) y la prevención de futuras afectaciones. Dado que el suelo tiene características distintas en cada sitio a tratar, es necesario conocer algunas de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas para poder determinar el tipo de técnica o estrategias que nos permitan lograr la recuperación de este procurando el menor costo y dificultad de tratamiento [26].

Algunas de las consideraciones que deben tomarse en cuenta son:

- Ubicación geográfica: las características del lugar, el uso de suelo (industrial, residencial o agrícola) para conocer los métodos más apropiados de limpieza y tratamiento del suelo.
- Fuente de contaminación: si la contaminación se produjo por el mal manejo de los desechos tóxicos de algún sector industrial, si proviene de plaguicidas aplicados en un suelo de uso agrícola, del sector petrolero, etc.
- Las características naturales del suelo, sedimentos y cuerpos de agua para determinar algunas propiedades, ya que para cada tipo de suelo se tiene un comportamiento diferente en cuanto a características como la permeabilidad, tamaño de partículas, etc., que influyen en la distribución del contaminante.
- Tipo de contaminantes: Se analizan las características físicas y químicas para estimar si el área

afectada requiere un tratamiento de remediación, la forma en la que se distribuye o dispersa a través del suelo, su estructura química, el grado de toxicidad, la viscosidad, etc., para emplear la técnica más adecuada para tratar dicho contaminante.

- Las características ambientales, ecológicas e hidrogeológicas ya que estas determinan el tipo de vegetación, la topografía del lugar, el tipo de formación geológica, cuerpos de agua, etc.
- Tecnologías disponibles en función de las condiciones específicas del sitio: se estima la fiabilidad de la técnica a utilizar, el desarrollo, el costo y el tiempo de tratamiento.

También se consideran los procesos químicos (reacciones de hidrólisis, oxidación, reducción, fotólisis), procesos físicos o de transporte (sorción, advección, dispersión, difusión, volatilización y solubilización) y procesos biológicos como la biodegradación, biotransformación y la toxicidad. En la Tabla 3.5 se muestran algunas de las técnicas seleccionadas de acuerdo con el tipo de contaminación [1].

Tabla 3.5. *Técnicas de recuperación. PM: peso molecular; BETX: Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno; TCE: Tricloroetano.*

Técnica	Tipo	Tipo de contaminación
Sellado	In situ	Severa
Cementación	In situ	Severa
Vitrificación	In situ	Severa
Aireación	Ex situ/On site	Volátiles de bajo PM, BTEX, TCE.
Arrastre con aire	In situ	Volátiles de bajo PM
Fitorremediación	In situ	Metales pesados, orgánicos biodegradables
Oxidación química	In situ/Ex situ	Aldehídos, ácidos orgánicos, fenoles, plaguicidas
Compostaje	Ex situ/On site	Petróleo, poliaromáticos, explosivos, etc.

3.5. Electrorremediación

La remediación electroquímica o electrorremediación (ER) es una tecnología de remediación prometedora para suelos contaminados con contaminantes inorgánicos, orgánicos y mixtos. Se aplica un campo eléctrico de corriente continua sobre el suelo contaminado para promover el movimiento de los contaminantes mediante los mecanismos combinados de electroósmosis, electromigración y electroforésis para acumularlos en un espacio específico. Esta técnica ha resultado muy eficiente principalmente para suelos finos de baja conductividad hidráulica y gran superficie específica [10].

Esta tecnología aprovecha las propiedades conductivas del suelo, se induce una corriente directa de

baja intensidad (mA/cm^2) a través de una masa de suelo el cual debe estar saturado con líquido como medio conductor, distribuido apropiadamente entre los electrodos (ánodo y cátodo), luego se producen cambios fisicoquímicos e hidrológicos en el suelo que permiten remover contaminantes orgánicos e inorgánicos o mezclados. Al aplicar una corriente continua, se producen reacciones de electrolisis del agua que producen protones en la interfase anódica e hidroxilos en la interface catódica, tanto los protones (H^+) como los hidroxilos ($-\text{OH}$) y los iones contenidos en el electrolito del suelo, son desplazados por acción de la electromigración (movimiento de iones) hacia el electrodo cuya carga es opuesta, propiciando la remoción y/o solubilización de contaminantes tanto orgánicos, como inorgánicos; por otro lado, su transporte es favorecido gracias al flujo electroosmótico que mueve los compuestos a través del agua y de la electroforesis que es el movimiento de las partículas cargadas en forma coloidal [10].

El potencial de óxido reducción (POR) influye en los microorganismos y su metabolismo, se requieren valores positivos de POR para la reproducción de microorganismos aeróbicos y valores negativos para los anaeróbicos. La conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales están íntimamente relacionados, una alta conductividad eléctrica facilita el paso de la corriente eléctrica al reducir la resistencia entre el suelo y el fluido; así pues, al aplicar corriente eléctrica los compuestos presentes en el suelo migrarán a la fase líquida por efectos de desorción [27].

Un efecto importante durante la ER es la modificación del pH (frente ácido en el ánodo y básico en el cátodo) que se da por la electrólisis que se producida en el efluente bajo la acción del campo eléctrico, por ello es indispensable hacer la medición del pH antes, durante y después del tratamiento del sustrato para analizar los cambios y reacciones que ocurren durante el proceso.

Las principales ventajas de la ER son [27].:

- Alta eficiencia en el tratamiento de suelos de baja permeabilidad hidráulica.
- Reducción en el tiempo de remediación.
- Reducción en los costos, comparado con otras tecnologías tradicionales de remediación para el tratamiento por tonelada o metro cúbico de suelo contaminado.

Los principales mecanismos de transporte que toman lugar en esta técnica de remediación son: la electroósmosis, electromigración, electroforesis y electrólisis [28]. La electromigración consiste en la movilización aniones que se mueven, generalmente hacia el ánodo y los cationes se mueven hacia el cátodo, al aplicar un campo eléctrico en un suelo húmedo, la electroforesis se define como el

transporte de partículas cargadas cuando se aplica un campo eléctrico de corriente directa, cuando se aplica en un sistema de arcilla y agua, las partículas de arcilla cargadas negativamente migran hacia el ánodo. Este mecanismo puede ser eficiente para la descontaminación del suelo cuando se complementa con el uso surfactantes para facilitar la movilización de las especies contaminantes o cuando son absorbidos por las partículas cargadas [14].

3.5.1. Electroósmosis.

La electroósmosis es el movimiento del agua y de lo que esté contenido en ella, a través de un medio poroso (suelo) mediante la aplicación de un campo de corriente eléctrica (Figura 3.7). Cuando se aplica una corriente continua al volumen del suelo, el agua intersticial y la mayoría de los contaminantes se mueven del ánodo (el electrodo positivo) al cátodo (el electrodo negativo) [29].

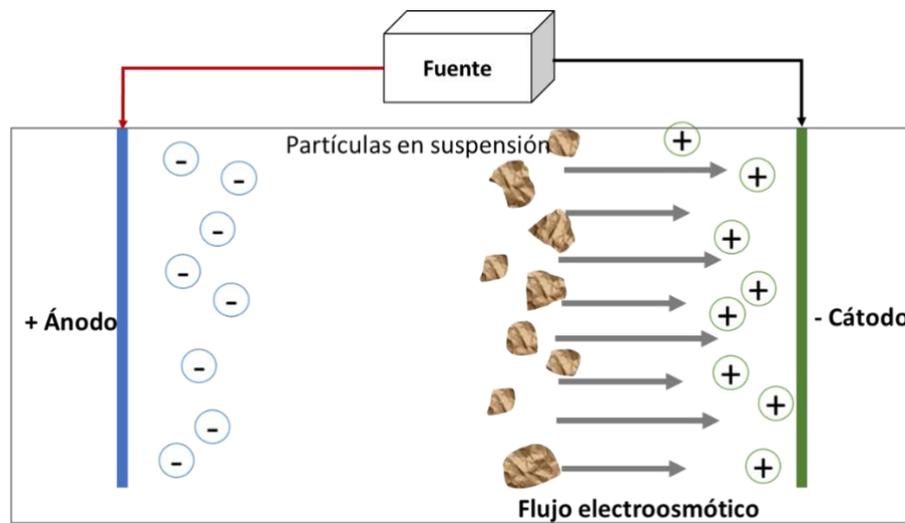


Figura 3.7. Proceso de electroósmosis, movimiento de contaminantes de ánodo a cátodo.

La electroósmosis proporciona dos beneficios muy importantes cuando se aplica correctamente. El primero es que proporciona un movimiento uniforme del agua intersticial en la mayoría de los tipos de suelo. Dado que el movimiento de la capa límite hacia el cátodo proporciona la fuerza motriz para el agua de poro a granel, el tamaño del poro no es importante. A diferencia de la conductividad hidráulica, la velocidad de flujo electrosmótico no es sensible al tamaño de poro. El índice de flujo electrosmótico está en función del voltaje aplicado. La permeabilidad electrosmótica para cualquier suelo a 20 °C es de alrededor de $1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ bajo un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} .

El segundo es que hay un incremento en la temperatura del suelo y aumenta la movilización de compuestos orgánicos volátiles, sino que también aumenta la permeabilidad electroosmótica al reducir la viscosidad del agua intersticial. Los suelos que son más conductivos eléctricamente necesitan más corriente y en consecuencia, se genera más calor [30].

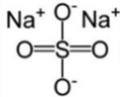
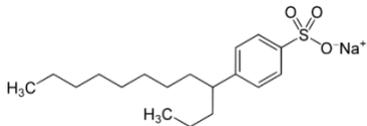
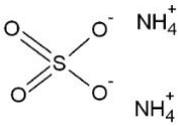
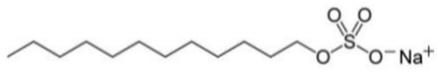
Sin embargo, cuando se inyecta continuamente agua en el ánodo, los contaminantes son removidos a través del desplazamiento de la misma, pero cuando la extracción no es posible, entonces se pueden implementar barreras electrocinéticas para estabilizar o contener el contaminante en su lugar, y evitar que el compuesto tóxico no se propague a través del suelo y contamine la región circundante [28].

3.5.2. Electrolitos y surfactantes

Los electrolitos son sustancias (sales) que se caracterizan porque en disolución acuosa se disocian en iones libres. Los surfactantes son agentes que reducen la tensión superficial de líquidos, se pueden clasificar por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula. Los surfactantes aniónicos tienen una carga molecular negativa y los catiónicos, positiva; en los no iónicos, no hay carga y en los anfóteros existen cargas tanto positivas como negativas en la molécula.

Los electrolitos y los surfactantes promueven la migración de los contaminantes en el suelo, en la Tabla 3.6 se describen las principales características de algunos electrolitos y surfactantes.

Tabla 3.6. Descripción de algunos electrolitos y surfactantes.

Electrolitos	Surfactantes
<p>Sulfato de sodio: es un compuesto inorgánico sólido estable altamente soluble en agua, a temperatura normal no reacciona con la mayoría de los agentes oxidantes ni reductores, pero a altas temperaturas puede convertirse en sulfuro de sodio.</p> 	<p>Dodecil bencensulfonato de sodio: generalmente es utilizado en detergentes y productos de limpieza debido a sus propiedades como tensoactivo, es soluble en agua, es muy estable y biodegradable.</p> 
<p>Sulfato de amonio: es una sal fácilmente soluble en agua, comúnmente se utiliza como fertilizante artificial en suelos alcalinos, cuando el suelo está húmedo se libera el ión amonio, se origina una pequeña cantidad de ácido que reduce el equilibrio del pH del suelo.</p> 	<p>Dodecil sulfato de sodio: es una sal orgánica aniónica anfifílica (doble afinidad). La parte apolar e hidrofóbica, corresponde a la cadena hidrocarbonada; mientras que la parte polar e hidrofílica, es debida al sulfato, con carga negativa, cuando sus moléculas se colocan sobre la superficie de las soluciones acuosas, produce una disminución de la tensión superficial.</p> 

3.6. Técnicas de caracterización y cuantificación

Las técnicas de caracterización y cuantificación permiten determinar las características físicas y químicas del objeto de estudio, en este trabajo se aplicaron técnicas para caracterizar el sustrato y el contaminante antes y después de aplicarse el tratamiento por electroósmosis para conocer las condiciones iniciales de ambos y al término de la experimentación, la cuantificación se realizó para conocer la cantidad de contaminante movilizado. Entre las características del suelo más importantes son: el pH, tamaño de partículas, particularidades químicas y físicas. Las características del hidrocarburo que se estudiaron en este trabajo fueron: densidad, composición química y rasgos

estructurales a partir de técnicas de espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) e infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

3.6.1. pH

El pH es una de las propiedades químicas más importantes del suelo ya que es un indicador que permite saber si es ácido, neutro o alcalino, además aporta información básica para conocer su potencial en el ámbito agrícola, estimación de los nutrientes, fertilidad y toxicidad de otros elementos presentes en él. A pesar de su simplicidad para medirse, brinda información sobre los cationes dominantes e información esencial de la retención de plaguicidas. La medición del pH ofrece información sobre la concentración de iones hidrógeno activos (H^+) que se da en la interfase líquida del suelo, por la interacción de los componentes sólidos y líquidos [31].

El grado de acidez o alcalinidad de un suelo se puede determinar por diferentes métodos, entre los más comunes es la medición con un potenciómetro o con un ensayo colorimétrico con tiras reactivas, sin embargo, éste último es menos preciso, el valor de pH se expresa de acuerdo con la escala de la Figura 3.8, la cual indica que el suelo puede ser: ácido, neutro o alcalino, en donde lo ideal para la mayoría de los seres vivos es que el pH sea neutro.



Figura 3.8. Escala del pH del suelo.

El pH se mide en una escala logarítmica y representa el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno en moles/L. Si el suelo contiene una concentración elevada de iones de hidrógeno, se considera que se trata de un suelo ácido, por el contrario, si tiene pocos iones de hidrógeno, entonces se considera como suelo básico. La escala del pH va de 1 a 14, indicando acidez extrema cuando el pH es 1 (es 1×10^{-1} , o bien 0.1 moles de iones de H por litro), si el valor es 7 es neutro y extremadamente básico cuando el valor del pH es 14 (1×10^{-14} moles de iones de hidrógeno por litro).

El pH afecta la actividad química de los elementos que conforman el suelo y algunas de sus propiedades, de modo que diferentes tipos de plantas tienen un crecimiento óptimo que depende del

valor del pH de suelo, de tal modo que es posible modificar dicho valor para controlar el tipo de vegetación que se desea que se desarrolle en el sitio [28].

3.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En muchos campos de la ciencia el conocimiento de la naturaleza física de superficies sólidas cada vez se ha vuelto más importante, el método más común para obtener información de ello es a través de la microscopía óptica, sin embargo, su resolución está es muy limitada debido a los efectos de la difracción de la longitud de onda que es similar a la de la luz. La microscopía electrónica de barrido (MEB), es una técnica que consiste en la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, el barrido se hace mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de alta energía que produce en la superficie diversos tipos de señales que incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones que son resultado de la fluorescencia de rayos X y otros fotones [32].

El microscopio electrónico de barrido está basado en un haz de electrones a diferencia de los microscopios convencionales que utilizan lugar de un haz de luz para formar una imagen. Cuando se realiza un barrido con el haz de electrones a través de la muestra, se genera una imagen, en donde las interacciones que tienen lugar entre los electrones incidentes y la muestra permiten obtener un mapeo de su morfología de su superficie. Gracias a la versatilidad de este equipo, también es posible determinar la composición química del material analizado. Las partes principales del microscopio son: columna de electrones, consola de controles y el sistema de adquisición de imágenes. En la columna se encuentra el emisor de electrones el cual genera un haz que es conducido a través de lentes electromagnéticas hacia el objetivo; el equipo tiene un sistema de deflexión encargado de mover el haz en forma de “zig zag” para realizar el barrido de la superficie del material y lograr las señales provenientes de la interacción con los electrones (Figura 3.9).

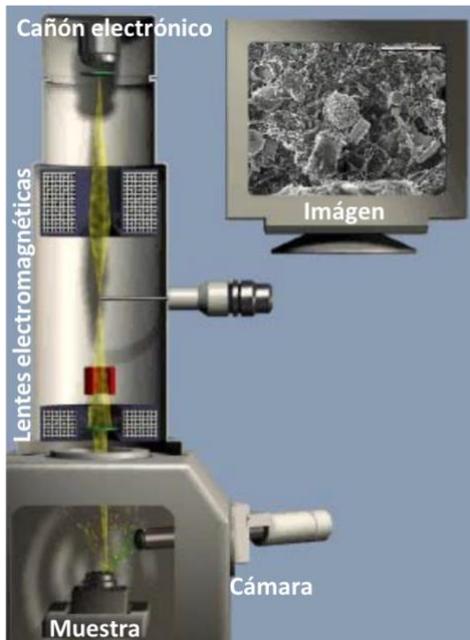


Figura 3.9. Esquema general de los principales componentes del microscopio electrónico de barrido.

Los electrones secundarios (SE), son electrones provenientes de la muestra que son emitidos durante procesos de colisiones inelásticas, mientras que los electrones retrodispersados (BSE), son los electrones del haz incidente, los cuales son reflejados por la muestra después de experimentar múltiples colisiones elásticas e inelásticas, cuando se presenta un proceso de colisión inelástica, la energía del electrón incidente es superior al umbral de ionización de dicha capa atómica, se produce un fenómeno en donde los electrones que chocan con la muestra consiguen remover electrones de las capas más profundas de los átomos dando como resultado la emisión de rayos X característicos de cada elemento químico emitidos por la muestra y de esta forma es posible identificar los elementos químicos de la muestra.

Las señales obtenidas por los electrones secundarios producen imágenes SEI (*Secondary Electron Image*) de la morfología superficial de la muestra, los retrodispersados proporcionan imágenes en donde la brillantez está en función de la composición química y la topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*) y los rayos X el EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que brinda información cualitativa de la composición con el que se puede realizar un análisis de los elementos detectados.

Una de las grandes ventajas del MEB es su capacidad de ampliar la observación de una muestra de

varios cientos a varios cientos de miles de veces, de tal modo que podemos visualizarla en el rango de nanómetros, lo cual no es posible con un microscopio óptico. El haz de electrones que incide en el espécimen puede ser controlado para mejorar la resolución de la imagen formada a partir de los electrones secundarios emitidos, de tal modo que, cuanto más fino sea el haz de electrones enfocado (sonda de electrones), mayor será el poder de resolución. Éste se puede controlar por medio de un lente objetivo que permite obtener un tamaño de sonda aproximadamente 1 nm o menor, además, entre más fino sea el tamaño del haz, será posible obtener imágenes de la muestra con mayor detalle [33].

3.6.3. Dispersión Dinámica de Luz (DLS).

La dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de *Dynamic Light Scattering*), espectroscopía de correlación de fotones PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*) o dispersión QELS (Quasi Elastic Light scattering) es una técnica fisicoquímica que se utiliza para determinar el tamaño de las partículas tomando en cuenta la intensidad de dispersión de la luz en el tiempo, permite calcular la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución. La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles, si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada, de esta manera, se genera un movimiento browniano en el que las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, ocasionando cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión.

Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas se mueven lentamente (grandes) llevan a variaciones más lentas. Por norma general, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen [34].

3.6.4. Espectroscopía infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).

El método de infrarrojo mide la vibración (estiramientos y doblamientos) que ocurre cuando una molécula absorbe energía (calor) en la región de infrarrojo del espectro electromagnético. Los espectros de infrarrojo pueden ser dispersivos o de transformada de Fourier, este último se basa en un interferómetro de Michelson en donde el haz que procede de una fuente de luz infrarroja se divide en dos haces mediante un divisor de haz, cada uno se refleja en un espejo, uno de los cuales es móvil,

y atraviesan la muestra antes de incidir en el detector, de este modo se mide el interferograma debido a la interferencia de los dos haces en función de la posición del espejo móvil de tal forma que entre mayor sea el desplazamiento del espejo móvil, mayor será la resolución espectral del interferómetro, finalmente se obtiene el espectro a partir de dicho interferograma calculando su transformada de Fourier. La información que proporciona son los grupos funcionales y tipos de uniones tienen diferentes frecuencias de absorción e intensidades en el IR [28].

La interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta una alteración que está relacionada con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y característica de la molécula, lo que hace posible pensar en el espectro IR como “huella dactilar” que es de utilidad para la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Este método consiste en la vibración de los enlaces que al absorber la energía adecuada dan lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además, la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión [32]. Para el caso de los hidrocarburos, mide la absorción producida por los cambios de vibración-rotación de los enlaces C-H en un rango de número de onda de 3200 a 2700 cm^{-1} .

3.6.5. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).

Esta técnica basada en la espectroscopía de emisión de fotones y una espectrofotometría, a partir de la radiación electromagnética de la región visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana del espectro electromagnético.

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible se refiere a la espectroscopía de absorción o espectroscopía de reflectancia en la región espectral del UV-vis. Esto significa que usa luz de la región visible y las adyacentes (cercano UV y cercano IR). La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas. La espectroscopia ultravioleta-visible se usa rutinariamente en química analítica para la determinación cuantitativa de diferentes elementos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis

espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución, pero también pueden estudiarse sólidos usando la esfera de integración [28].

Generalmente se emplea para determinar de manera cuantitativa la concentración en solución de especies químicas como iones metálicos de transición y compuestos orgánicos, algunos grupos funcionales de moléculas, contenido de una sustancia, las trazas de algunos metales.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. El vidrio, que parece ser completamente transparente, absorbe longitudes de onda que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del IR. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química.

3.6.6. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).

El método SARA es una técnica que permite clasificar e identificar las fracciones que contienen asfaltenos estables que no tienden a precipitarse, consiste en la separación de cualquier mezcla de crudo en sus fracciones de: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, donde la fracción de saturados fracción de saturados contiene a todos las moléculas no polares, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos; la fracción de los aromáticos contiene moléculas polares de uno o más anillos aromáticos [35]; las resinas se diferencian de la fracción de los asfáltenos porque la primera es miscible con el heptano (o el pentano) y los asfáltenos son insolubles, de acuerdo con la metodología clásica descrita en la ASTM D4124-97 [36].

4. METODOLOGÍA

El tratamiento de los suelos finos a partir de la electroósmosis como el principal objetivo de este trabajo requiere de la aplicación de una gran variedad de análisis que implica distintas etapas para poder lograr una evaluación efectiva, a continuación, se describe la metodología a emplear tanto en campo, como a nivel laboratorio, enfocado en el estudio de la remediación de un suelo obtenido in situ, por lo tanto, el muestreo en campo y la separación de las partículas de tamaño fino forman la parte inicial de la investigación (Figura 4.1).

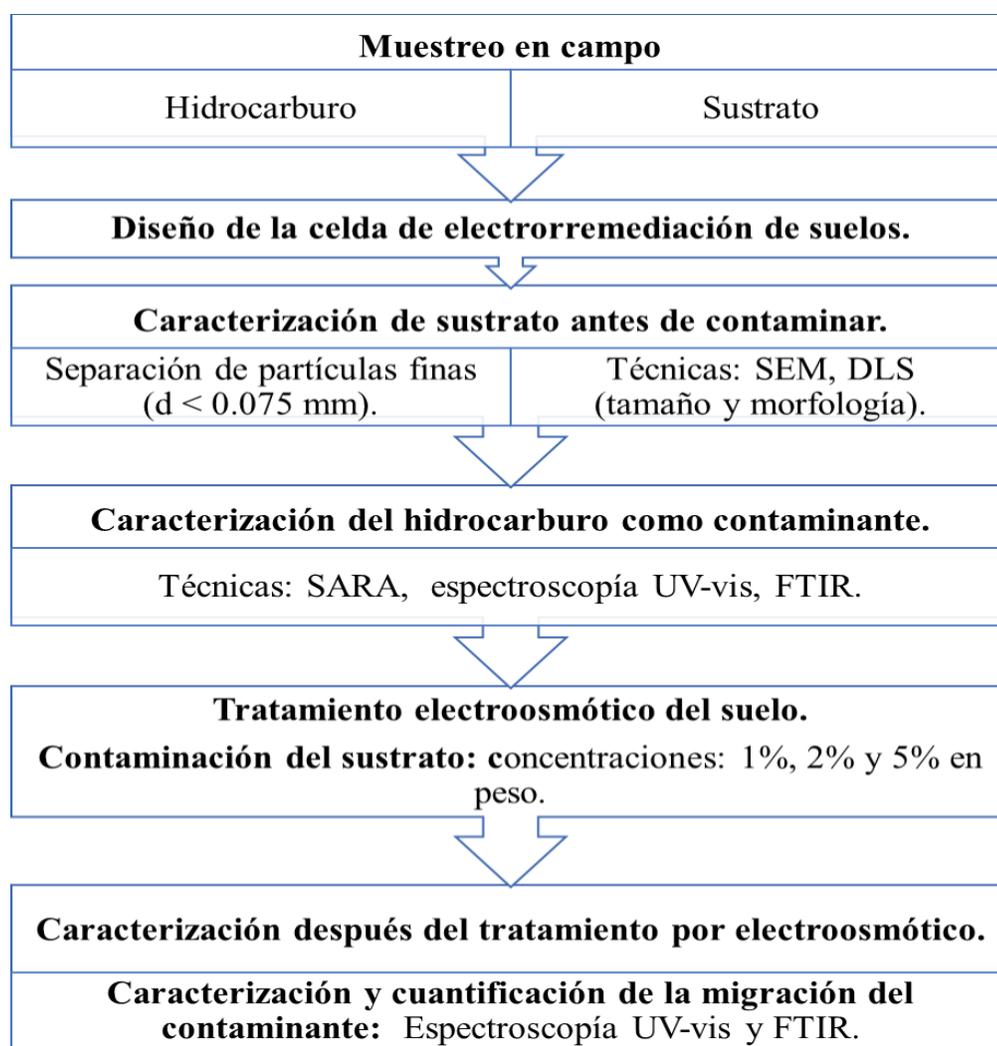


Figura 4.1. Esquema general del seguimiento de la metodología experimental

4.1. Muestreo en campo

El muestreo se llevó a cabo en un lugar ubicado en la zona de Altamira, Tamaulipas, mismo que se encuentra aledaño a un pozo de producción, del cual se obtuvo la muestra de suelo de hidrocarburo que se utilizó como contaminante.

El muestreo de suelo se realizó siguiendo una metodología indicada en la norma oficial NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 [23] que sugiere un muestreo simple debido a que se requiere un suelo libre de contaminantes y fines prácticos nivel laboratorio. El muestreo simple se caracteriza porque la muestra es recolectada aleatoriamente en cualquier punto en el área de estudio (Figura 4.2), por lo tanto, tiene la misma probabilidad de ser seleccionada, la profundidad no es especificada debido a que depende de la distribución del contaminante, en este caso se tomó superficialmente a una profundidad no mayor a los 30 cm, en este caso se tomaron 3 muestras aleatoriamente distribuidas dentro del área [23].



Figura 4.2. Adquisición de muestras aleatoriamente.

4.2. Diseño de la celda electroquímica

Una celda electroquímica de corriente continua está conformada por dos conductores eléctricos denominados electrodos que están en contacto con una disolución de electrolito presente en el sustrato. El sistema necesita que los electrodos estén conectados por medio de un conductor para que pueda circular la corriente, que estén en contacto con el electrolito para permitir el movimiento de iones a través del medio y que haya una reacción de transferencia de electrones a través de los

electrodos. En la celda, los electrodos se les nombra ánodo y cátodo, el cátodo es aquel en el que tiene lugar la reducción y el ánodo la oxidación.

Para el diseño se consideró la cantidad de muestra obtenida durante la separación de suelo fino, por lo que se realizó la construcción de 3 celdas preliminares de electrorremediación de forma rectangular de vidrio tal y como se muestran en la Figura 4.3, cuyas dimensiones interiores son 9.5 x 5 x 4.5 cm, con el fin de realizar las mediciones por triplicado.

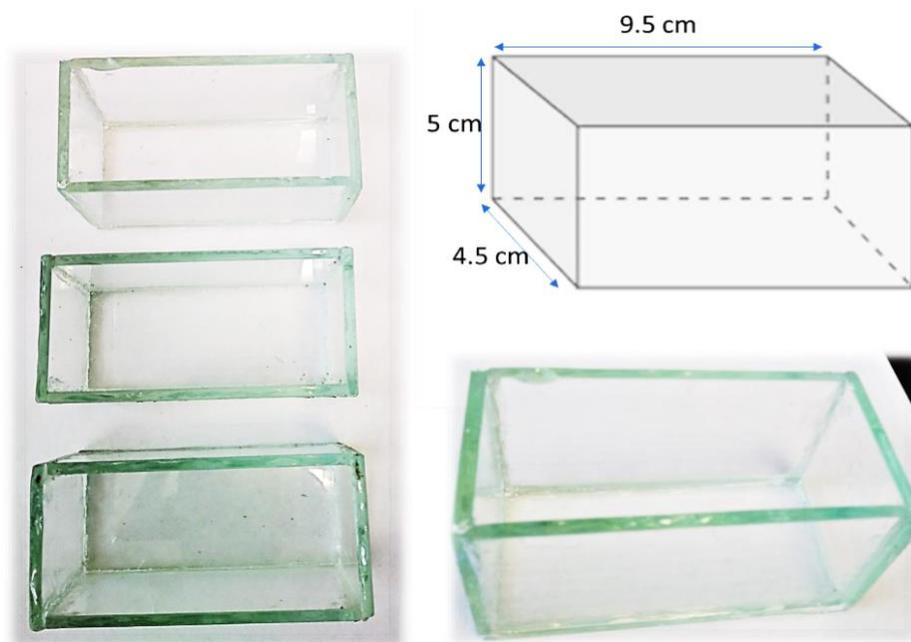


Figura 4.3. Diseño de celdas electroquímicas para la experimentación

4.3. Caracterización del sustrato antes de contaminar

Las técnicas de caracterización aplicadas para cada una de las etapas del desarrollo de la metodología experimental se describen a continuación.

En la Tabla 4.1 se resume la caracterización del sustrato antes de contaminar iniciando con la separación de la muestra, posteriormente se aplicaron técnicas para determinar los grupos funcionales a partir de un análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, luego el tamaño de las partículas se determinó con el análisis de dispersión dinámica de luz y finalmente para visualizar las características morfológicas se llevó a cabo una microscopía estereoscópica y microscopía electrónica de barrido.

Tabla 4.1. Caracterización del sustrato antes de contaminar.

Objetivo	Técnica y descripción.
Separación de partículas finas.	Granulometría. A partir del método de tamizado se separan las partículas con diámetro menor a 0.075mm para clasificación de suelos finos de acuerdo con el SUCS.
Determinación de grupos funcionales	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), permite la caracterización química del sustrato mediante la identificación de los grupos funcionales de la estructura molecular de los minerales que lo conforman.
Determinación del tamaño	Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se determina la distribución del tamaño de las partículas.
Visualización de morfología.	Caracterización de la morfología mediante microscopía estereoscópica.
Determinación de morfología.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para hacer el análisis de la morfología de las partículas.

4.3.1. Separación de partículas finas

El inicio de la caracterización de la muestra es su separación en sus fracciones gruesa y fina por el método granulométrico de acuerdo con la Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS) y siguiendo la normativa ASTM D2488-09^a [3]. La separación de la muestra se realizó secándola previamente en un horno, luego se tomó el peso total de la muestra y haciendo uso del tamiz #200 se separaron las partículas con diámetros inferiores a 0.075 mm que corresponden a suelos finos con ayuda de un agitador de tamices (Figura 4.4).

Finalmente se tomó el peso de la fracción fina que atravesó el tamiz # 200 para calcular el porcentaje correspondiente.



Figura 4.4. Separación del suelo en sus fracciones de suelo fino y suelo grueso.

4.3.2. Microscopía estereoscópica

Luego de la separación de la muestra en su fracción fina y gruesa se utilizó un estereoscopio LABOMED, el cual tiene la capacidad de incrementar hasta 45 veces el tamaño original de la muestra, se colocó una pequeña cantidad de muestra (0.5 g) de suelo fino y suelo grueso por separado en una caja de Petri para poder observarla con el estereoscopio ajustando la altura y la incidencia de la luz sobre la muestra para una mejor apreciación de las partículas.

4.3.3. Dispersión dinámica de luz

Para determinar la distribución del tamaño de las partículas se aplicó la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) con el equipo Litesizer 500, Anton Paar que mide las fluctuaciones de la intensidad de la dispersión en función del tiempo, la distribución de intensidad se grafica gracias al software Ka que viene integrado con el DLS y que proporciona la información correspondiente a la distribución del tamaño de las partículas en un rango de medición de 0.3 nm a 10000 nm en condiciones de laboratorio de acuerdo con el fabricante.

La preparación de la solución consiste en una solución de 20 mL de agua destilada como dispersante con 0.15 g de suelo fino, la cual posteriormente se colocó en el sonicador para someterlo a una

agitación constante a temperatura ambiente por 60 minutos y mantener las partículas en suspensión; luego se determina el índice de refracción colocando una gota en el refractómetro digital Abbemat de Anton Paar, dando como resultado 1.33298, este dato se utiliza como parte de la información requerida por el equipo Litesizer para realizar la configuración de las mediciones correspondientes.

Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado a temperatura ambiente, una vez configurado el Litesizer, se coloca una pequeña cantidad de la solución en una celda de vidrio hasta la marca indicada por el equipo (Figura 4.5) y se procede a realizar las mediciones.

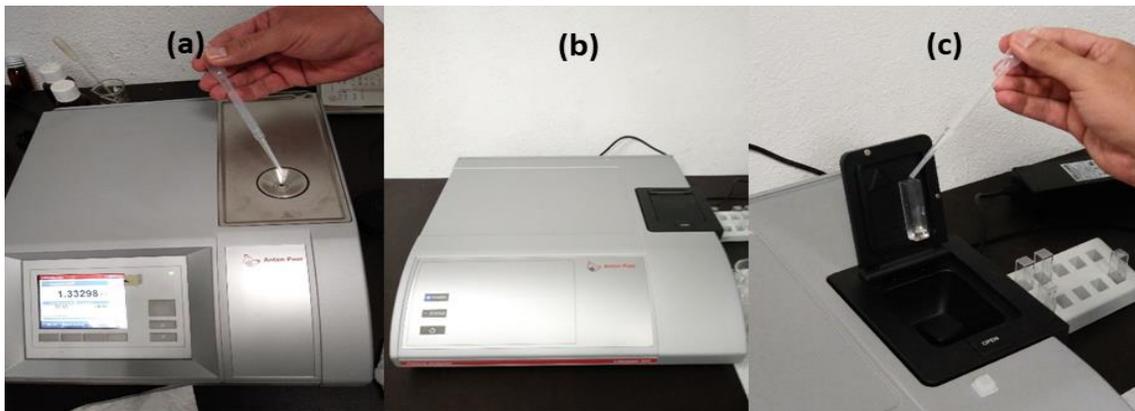


Figura 4.5. Determinación del tamaño de las partículas de suelo fino a partir de DLS. a) refractómetro digital Abbemat, b) equipo DLS Litesizer y c) preparación de la celda.

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido

Actualmente el microscopio electrónico de barrido ha sido utilizado en el estudio de los suelos para poder distinguir morfología e identificar algunos minerales, complementariamente la espectroscopía de energía dispersiva (emisión) de rayos X por sus siglas en inglés EDX, cuyo objetivo es la identificación y cuantificación de la composición elemental del suelo. La caracterización del suelo se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6390LV que permite la observación y caracterización de la superficie de materiales orgánicos e inorgánicos, con una resolución hasta nanómetros. Las señales generadas permitieron obtener imágenes de la morfología de las partículas del suelo fino superficie el Detector de Energía Dispersiva EDS y obtener información de los rayos X generados por la muestra para realizar el análisis y cuantificación de la composición química.

Para la preparación de las muestras fue necesario el secado y pulverización de la muestra, posteriormente se colocó una pequeña cantidad en el portamuestras y en la cámara para poder ser analizada en el microscopio.

4.3.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para suelo fino

La caracterización química del sustrato para determinar los grupos funcionales de los minerales que conforman la muestra se realizó a partir de la espectroscopía FTIR usando un espectrofotómetro Spectrum One, Perkim Elmer (Figura 4.6), mediante la preparación de una pastilla en la cual se coloca un poco de muestra y bromuro de potasio (KBr), luego se somete a un proceso de prensado para que la muestra quede homogénea y fina, finalmente la pastilla se coloca en el portamuestras del equipo y se procede a realizar las mediciones correspondientes.



Figura 4.6. a) espectrofotómetro Spectrum One, Perkim Elmer, b) portamuestras del equipo y c) preparación de pastillas.

4.4. Caracterización del hidrocarburo contaminante

En la Tabla 4.2 se resume la caracterización del hidrocarburo iniciando con la determinación de la densidad para definir si se trata de crudo extrapesado, pesado, mediano, ligero o ultraligero de acuerdo con sus grados API, posteriormente se realizó la separación de este en su fracción de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Para determinar de los grupos funcionales se realizó el análisis mediante la técnica de espectroscopía UV-vis y finalmente se aplicó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Tabla 4.2. Caracterización del contaminante.

OBJETIVO	TÉCNICA Y DESCRIPCIÓN.
Densidad	Se lleva a cabo la medición de la densidad del hidrocarburo para determinar su comportamiento respecto a la variación de la temperatura.
Análisis SARA	Se lleva a cabo la separación del crudo en sus fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.
Determinación de la cantidad de los componentes del hidrocarburo.	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis). Se emplea para determinar la absorción de luz ultravioleta o visible de las moléculas, por lo tanto, la presencia de grupos funcionales del hidrocarburo. El espectro Ultravioleta de una molécula se obtiene generalmente en forma adicional al espectro infrarrojo de la misma especie.
Determinación de los grupos funcionales.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Analiza el espectro de la región del infrarrojo, se utiliza para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos y proporciona información útil en estudios estructurales. Este espectro IR frecuentemente sirve como dato confirmativo de la ausencia o presencia de ciertos grupos funcionales.

4.4.1. Densidad

La densidad del hidrocarburo se determinó por medio de un densímetro Anton Paar modelo DMATM 4200 midiendo las densidades absolutas del hidrocarburo a diferentes temperaturas de acuerdo con la normativa ASTM D 5002-16 [37] y de acuerdo con las instrucciones de operación del equipo con el fin de analizar el comportamiento del hidrocarburo con respecto a la temperatura.

4.4.2. Análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)

La separación de las fracciones del crudo se realizó mediante cromatografía por columna abierta. Inicialmente se pesaron 3 gramos de crudo para ir separando cada una de las fracciones basándonos en la normativa ASTM D4124-97 [36], para obtener la fracción de inorgánicos se disolvió 1g de crudo en tolueno, posteriormente la fracción de inorgánicos se disuelve 1g de crudo en 100 mL de tolueno, se calienta a 80 °C por un tiempo aproximado de 40 minutos con agitación constante.

Para la preparación del rack se prepara la bomba de vacío, conectada con el matraz y se coloca el filtro de poro abierto, posteriormente se agrega tolueno para fijar el filtro y verificar que no haya fuga (Figura 4.7), una vez listo el rack se vacía lentamente el crudo y se reduce; luego se agrega heptano

y se espera hasta que se filtre totalmente. Finalmente se coloca el filtro en el desecador (se obtienen los inorgánicos).



Figura 4.7. Preparación del rack con bomba de vacío para obtención de la fracción inorgánica.

Una vez obtenida la fracción inorgánica, se evapora el residuo obtenido hasta reducir a 50 mL aproximadamente a una temperatura de 220 °C agitando constantemente. Consecutivamente se adicionó heptano hasta completar 300 mL y hervir a 80 °C agitando por un tiempo aproximado de 30 minutos. Nuevamente se pesa un filtro de poro abierto y se procede a conectar y preparar la bomba para llevar a cabo el filtrado (se obtienen los asfaltenos). Se repite el procedimiento anterior; una vez finalizado el filtrado, se calienta a 80 °C en un vial y se reduce para finalmente obtener los maltenos, saturados, aromáticos y resinas. Para separar estas fracciones se lava el vaso para recolectar los residuos en el matraz y coloca el filtro en el desecador. El residuo que queda en el vaso se coloca en un vaso de precipitados se calienta a 300 °C y agitación constante hasta que se reduzca aproximadamente a unos 50 mL. El filtro se remoja en tolueno y después con acetona; se evapora hasta 30 mL y se resguarda en un vial. Se pesa el filtro de asfaltenos y el de los inorgánicos.

La cromatografía por columna abierta se realiza para separar la fracción SAR de los maltenos (Saturados, Aromáticos y Resinas), se prepara la columna (empacado), se lava y seca bien la columna, se coloca un tapón de algodón en la parte inferior, se coloca la válvula, se llena con sílica hasta 0 asegurándose que quede bien compactada, en la parte superior se agrega “alúmina” procurando abarcar una pequeña parte de la esfera y nuevamente compactar (Figura 4.8).

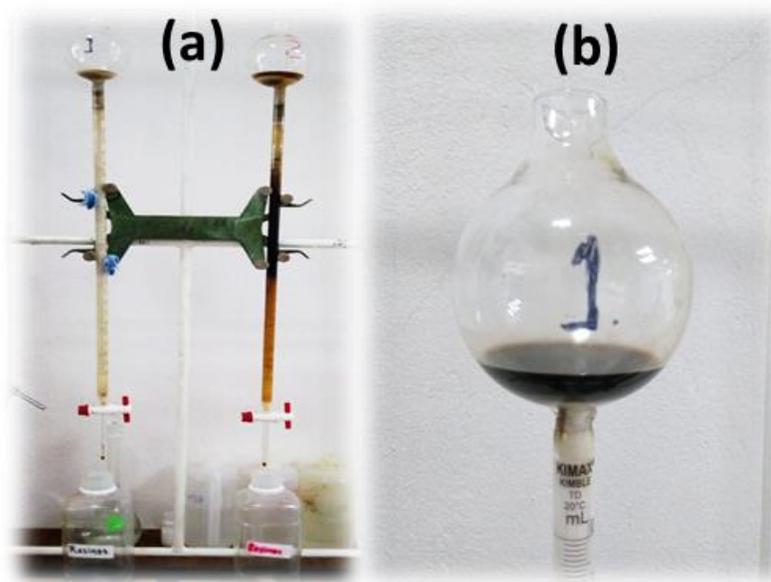


Figura 4.8. a) cromatografía por columna abierta de la fracción de saturados, aromáticos y resinas, b) filtrado para separación de fracciones SAR.

Posteriormente se agregan 10 mL de hexeno a cada una de las columnas para humedecer la sílica y facilitar el flujo continuo de la muestra. Registrar los mL agregados a cada columna y esperar hasta que se termine de filtrar. Luego se pesa 1 gramo de maltenos por duplicado y se diluye con aproximadamente entre 20 y 25 mL de solvente (hexeno), una vez diluido se agrega a la columna en pequeñas porciones, lavando y diluyendo con aproximadamente 10 mL de hexeno sin sobrepasar los 20 o 25 mL mencionados anteriormente, tener cuidado de registrar los mL que se están agregando, finalmente lo obtenido después del filtrado, se reduce hasta quedar únicamente la fracción.

4.4.3. Espectroscopía ultravioleta visible

La caracterización de hidrocarburo se hizo sucesivamente y por triplicado, con un espectrofotómetro modelo GBC CINTRAL 303 y una celda de cuarzo para realizar la medición de los espectros UV-vis y obtener las longitudes de onda $\lambda_{\text{máx}}$ registradas para diferentes soluciones preparadas de 10-100 mg L⁻¹ de hidrocarburo en ciclohexano. Cada dilución se analizó con la obtención de las diferentes señales de absorbancia (A) frente a la longitud de onda (λ), en el rango de 200–450 nm con el programa Cintral [38]. La información se graficó para obtener una curva de absorbancia frente a concentración, la ecuación de una línea recta y el valor del coeficiente de determinación (R^2), se realizaron las curvas de calibración a partir de la información obtenida de los valores máximos de absorbancia para cada una de las concentraciones.

Ciclohexano

El ciclohexano pertenece al grupo de los cicloalcanos cuyos enlaces son sencillos y corresponde a una forma de anillo de los alcanos, es una molécula de hexano cuyos extremos se encuentran unidos, cada uno de ellos ha perdido un átomo de hidrógeno y así la fórmula del ciclohexano es C_6H_{12} , además la molécula no es plana y es algo flexible, es decir puede cambiar (Figura 4.9). El ciclohexano es un líquido que tiene propiedades intermedias entre el hexano y el benceno [39], gracias a su estructura, se seleccionó como solvente para la preparación de las disoluciones con crudo a diferentes concentraciones para poder llevar a cabo el análisis por espectroscopía ultravioleta visible, además también fue utilizado para poder realizar los lavados del suelo para su posterior análisis después del tratamiento electrosmótico.

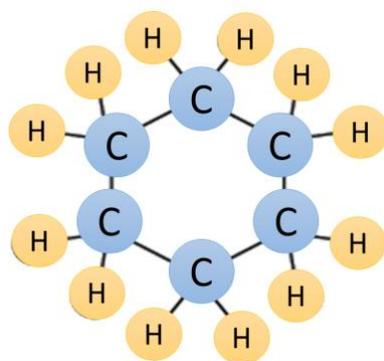


Figura 4.9. Estructura molecular del ciclohexano.

4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para el hidrocarburo

La caracterización química del hidrocarburo para determinar los grupos funcionales que conforman la muestra se realizó a partir de la espectroscopía FTIR usando un espectrofotómetro Spectrum One, Perkim Elmer, mediante el análisis directo en el portamuestras para muestras líquidas colocando 1 o 2 gotas de la fracción que se va a analizar se procede a realizar las mediciones correspondientes. Cabe mencionar que este análisis se realizó por separado para cada una de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, además de analizar la muestra de hidrocarburo en su estado natural, la fracción de maltenos y finalmente los inorgánicos obtenidos mediante la separación del análisis SARA.

4.5. Contaminación del sustrato

La preparación del sistema inicia con contaminación homogénea del sustrato con hidrocarburo a

concentraciones del 1%, 2%, 5% en peso, la preparación se realizó pesando del cual 10 g de suelo fino contaminado directamente con el crudo a las concentraciones mencionadas y revolviendo constantemente hasta obtener una mezcla homogénea de sustrato y contaminante (Figura 4.10).



Figura 4.10. Contaminación del sustrato al 1%, 2% y 5 % en peso.

4.6. Matriz experimental

Durante esta etapa se realizó el tratamiento electroosmótico al sustrato con el fin de analizar los efectos del efecto de la electroósmosis en la migración del contaminante, para el desarrollo de este se implementó una celda experimental de tratamiento electroosmótico en la cual se colocan dos electrodos de acero inoxidable y se establecieron los parámetros de concentración de contaminante (1%, 2% y 5 % en peso), duración del tratamiento (24 h), electrolitos (sulfato de sodio y sulfato de amonio) y surfactantes (dodecil bencensulfonato de sodio y dodecil sulfato de sodio), finalmente en potencial de corriente continua aplicado de 20 V.

En la Tabla 4.3 se muestra la matriz de experimentos para el cual se obtuvieron 19 pruebas extractivas de las que se extrajeron 3 muestras (región anódica, central y catódica) por cada celda.

Tabla 4.3. Matriz experimental.

Contaminación del suelo	Electrolito	Surfactante	Electrolito + surfactante
1% P	E1 (0.01 M)	S1 (0.01 M)	E1+S1 (0.01 M)
	E1 (0.1 M)	S1 (0.1 M)	E1+S1 (0.1 M)
	E1 (0.3 M)	S1 (0.3 M)	E2+S2 (0.1 M)
	E2 (0.1 M)	S2 (0.1 M)	
2% P	E1 (0.1 M)	S1 (0.1 M)	E1+S1 (0.01 M)
			E1+S1 (0.1 M)
5% P	E1 (0.1 M)	S1 (0.1 M)	E1+S1 (0.01 M)
			E1+S1 (0.1 M)

Porcentaje de contaminación 1%, 2%, 5% P

E1: Electrolito 1 Na_2SO_4 (0.01, 0.1, 0.3 M)

E2: Electrolito 2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.1 M)

S1: Surfactante aniónico $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (0.01, 0.1, 0.3 M)

S2: Surfactante aniónico $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (0.1 M)

4.7. Análisis de sustrato después del tratamiento

Luego de haber sometido el sustrato al proceso de electroósmosis, se realizó la extracción de muestras de la región anódica, catódica y central para nuevamente analizar las características químicas del suelo, analizar si hay presencia de contaminantes y cuantificar el porcentaje de migración logrado. Para ello se realizó el lavado de la cada muestra, para ello previamente se secaron las muestras en una estufa durante 2 horas aproximadamente, luego se trituró la muestra hasta lograr nuevamente un polvo fino y finalmente se procedió con el lavado de la muestra haciendo una disolución de 1g de suelo con ciclohexano, se vació en un embudo de cuello corto en el que se colocó un filtro de poro cerrado para evitar el paso de partículas de suelo sobre un vial y luego de filtrar todo el ciclohexano se procedió a realizar el análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).

Gracias al análisis por espectroscopía UV-vis se cuantificó la concentración de los grupos funcionales anteriormente identificados por medio de la curva de calibración y con base a los resultados obtenidos se hizo una selección de las muestras (10 muestras) cuyos resultados de migración del contaminante fueron más efectivos para poder realizar el análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos mediante las técnicas aplicadas iniciando con la separación del suelo, posteriormente las técnicas de microscopía y espectroscopia para su caracterización, luego se desarrolla el análisis de los resultados de las propiedades de químicas del hidrocarburo mediante técnicas de espectroscopía UV-vis y FTIR, finalmente se hizo la cuantificación de la migración de los contaminantes mediante el análisis de los resultados de espectroscopía UV-vis y la caracterización del suelo mediante FTIR después del tratamiento electroosmótico.

5.1. Caracterización del sustrato

La caracterización del sustrato se inició con la separación de las partículas en su fracción fina y gruesa de acuerdo con el Sistema Unificado para la Clasificación de Suelos (SUCS), posteriormente se hizo la caracterización para determinar la morfología a partir de técnicas ópticas, el tamaño de las partículas se obtuvo con el análisis DLS y finalmente las características estructurales se analizaron con espectroscopía FTIR.

5.1.1. Separación de partículas finas

En la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos de las fracciones durante la separación de la muestra de acuerdo con la Norma ASTM D2488-09a señalada por el SUCS [4], la cual clasifica a los suelos en dos grupos principales que son los suelos gruesos (gravas y arenas) y suelos finos (limos y arcillas), de acuerdo con el plan municipal de desarrollo de Altamira, el suelo de la zona está conformado principalmente por suelos granulares provenientes de una plataforma terrestre que se originó como consecuencia de las regresiones marinas, en la que se manifiesta la presencia de pulverizaciones de rocas sedimentarias que fueron transformadas en arenas [40], los resultados obtenidos confirman que la fracción gruesa es la que predomina en el área con un 35% de grava y el 65% de arena, sin embargo, la presencia de la fracción fina es mínima con el 5%, lo cual resultó una limitante para la experimentación debido a que fue necesario la obtención de una cantidad de muestra considerable para lograr la totalidad de la experimentación.

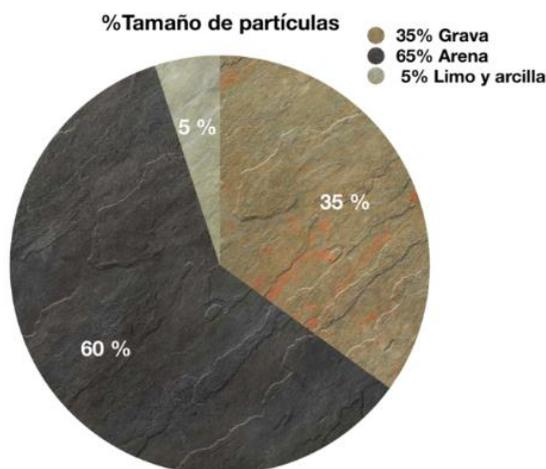


Figura 5.1. Separación de las partículas del suelo en sus fracciones grava, arena y finos (limo y arcilla).

5.1.2. Microscopía estereoscópica

En la Figura 5.2 se observan diferencias significativas en cuanto al tamaño, forma y color de la muestra, pudiendo apreciar en la fracción gruesa la presencia de algunos cristales de cuarzo o de calcita comunes en este tipo de suelos, sin embargo, en el caso de la fracción fina el tamaño de las partículas no permite apreciar la morfología, la forma o la presencia de algunos minerales frecuentes como los mencionados previamente, por lo que es necesario complementar la caracterización del suelo fino con técnicas como la dispersión dinámica de luz (DLS) y la microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar el tamaño promedio de las partículas, así como la morfología laminar característica de las arcillas.



Figura 5.2. Imagen con microscopio estereoscópico a) suelo grueso, b) suelo fino.

5.1.3. Microscopía electrónica de barrido

De acuerdo con la caracterización del suelo fino en la Figura 5.3 se observan fragmentos de arcilla aumentadas 1000x, estructuradas como conglomerados con formas angulosas cuya longitud máxima es de aproximadamente 80 μm , además de algunas estructuras laminares con longitudes que varían entre 5 a 20 μm . La morfología de esta arcilla muestra similitudes con las observadas por Vargas Rodríguez y colaboradores [41], quienes señalan que son partículas de montmorillonita sutilmente facetadas o con cantos agudos y con presencia de estructuras laminares.

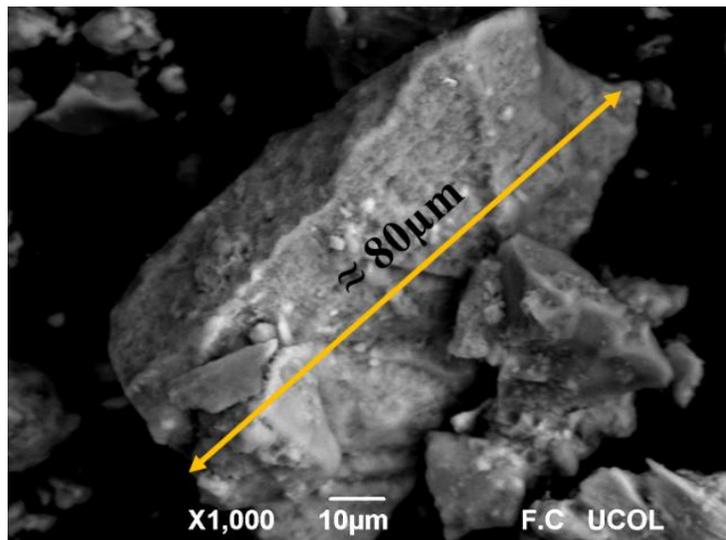


Figura 5.3. MEB de partícula de suelo fino.

El análisis EDX indica que la composición elemental del suelo fino está constituida principalmente por oxígeno, silicio y hierro, constituyendo casi un 80% en peso del total de la muestra y vinculados con óxidos de silicio y hierro [42], concentraciones adicionales de carbono, aluminio y magnesio en la Figura 5.4, también forman parte de los componentes comunes en arcillas y coincide con el alto contenido de silicio de acuerdo con los resultados de caracterización de montmorillonita realizada por Vargas Rodríguez y colaboradores [41], por otro lado, elementos como calcio y titanio son impurezas y representan sólo un 3.38 % en peso de acuerdo con el análisis cuantitativo de la composición elemental de la Figura 5.5.

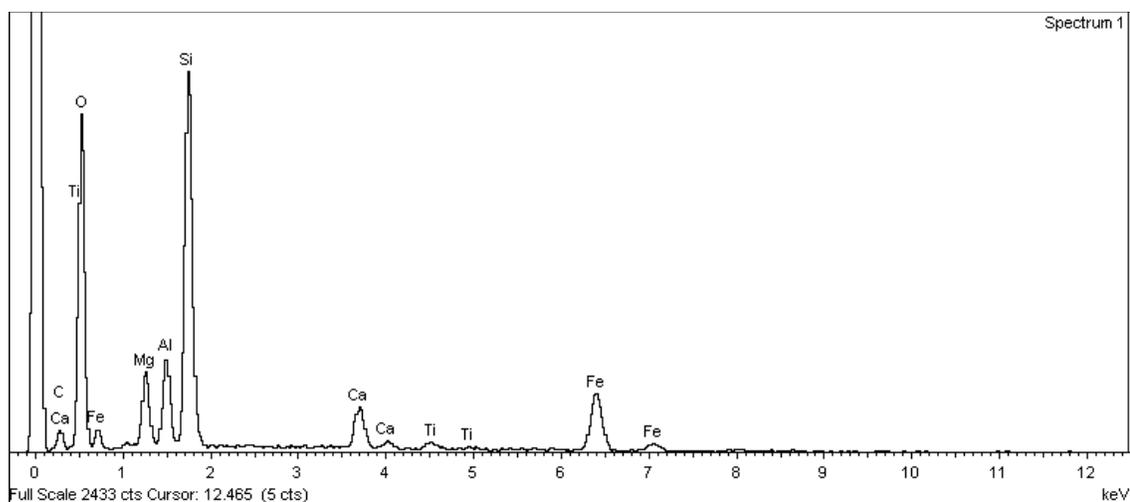


Figura 5.4. Espectroscopía EDX de suelo fino.

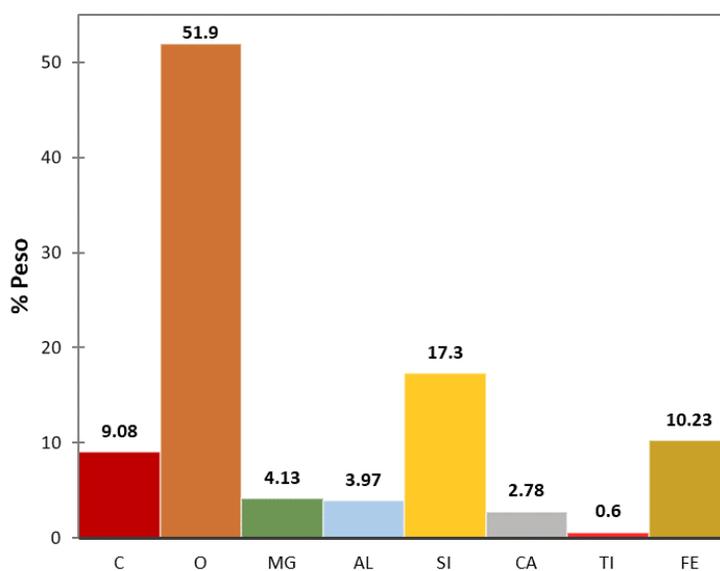


Figura 5.5. Análisis cuantitativo de la composición elemental del suelo fino en % peso.

5.1.4. Dispersión dinámica de luz

Los resultados del espectro obtenido por DLS de la Figura 5.6 sugieren una distribución bimodal con un pico principal en 272 nm y otro más pequeño a 3775 nm, que corresponde a dos tamaños de partículas predominantes con diámetros menores a los 0.075 μm dentro del rango de medición del

equipo (0.3-10000 nm) y confirma la presencia de partículas de suelo fino de acuerdo con el Sistema Unificado para la Clasificación de Suelos (Anexo A).

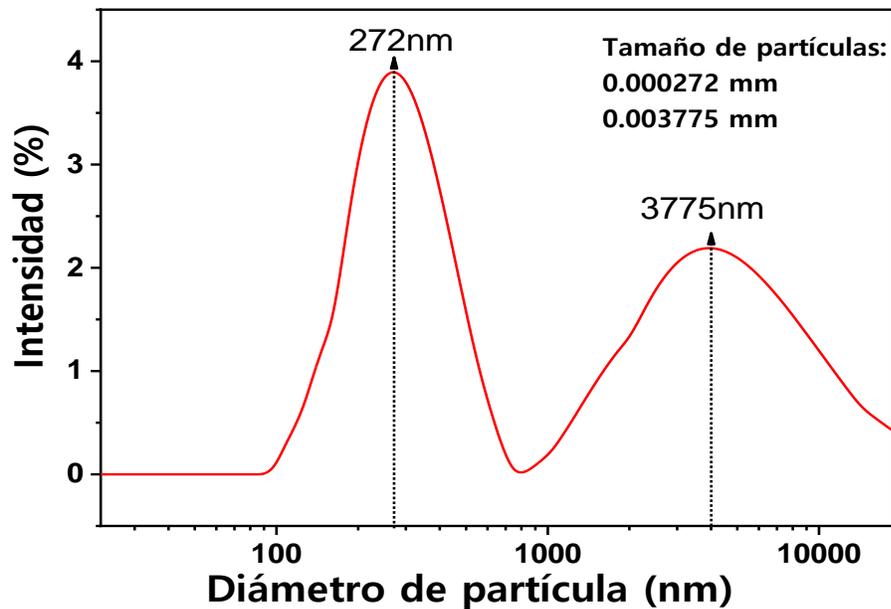


Figura 5.6. Distribución bimodal de tamaños de partículas de suelos finos.

5.1.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para suelo fino

Los resultados obtenidos a partir de las técnicas aplicadas para la caracterización de las arcillas indican que son compuestos ricos en filosilicatos, y otros minerales que son confirmados no solo con el análisis químico EDX donde se mostró que el oxígeno, el hierro y el silicio son los elementos que predominan. A partir del análisis de los espectros FTIR se identificaron las principales características que se muestran en la Figura 5.7, posteriormente se realizaron las asignaciones que se observan en la Tabla 5.1, las bandas observadas en 456 cm^{-1} , 528 cm^{-1} y 688 cm^{-1} se pueden relacionar con las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O, las bandas 776 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de Si-O-Al, mismas que indican trazas de cuarzo [43]; las vibraciones de enlaces de aluminosilicatos observadas a 983 cm^{-1} pueden ser indicadoras de la presencia de hematita [44]; en torno a las bandas observadas en 1423 cm^{-1} se asocia la vibración por la flexión de grupos -OH, correspondientes a montmorillonita y a 1638 cm^{-1} [45]. Por otro lado, las bandas que se localizan en 3371 cm^{-1} y 3691 cm^{-1} se observa una señal ancha con un hombro, asociada a estiramientos de -OH y pudieran estar vinculados con illita o montmorillonita [46].

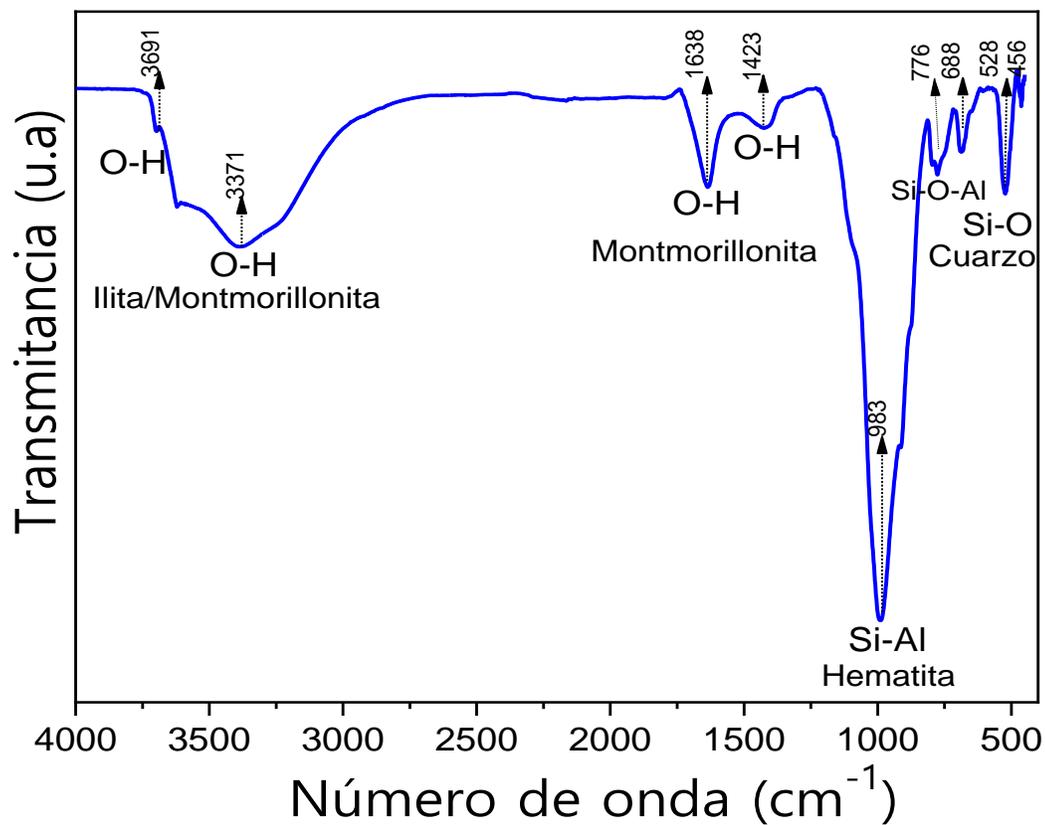


Figura 5.7. Espectroscopía FTIR del suelo fino.

Tabla 5.1. Análisis FTIR de suelo fino Altamira: puntos máximos con mayor absorción.

Número de onda (cm-1)	Intensidad	Asignación
3691	Ancha e intensa	O-H Estiramiento
3371	Ancha e intensa	O-H Estiramiento
1638	Media	O-H Flexión
1423	Débil	O-H Flexión
983	Ancha e intensa	Si-Al Flexión
776	Media	Si-O-Al Estiramiento
688	Media	Si-O Estiramiento
528	Media	Si-O Estiramiento
456	Media	Si-O Estiramiento

5.2. Caracterización del hidrocarburo

La caracterización inicial del hidrocarburo proporcionó las características que sirven de base para identificar los compuestos que migraron después del tratamiento del sustrato, se determinó que se trata de un crudo pesado cuyas características químicas fueron determinadas con técnicas de espectroscopía UV-vis y FTIR.

5.2.1. Densidad

De acuerdo con los resultados se determinó que existe una ligera variación de la densidad con respecto a la temperatura, este comportamiento es importante debido a que cuando se aplica un potencial al suelo, se genera un incremento en la temperatura que podría influir en la migración del contaminante, sin embargo, la variación de la densidad respecto a este parámetro es despreciable ya que la temperatura no incrementa lo suficiente como para influir en dicho suceso. Se determinó que los °API del crudo Altamira son 14.1, cuya densidad disminuye cuando aumenta la temperatura (Figura 5.8) y basado en la clasificación de la API (American Institute Petroleum) corresponden a crudo pesado aquellos que se encuentran en un intervalo de 10 - 22.3 °API.

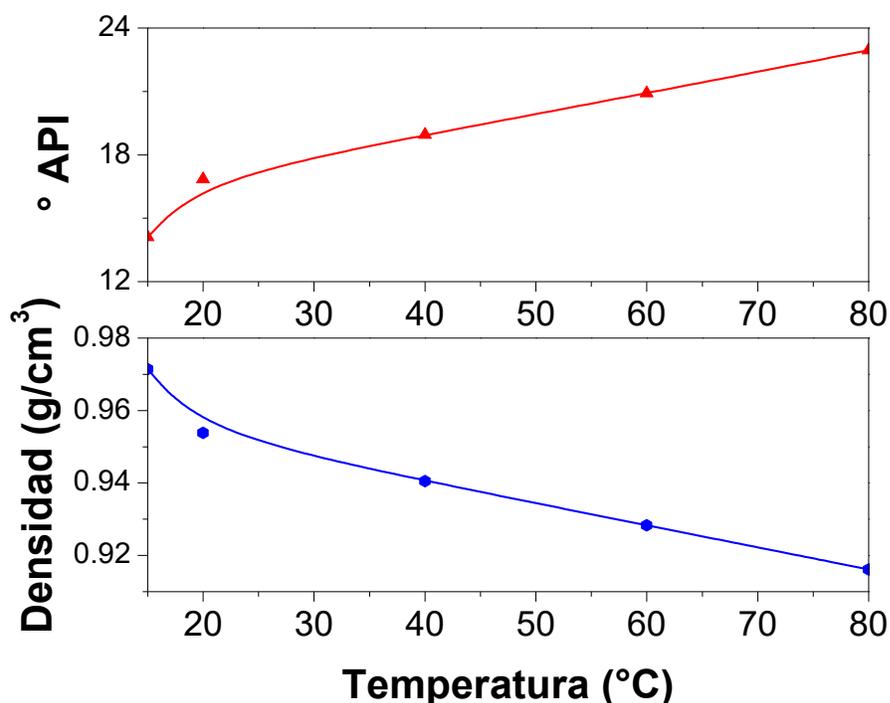


Figura 5.8. Comportamiento de la densidad y los °API con respecto a la temperatura.

5.2.2. Análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)

En el análisis SARA se determinó que las fracciones SARA del crudo son: 7% asfaltenos, el 41% aromáticos, las resinas representan el 42% y finalmente los asfaltenos un 10% (Tabla 5.2). En la Figura 5.9 se observa que las fracciones dominantes son los aromáticos y las resinas, una característica que se puede destacar de este hidrocarburo es la relación resinas-asfaltenos que es de 4:1 que facilita la formación de micelas estables debido a la repulsión entre cargas del mismo signo y que incrementan la efectividad del surfactante, además el alto contenido de resinas mejora la solubilidad por la interacción con los grupos aromáticos y polares, de modo que inhibe la precipitación de los asfaltenos [47].

Tabla 5.2. Fracciones SARA del crudo Altamira

Fracción	% Peso
Saturados	7
Aromáticos	41
Resinas	42
Asfaltenos	10

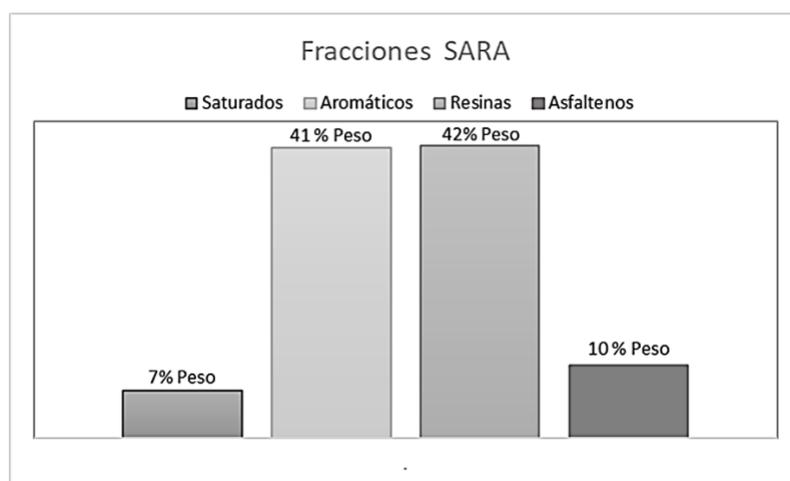


Figura 5.9. Fracciones SARA del crudo Altamira

5.2.3. Espectroscopía ultravioleta visible

De acuerdo con las longitudes de onda $\lambda_{\text{máx}}$ registradas en los espectros de la Figura 5.10 se identifican 4 señales [38] que corresponden a:

- Compuestos bencénicos, $\lambda_{\text{máx}} = 234$ (nm).
- Compuestos nafténicos, $\lambda_{\text{máx}} = 260$ (nm).
- Derivados nafténicos monosustituidos, $\lambda_{\text{máx}} = 301$ (nm).
- Porfirinas, $\lambda_{\text{máx}} = 406$ (nm).

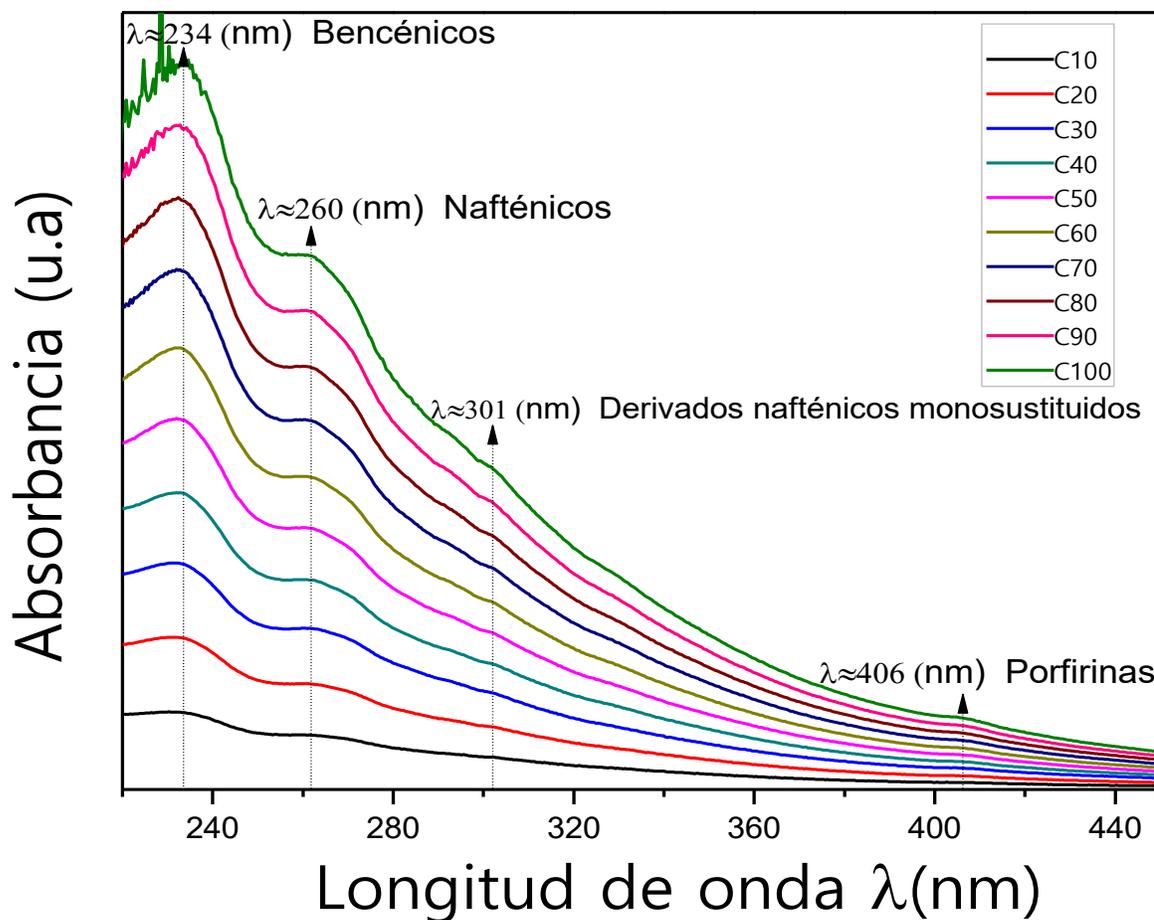


Figura 5.10. Espectro UV-vis de hidrocarburo en solución con ciclohexano a diferentes concentraciones 10-100 mgL⁻¹.

Según las señales obtenidas, es notable que a medida que la concentración de hidrocarburo disminuye, la intensidad de las señales de absorbancia máxima de los cuatro compuestos se va atenuando, lo que dificulta la identificación de los compuestos, por efectos de la concentración. Sin embargo, para las señales de la absorbancia máxima, la aparición de ruido se hace más evidente en aquellas señales por encima de los 70 mgL⁻¹ de concentración, esto se atribuye a la compleja composición del crudo y al

incremento en la saturación de hidrocarburo en la solución, además para concentraciones por debajo de los 40 mgL⁻¹, la señal de la absorbancia máxima se atenúa tanto que resulta complicado detectar los derivados nafténicos monosustituídos y los compuestos de porfirinas, sin embargo para los compuestos bencénicos y los compuestos nafténicos están bien definidas.

En la Figura 5.11 se muestran las curvas de calibración calculadas para cada compuesto, las 4 señales muestran que los niveles de absorbancia tienden a incrementar conforme incrementa la concentración de las soluciones, sin embargo para identificar los compuestos de porfirinas es notorio su bajo nivel de absorbancia a pesar de que la concentración sea alta, los cambios en la pendiente son muy pequeños comparados con las pendientes de los compuestos bencénicos, compuestos nafténicos y los derivados nafténicos monosustituídos, lo que justifica que la longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ en el espectro UV-vis no se vea tan definido.

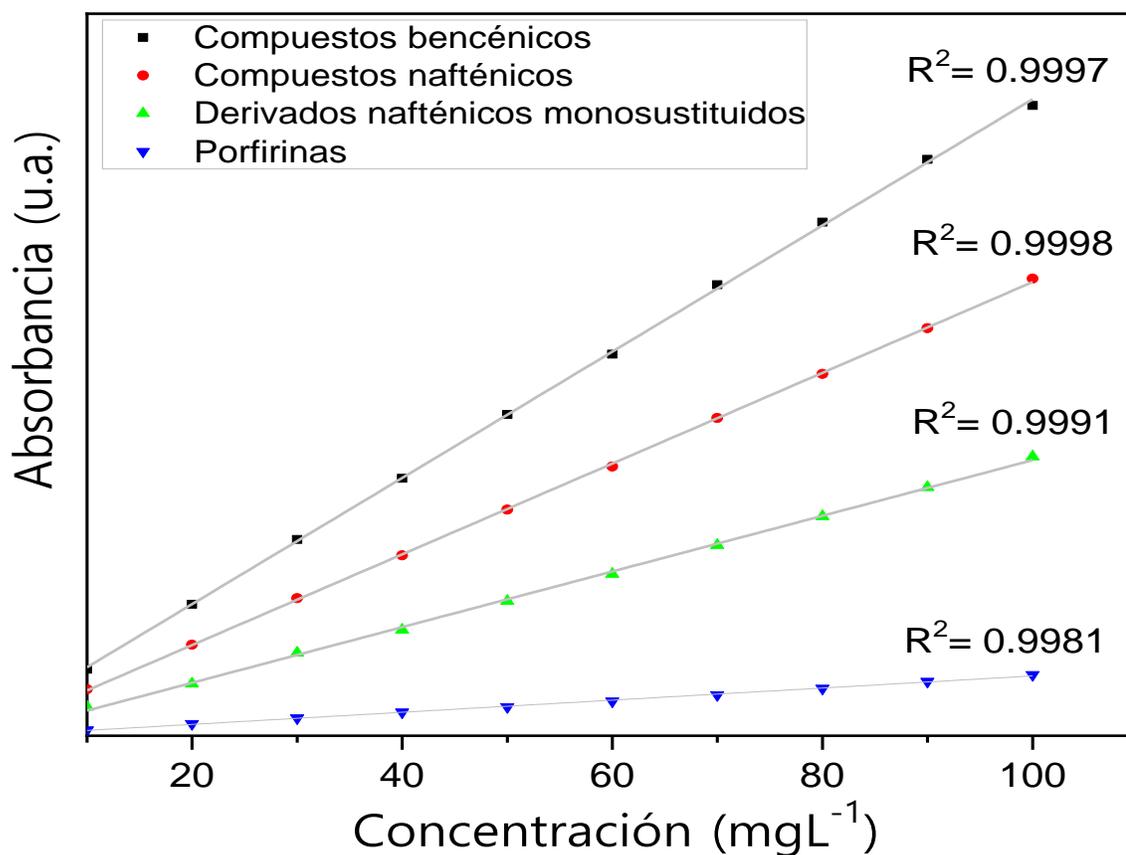


Figura 5.11. Curva de calibración representativa de los compuestos bencénicos, compuestos nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas del hidrocarburo.

Se obtuvieron los valores de los coeficientes de determinación (R^2) para cada uno de los compuestos y sus respectivas ecuaciones, se observa que en general los datos tienen poca dispersión a pesar de que las porfirinas muestran niveles de absorbancia más bajos que el resto de los compuestos (Tabla 5.3), que puede estar relacionado con la presencia y estabilidad de los compuestos aromáticos [38].

Tabla 5.3. Ecuación de la recta y R^2 de los compuestos bencénicos, compuestos nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas del hidrocarburo, donde A representa la absorbancia y C la concentración.

<i>Compuestos</i>	<i>Ecuación</i>
Bencénicos	$A = 0.0327 * C + 0.0278$ $R^2 = 0.9997$
Nafténicos	$A = 0.0236 * C - 0.0003$ $R^2 = 0.9998$
Derivados nafténicos monosustituídos	$A = 0.0145 * C - 0.014$ $R^2 = 0.9991$
Porfirinas	$A = 0.0031 * C - 0.0038$ $R^2 = 0.9981$

5.2.4. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier para el hidrocarburo.

Para complementar la caracterización del hidrocarburo a partir del análisis del espectro FTIR de Altamira en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , se obtuvo el espectro para cada una de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) que se muestran en la Figura 5.12.

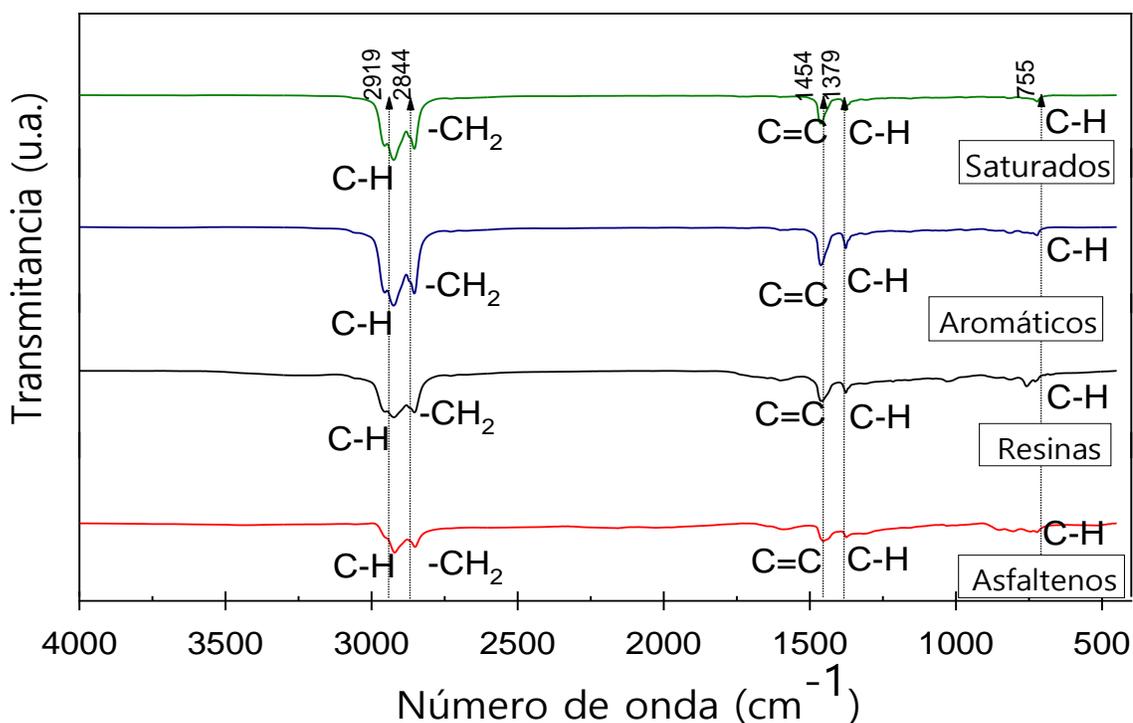


Figura 5.12. Espectros FTIR de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) del hidrocarburo.

La absorbancia en 712 cm^{-1} de intensidad media indicó la flexión de $-\text{CH}_2$, en las bandas 813 cm^{-1} y 755 cm^{-1} se infiere una correspondencia con vibraciones de flexión del enlace $-\text{CH}$ de aromáticos. Estos resultados confirman que el hidrocarburo Altamira está compuesto por anillos (aromáticos) e implica la existencia de parafinas que evidencian vibraciones $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$; además en la banda 1031 cm^{-1} se asocia la flexión de enlaces $-\text{CH}$ [48]. Los grupos funcionales presentes de las vibraciones que se observan a 1379 cm^{-1} son vibraciones de flexión de metilo, la presencia de éter presente en los asfaltenos puede estar también relacionado por el pico cerca de 1031 cm^{-1} [49]. Las absorbancias a 1454 cm^{-1} se deben principalmente a modos de flexión de $-\text{CH}_2$; por otro lado, la banda a 1597 cm^{-1} corresponde a las vibraciones debido a la flexión de $-\text{CH}$ y el estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ presente en compuestos aromáticos, finalmente en las bandas 2844 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} se manifiestan vibraciones de estiramiento de CH_2 y $-\text{CH}$ respectivamente el cual está relacionado con cadenas largas y complejas de los hidrocarburos [50]. En la Tabla 5.4 se muestran las asignaciones correspondientes a las máximas absorbancias del espectro FTIR.

Tabla 5.4. Análisis FTIR de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos Altamira: puntos máximos con mayor absorción.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
2919	Intensa	C-H Estiramiento
2844	Intensa	-CH ₂ Estiramiento
1597	Débil	C-H Flexión y C=C estiramiento
1454	Media	C-H Flexión
1379	Media	C-H Flexión
1031	Media	C-H Flexión
813	Media	C-H Flexión
755	Media	C-H Flexión
712	Media	-CH ₂ Flexión

El hidrocarburo Altamira contiene una pequeña fracción de compuestos inorgánicos, mismos que pueden estar presentes en forma de sales, óxidos, agua, etc., dichos compuestos no forman cadenas. De acuerdo con el análisis del espectro que se aprecia en la Figura 5.13 se determinó que en la banda 489 cm⁻¹ se presentan vibraciones de estiramiento de C-I, en 602 cm⁻¹ y 675 cm⁻¹ las vibraciones corresponden a flexiones de enlaces ≡CH, sin embargo, en 675 cm⁻¹ puede estar asociado a flexiones de C-H de alquenos [32].

Por otro lado, se presenta una banda muy marcada en 1132 cm⁻¹, la cual se puede asociar a flexiones de CH₃ pertenecientes al grupo del metilo o estiramientos de C-O de esteres al igual que en la banda 1217 cm⁻¹. Posteriormente se presenta una disminución en la absorbancia en el intervalo de 1300 cm⁻¹ y 1471 cm⁻¹ la cual pertenece a estiramiento de C-O del grupo de esteres y del grupo de los alcoholes respectivamente, luego en los máximos observados en el intervalo de 1544 cm⁻¹ a 1624.9 cm⁻¹ se tienen vibraciones de flexión de N-H, sin embargo es posible que éste último pico pueda estar también asociado o relacionado al grupo de las cetonas con estiramientos de C=O, de igual forma el pico correspondiente a 1800 cm⁻¹ se asocia al estiramiento de C=O pero perteneciente al grupo del ácido carbónico o carboxílico. Finalmente se puede observar en el espectro 3 mínimos de

transmitancia en 2175 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} y 2918 cm^{-1} relacionados con el estiramiento de C-H del grupo de los alcanos, y un último pico en 3405 cm^{-1} coligado a vibraciones de estiramiento del grupo de los alcoholes y que se confirma con la presencia del máximo en 1625 cm^{-1} (Tabla 5.5) [49].

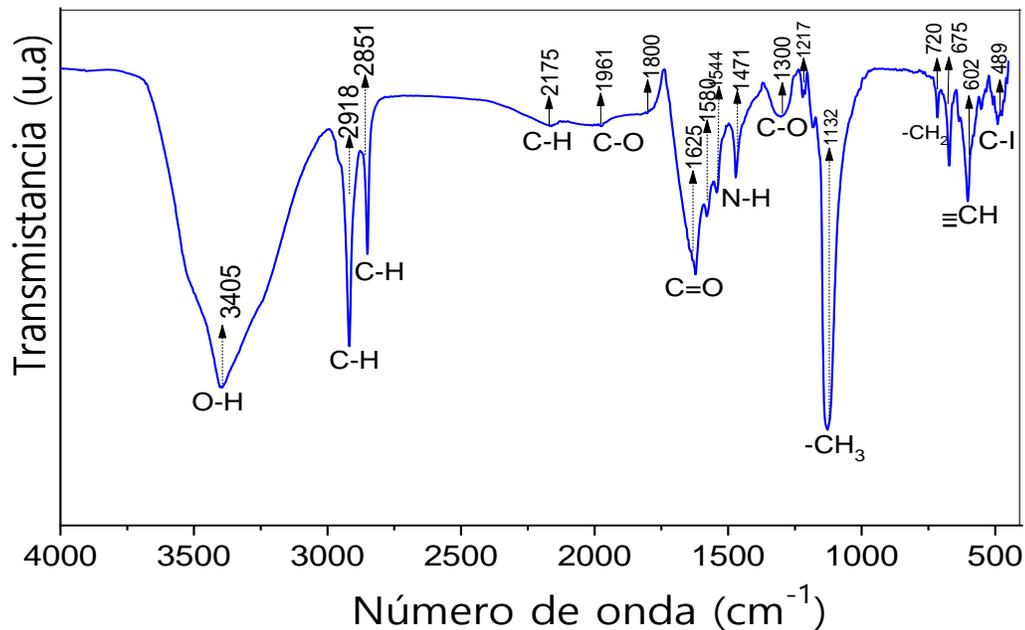


Figura 5.13. Espectro FTIR de fracción inorgánicos del hidrocarburo Altamira.

Tabla 5.5. Análisis FTIR de inorgánicos del hidrocarburo Altamira: puntos máximos con mayor absorción.

Número de onda (cm^{-1})	Intensidad	Asignación
3405	Intensa, ancha	O-H Estiramiento
2918	Intensa	C-H Estiramiento
2851	Intensa	C-H Estiramiento
2175	Débil	C-H Estiramiento
1800	Débil	C=O Estiramiento
1625	Intensa	C=O Estiramiento

1580	Intensa	N-H Flexión
1544	Intensa	N-H Flexión
1471	Intensa	C-O Estiramiento
1300	Media, ancha	C-O Estiramiento
1217	Débil	-CH ₃ Estiramiento, C-O Estiramiento
1132	Ancha, intensa	-CH ₃ Estiramiento, C-O Estiramiento
719.5	Media	-CH ₂ Flexión
675	Media	ΞCH Flexión
602	Intensa	ΞCH Flexión
489	Media	C-I Estiramiento

El análisis de los grupos funcionales del suelo confirma una concordancia con minerales característicos de las arcillas tales como la montmorillonita o caolinita que pertenece al grupo de los aluminosilicatos, a la que se atribuye la coloración clara con tendencia ligeramente amarillenta del suelo [51]. En el caso del hidrocarburo se confirma la presencia de los grupos funcionales detectados en el espectro UV-vis correlacionándolos con el espectro FTIR, en el cual se distinguió la presencia grupos nafténicos, alifáticos y aromáticos principalmente.

5.3. Caracterización y cuantificación de la migración del contaminante

Luego del tratamiento electroosmótico del suelo por 24 horas, se observaron cambios a simple vista como la coloración y la humedad, como se muestra en la Figura 5.14.

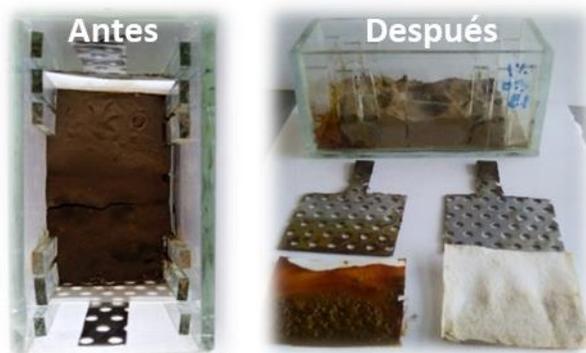


Figura 5.14. Celda antes y después del tratamiento electroosmótico.

Se monitorearon algunos parámetros como el voltaje, la corriente y el pH (con tiras reactivas) al inicio y al final de la experimentación, se determinó que el suelo tiende a volverse más resistivo conforme pasa el tiempo, la corriente disminuye respecto al valor inicial que fue en promedio desde 115 A hasta casi 6 A debido a una saturación de los electrodos a causa de los hidrocarburos que migran hacia ellos formando una barrera que impide el paso de la corriente eléctrica a través de ellos, los cambios más significativos del pH se observaron en el cátodo con un promedio de 6 al inicio para terminar con un pH de hasta 12 principalmente cuando se utilizó el dodecil bencensulfonato de sodio (S1) y el sulfato de sodio (E1) en solución a 0.01M, 0.3M por separado.

5.3.1. Análisis del pH

El monitoreo de los cambios en el pH es parte fundamental de la investigación porque están relacionados con reacciones promovidas por los metales que se encuentran de forma natural en el suelo e influye en el proceso de movilidad de los contaminantes durante el tratamiento. El agua contenida en el suelo produce una disociación por efecto de la hidrólisis, se generan iones de hidrógeno (H^+) en el ánodo y de hidroxilo ($-OH$) en el cátodo y se libera oxígeno e hidrógeno respectivamente, estas reacciones provocan que el pH natural del suelo cambie, de tal modo que cerca del ánodo se vuelve ácido y cerca del cátodo se vuelve alcalino. En la Figura 5.15 (a) se observa una estabilidad en el pH cuando el suelo es tratado únicamente con electrolito (sulfato de sodio), lo que indica que no afecta de forma significativa las propiedades del suelo excepto en la región catódica alcanzando un valor máximo de 11, por otro lado, en el resto (b-g) es claro que la alteración del pH a lo largo de toda la celda (región anódica, central y catódica) es evidente, lo cual podría atribuirse al efecto de los surfactantes (dodecil bencensulfonato de sodio (S1) y dodecil sulfato de sodio (S2)) en donde cátodo tiende a volverse alcalino, siendo 11 y 12 los valores que predominan.

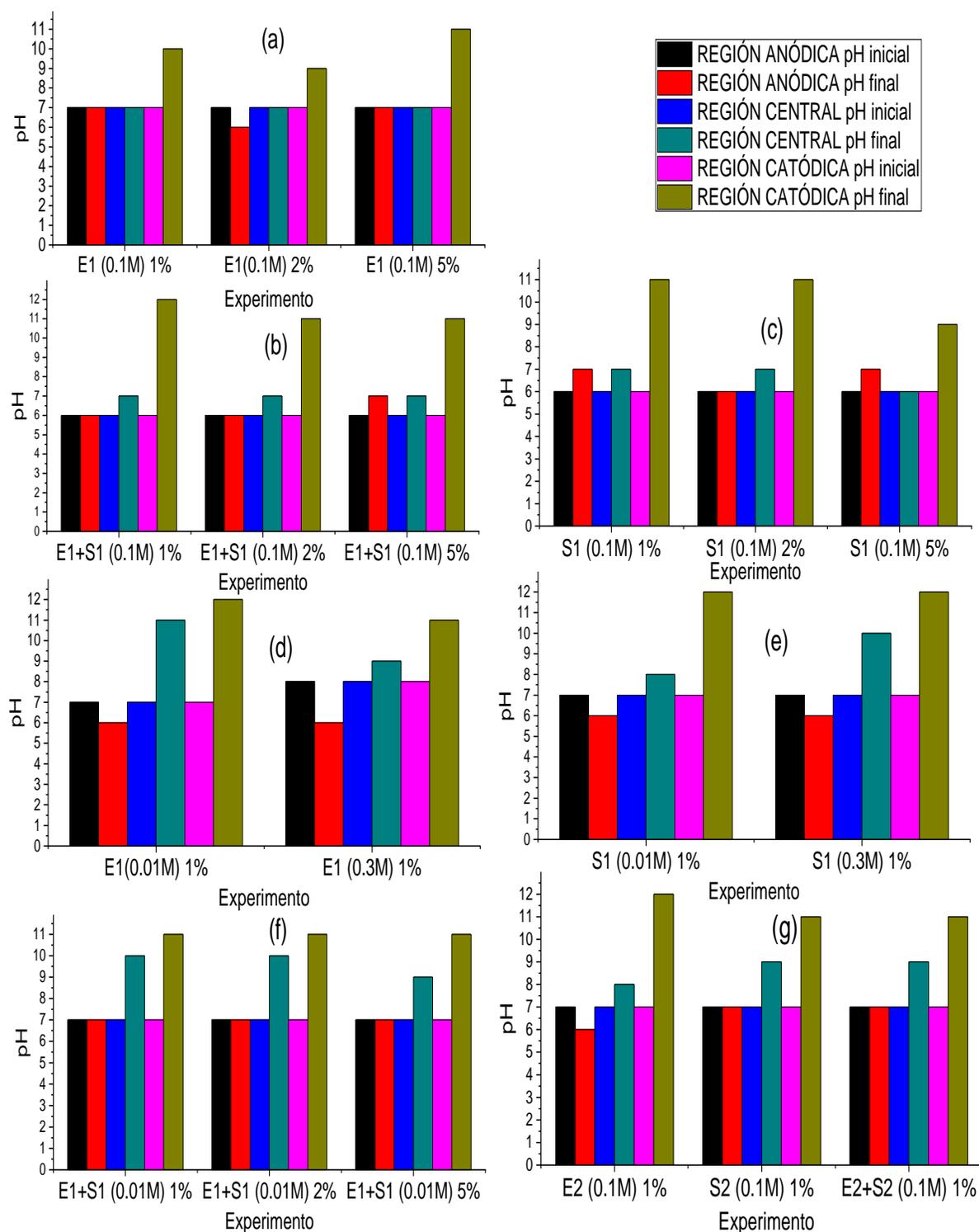
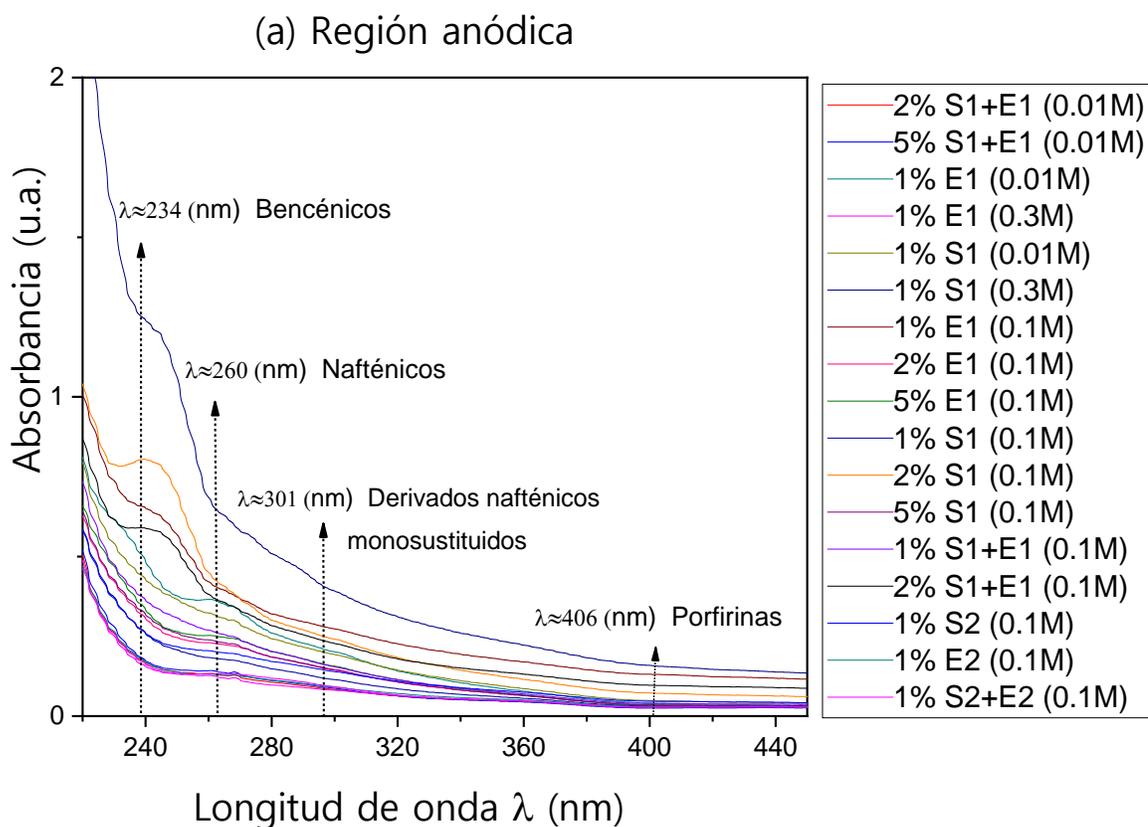


Figura 5.15. Cambios en el pH inicial y final de las regiones anódica, central y catódica para cada una de las combinaciones de experimentos.

5.3.2. Espectroscopía ultravioleta visible.

Los lavados del suelo obtenidos después del tratamiento electrosmótico de cada región (anódica, central y catódica), fueron analizados con espectroscopía UV-vis y comparados con los espectros UV-vis del crudo antes del tratamiento del sustrato, presentados en la Figura 5.10, con el objetivo de identificar la presencia o ausencia de alguno de los cuatro grupos identificados (bencénicos, nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas) ya que representan la movilidad de algunas fracciones de ellas desde la región central hacia la región anódica o catódica y se calcularon las concentraciones de las cuatro especies identificadas a partir de las ecuaciones obtenidas en la Tabla 5.3 para cada una. En la Figura 5.16 se muestran los espectros UV-vis correspondientes a la región anódica (a) y catódica (b) en donde se muestran las señales correspondientes a los 4 tipos de estructuras (bencénicos, nafténicos, derivados nafténicos monosustituídos y porfirinas) después de los lavados de las muestras tratadas, dichas señales se ven más marcadas o con mayor intensidad en los espectros de la región catódica, es decir, los espectros de la Figura 5.16 (a) tienen una tendencia a verse más suavizados.



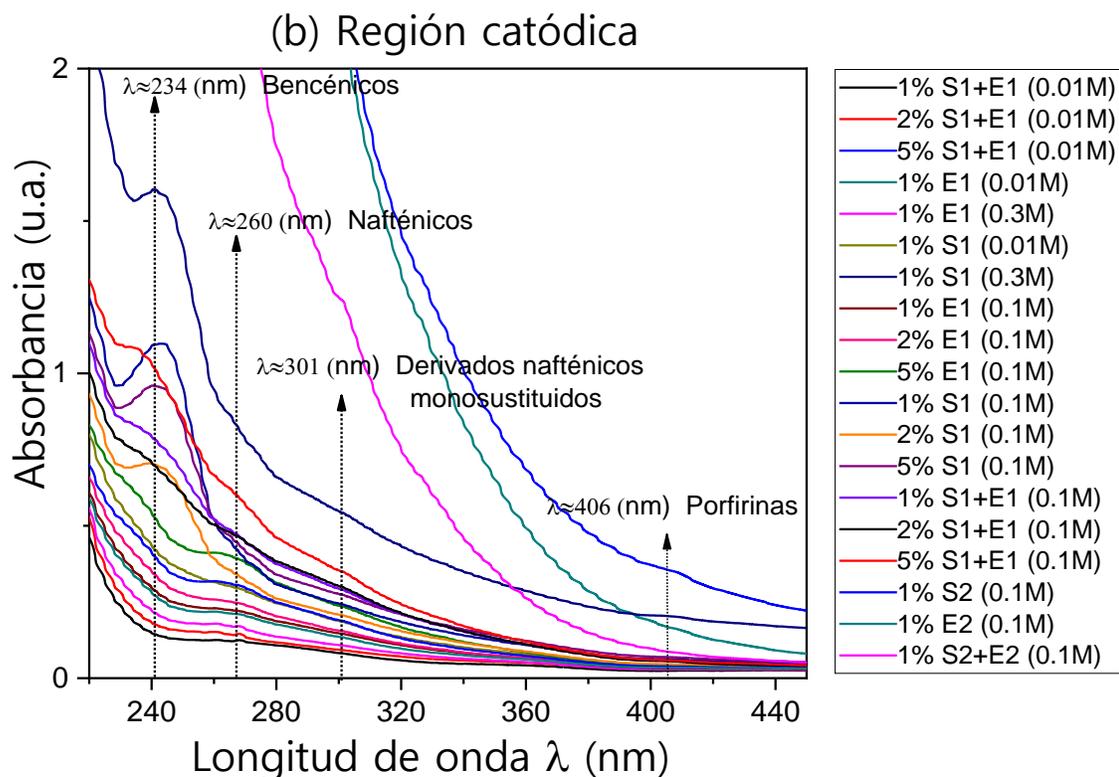


Figura 5.16. Espectroscopía ultravioleta visible de la región anódica (a) y catódica (b) después del tratamiento electroosmótico.

Se determinó que la mayor movilidad de los 4 compuestos se dio hacia la región catódica en las combinaciones de dodecil bencensulfonato de sodio y sulfato de sodio (S1E1 al 0.01 y 0.1 M) en un suelo contaminado al 5 % seguido de la combinación de dodecil sulfato de sodio y sulfato de amonio (S2E2 al 0.1M) en un suelo contaminado al 1%, los espectros UV-vis de observados en la Figura 5.16 (b) indican que tienen una alta concentración, por lo que las señales de los compuestos que migraron no se ven definidos, sin embargo, los resultados obtenidos confirman altas concentraciones en la zona del cátodo, alrededor de 90-110 mgL⁻¹ para bencénicos, 90- 130 mgL⁻¹ para nafténicos 80 a 130 mgL⁻¹ para derivados nafténicos monosustituídos, y 20-32 mgL⁻¹ para porfirinas, mientras que para el resto de las combinaciones de la matriz de experimentos las concentraciones observadas oscilan entre 5 a 10 mgL⁻¹(Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Resultados de las combinaciones con mayor concentración de especies en el cátodo

<i>Sistema</i>	<i>Concentración de compuestos (mgL⁻¹)</i>			
	Bencénicos	Nafténicos	Derivados nafténicos monosustituídos	Porfirinas
5% S1E1 (0.01M)	102.12	95.24	81.31	31.49
5% S1E1 (0.1M)	109.50	119.46	137.14	25.35
1% S2E2 (0.1M)	97.51	129.60	87.19	28.55

En comparación con la zona del cátodo, la movilidad hacia la zona del ánodo se genera en menor cantidad, se observaron concentraciones que oscilan entre 19 y 24 mgL⁻¹ para bencénicos, 15 y 16 mgL⁻¹ para nafténicos, 66 y 137 mgL⁻¹ para derivados nafténicos monosustituídos, 8 y 15 mgL⁻¹ para porfirinas, estos resultados son presentados en la Tabla 5.7. También se observa que el uso de surfactante y electrolito sin estar combinados generan la mayor movilidad hacia esta zona, mientras que para el resto de las combinaciones de la matriz de experimentos se cuantificaron concentraciones de migración menores a estas, entre 5 a 10 mgL⁻¹.

Tabla 5.7. Resultados de las combinaciones con mayor concentración en el ánodo.

<i>Sistema</i>	<i>Concentración de compuestos (mgL⁻¹)</i>			
	Bencénicos	Nafténicos	Derivados nafténicos monosustituídos	Porfirinas
1% E1 (0.1M)	19.97	15.96	66.43	8.90
5% S1 (0.1M)	23.18	16.82	137.81	14.65

Los compuestos con mejores resultados de migración fueron los bencénicos, nafténicos y derivados nafténicos monosustituídos con un promedio casi de 100 mgL⁻¹, este efecto se observa hacia ambas regiones, también se puede inferir que las porfirinas son los compuestos que resultan más difícil de movilizar ya que en ambos casos la movilidad oscila entre 10 a 30 mgL⁻¹.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en ambas regiones se seleccionaron las muestras que generaron mayor movilidad (5% S1E1 0.01M, 5% S1E1 0.1M, 1% S2E2 0.1M, 1% E1 0.1M y 5% S1 0.1M), para la caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

5.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Para realizar el análisis por FTIR después del tratamiento del suelo, se seleccionaron las muestras que tuvieron mayor movilidad de contaminantes tomando en cuenta los resultados de la espectroscopía UV-vis, estas se analizaron tanto para la región anódica como la catódica. En la Figura 5.17 y 5.18 se muestra los espectros FTIR correspondientes a la región anódica y catódica respectivamente, en donde se observa la combinación de los espectros del suelo e hidrocarburos que muestran la movilización de las especies características, sin embargo, existe un enmascaramiento de las señales del hidrocarburo debido a las del suelo, impidiendo identificar claramente el total de las señales que corresponden al crudo. Principalmente aquellas que se encuentran en el intervalo de 780 a 500 cm^{-1} , sin embargo, existen dos señales que son muy claras en ambas regiones (anódica y catódica), la de 2844 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} que pertenecen a vibraciones de estiramiento de CH_2 y $-\text{CH}$ respectivamente, las cuales están relacionadas con las cadenas largas y complejas de hidrocarburos [50]. Por otro lado, las señales del espectro que corresponden al suelo son 528 cm^{-1} y 688 cm^{-1} que indican las vibraciones por estiramiento del enlace Si-O, las bandas 776 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de Si-O-Al, mismas que indicadoras de algunos minerales como el cuarzo muy comunes del suelo [43]; las vibraciones de enlaces de aluminosilicatos observadas a 983 cm^{-1} pueden ser indicadoras de la presencia de hematita [44]; en torno a las bandas observadas en 1423 cm^{-1} asociada con la vibración por la flexión de grupos $-\text{OH}$, correspondientes a montmorillonita y a 1638 cm^{-1} [45]. Por otro lado, las bandas que se localizan en 3371 cm^{-1} y 3691 cm^{-1} se observa una señal ancha con un hombro, asociada a estiramientos de $-\text{OH}$ y están vinculados con minerales como la illita o montmorillonita [46]

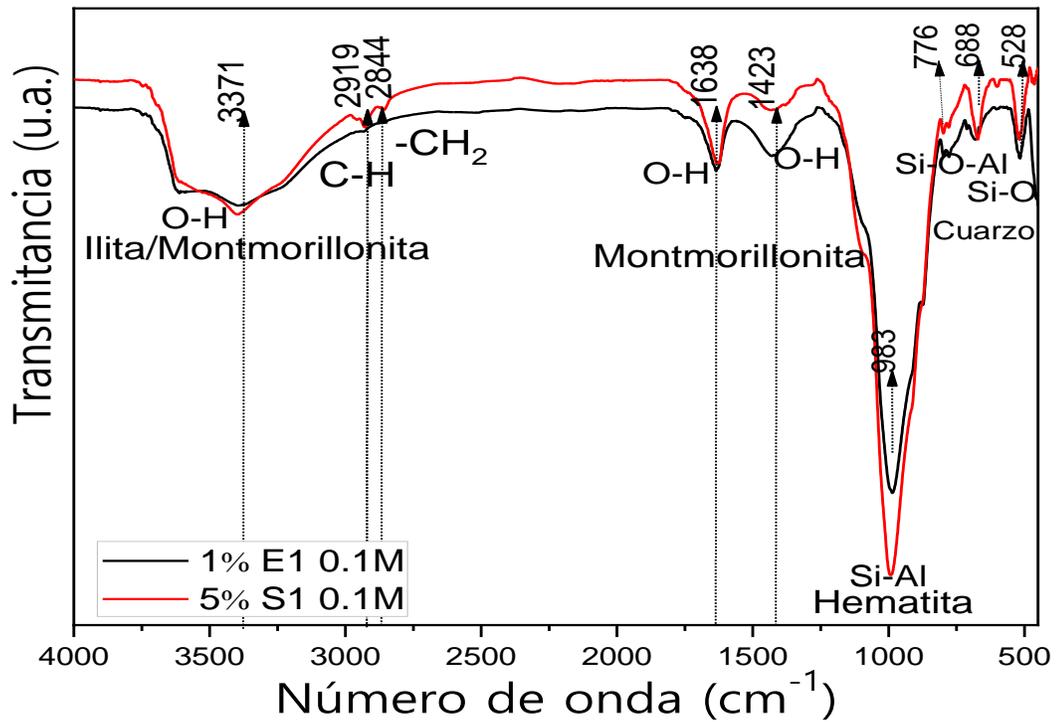


Figura 5.17. Espectroscopía FTIR de la región anódica del suelo después del tratamiento por electroósmosis.

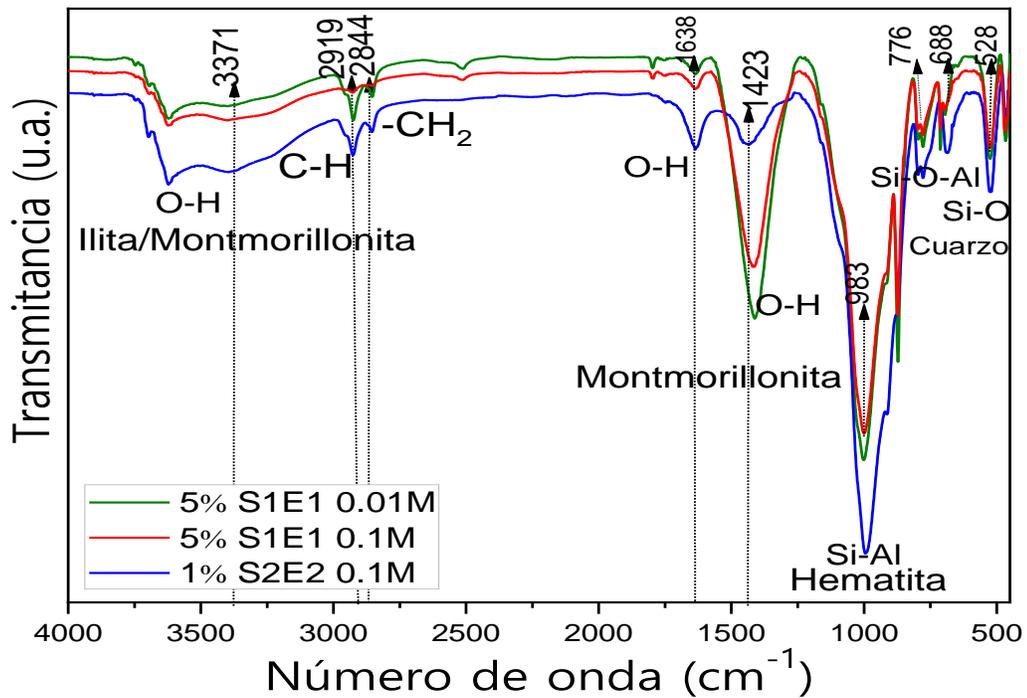


Figura 5.18. Espectroscopía FTIR de la región catódica del suelo después del tratamiento por electroósmosis.

Una diferencia significativa entre los espectros de ambas regiones es que en la región catódica es notorio que las bandas que corresponden al hidrocarburo en las regiones de 2844 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} en las que se manifiestan vibraciones de estiramiento de CH_2 y $-\text{CH}$ son mucho más pronunciadas que en la región anódica debido a la migración de las especies, las cuales se desplazaron de ánodo a cátodo y por lo tanto hay una mayor concentración en la región catódica que impide el paso del haz de luz al momento de analizar la muestra con FTIR.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones.

Se confirmó que la aplicación de un tratamiento electroquímico facilita la migración de contaminantes, en el caso del suelo fino, por efecto de electroósmosis

La migración del hidrocarburo se dio del ánodo al cátodo.

El tamaño y la forma de las partículas son características del suelo que impactan directamente en la movilidad de los fluidos en el sistema (electrolito, surfactante e hidrocarburo) debido al tamaño de los poros, por lo tanto, se requiere mayor tiempo de tratamiento y en mayor cantidad de energía para poder desplazarlos.

La composición química tanto del sustrato, el electrolito, surfactante y el contaminante influye en el desplazamiento de este debido a la afinidad de algunos compuestos del hidrocarburo y la tendencia de los suelos arcillosos a estar cargados negativamente.

El surfactante y el electrolito de tipo aniónico mejoran el desplazamiento del contaminante.

Las sales del electrolito permiten que la alta resistividad del suelo disminuya y el surfactante disminuye la tensión interfacial.

La migración más efectiva de los compuestos del crudo, en su mayoría fueron del ánodo al cátodo cuando se implementó la combinación de dodecil bencensulfonato de sodio y sulfato de sodio a 0.01M para los diferentes grados de contaminación (1, 2 y 5% P) fue casi tan eficiente como con la misma combinación a 0.1M, lo cual resulta una ventaja económica.

Recomendaciones.

Se recomienda realizar pruebas combinando con surfactantes de tipo no iónico a diferentes concentraciones para estudiar su afinidad con las arcillas, efectos de adsorción y formación de micelas, existen estudios que indican que el uso de surfactante no iónico mejora la eficiencia del tratamiento electroosmótico.

Es recomendable realizar pruebas con otro tipo de electrodos, ya que el tratamiento por 24 horas sí tuvo efectos sobre el acero inoxidable.

El estudio de la migración a diferentes intervalos y el incremento del tiempo de tratamiento es indispensable para entender los mecanismos de migración de los contaminantes y los efectos en las características físico-químicas del sustrato.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. V. Sepúlveda and J. V. Trejo, *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. Instituto Nacional de Ecología, 2002.
- [2] SEMARNAT, “Informe de la Situación del Medio Ambiente en México 2015 (Report on the State of the Environment in Mexico 2015),” p. 470, 2016.
- [3] A. Ortíz Brito, Oscar; Ize Lema, Irina; Gavilán García, “La Restauración De Suelos Contaminados 83,” *Gaceta Ecológica*, vol. 69, no. Saval 1995, pp. 83–92.
- [4] E. J. Badillo and A. R. Rodríguez, *Mecánica de suelos Tomo 1 Fundamentos de la Mecánica de Suelos*. Segunda edición, 1973.
- [5] S. K. Puppala, A. N. Alshawabkeh, Y. B. Acar, R. J. Gale, and M. Bricka, “Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 55, no. 1–3, pp. 203–220, 1997.
- [6] J. D. Mckinley, H. R. Thomas, K. P. Williams, and J. M. Reid, “Chemical analysis of contaminated soil strengthened by the addition of lime,” *Engineering Geology*, vol. 60, no. 1–4, pp. 181–192, 2001.
- [7] H. I. Chung and M. Kamon, “Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils,” *Engineering Geology*, vol. 77, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 233–242, 2005.
- [8] S. Wieczorek, H. Weigand, M. Schmid, and C. Marb, “Electrokinetic remediation of an electroplating site: Design and scale-up for an in-situ application in the unsaturated zone,” *Engineering Geology*, vol. 77, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 203–215, 2005.
- [9] S. Hansbo, “Soil improvement by means of electro-osmosis,” *6th International Conference of Case Histories Geotechnical Engineering*, no. 7, pp. 1–14, 2008.
- [10] A. T. Yeung and Y. Y. Gu, “A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 195, pp. 11–29, 2011.
- [11] Víctor E. Martínez M. y Felipe López S., “Effects of Hydrocarbon Pollutants on the Physical and Chemical Properties of Clay Soil,” *Terra Latinoamericana*, Sociedad Mexicana de la

- Ciencia del Suelo. vol. 19, pp. 9–17, 2001.
- [12] A. Asadi, B. B. K. Huat, H. Nahazanan, and H. A. Keykhah, “Theory of electroosmosis in soil,” *International Journal Electrochemical Science*, vol. 8, no. 1, pp. 1016–1025, 2013.
- [13] N. L. De la Rosa Cruz, E. Sánchez-Salinas, and M. L. Ortiz-Hernández, “Biosurfactantes y su papel en la biorremediación de suelos contaminados con plaguicidas,” *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, vol. 4, no. 1, p. 4, 2013.
- [14] K. Alaydi, “The application of electroosmosis in clay improvement a laboratory investigation of electrokinetics use on clay,” Department of Civil and Environmental Engineering. Chalmers University of Technology. Gothenburg, Sweden 2016.
- [15] C. Streche, D. M. Cocârță, I.-A. Istrate, and A. A. Badea, “Decontamination of Petroleum-Contaminated Soils Using the Electrochemical Technique: Remediation Degree and Energy Consumption,” *Science Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–14, 2018.
- [16] A. Polo, D. Hernández, and F. Héctor, “Contaminación y restauración de suelos,” *Ciencia y Medio Ambiente CCMA-CSIC*, pp. 105–114, 2002.
- [17] Semarnat, “La degradación de suelos en México,” *Informe de la situación del medio Ambiente en México. Compendio de estadísticas Ambientales, clave y desempeño Ambiental*, vol. 23, pp. 119–154, 2017.
- [18] B. M. Das, “Fundamentos de Ingeniería geotécnica,” Thomson Learn., p. 587, 1985.
- [19] R. M. P. C. Jaime Porta Casallenas, Marta López-Acevedo Reguerín, *Introducción a la edafología: uso y protección del suelo*. 3ª edición, ediciones Mundi Prensa, Madrid, 2008.
- [20] S. C. Aboudi Mana, M. M. Hanafiah, and A. J. K. Chowdhury, “Environmental characteristics of clay and clay-based minerals,” *Geology, Ecology and Landscapes*, vol. 1, no. 3, pp. 155–161, 2017.
- [21] E. Sáez, *Fundamentos de geotecnia*. Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería estructural y geotecnia, 2010.
- [22] O. Ortíz Brito, I. Ize, and A. Gavilán, “La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México,” *Gaceta ecológica ISSN 1405-2849*, vol. 69, no. Saval 1995, pp. 83–92, 2003.
- [23] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], *Guía Técnica de*

Orientación para la Planeación y Realización de Muestreos Finales Comprobatorios, 2012.

- [24] J. Beltrán, A. Villasol, A. V Botello, and F. Palacios, *Condición Actual del Ambiente Marino-Costero de la Región del Gran Caribe*, 2005.
- [25] NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, “Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación,” *Dof* 10-09-2013, p. 16, 2013.
- [26] D. Grasso, *Hazardous Waste Site Remediation*. New York, NY, USA: 2017.
- [27] B. B. Y. *Electrorremediación*, D. E. U. N. S. D. E. Baja, and S. Whitaker, “Removal of petroleum hydrocarbons from a low permeability,” 2017.
- [28] L. C. Fernández, N. G. Rojas, T. G. Roldán, M. E. Ramírez, H. G. Zegarra, R. Uribe, J. Reyes, D. Flores y J. M. Arce. *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. Instituto Mexicano de Petróleo, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de ecología, pp. 15-69, 2006.
- [29] D. A. De La Rosa-Pérez, M. M. M. Teutli-León, And M. E. Ramírez-Islas, “Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo,” *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 23, no. 3, pp. 129–138, 2007.
- [30] D. S. Schultz, “Electroosmosis technology for soil remediation: Laboratory results, field trial, and economic modeling,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 55, no. 1–3, pp. 81–91, 1997.
- [31] M. P. Azcarate, F. J. Babinec, A. Bono, E. E. A. Anguil, and G. Covas, “Semiárido: un desafío para la Ciencia del Suelo del Suelo,” vol. 29410, no. 2005, p. 6, 2008.
- [32] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición, McGraw-Hill. 2001.
- [33] Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods: Scanning Electron Microscopy*. Hong Kong University of Science and Technology 2013.
- [34] R. C. Pimentel and E. S. Martín-martínez, “Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas,” *Latin-American Journal of Physics Education*, vol. 8, pp. 1–5, 2014.
- [35] T. Fan, J. Wang, and J. S. Buckley, “Evaluating Crude Oils by SARA Analysis,” *Proceedings*

- of the SPE Improved Oil Recovery Symposium: Tulsa, Okla, USA. pp. 883–889, 2002.
- [36] B. Statements, “American Standards Test Method D 4124 – 01: Standard test methods for separation of asphalt into four fractions,” pp. 5–10, 2001.
- [37] Anton Paar, "DMA TM 4200 M is ASTM compliant ,” Disponible en: <https://www.anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/dma-4200-m-is-astm-compliant/>
- [38] E. E. Banda-Cruz et al., “Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization,” *Petroleum Science and Technology.*, vol. 34, no. 8, pp. 732–738, 2016.
- [39] J. McMurry, "Química Orgánica", 8ª Edición. Ed. Cengage Learning, México, 2012. pp. 74-442.
- [40] Gobierno Municipal de Altamira, “Plan municipal de desarrollo. Altamira,” 2016. Disponible en: <https://www.altamira.gob.mx/UTIM/PMD2013-2016.pdf>.
- [41] Y. M. Vargas-Rodríguez et al., “Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana,” *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 25, no. 1, pp. 135–144, 2008.
- [42] J. A. Alonso-pérez, I. C. Díaz, and C. T. Sánchez, “Análisis de fases en arcillas asociadas a mineralización níquelífera en la región de Cuba - Oriental,” no. 2009, pp. 1–12, 2015.
- [43] A. Of, S. Techniques, and F. O. R. Soil, “Aplicaciones de Técnicas Espectroscópicas para el Análisis de Suelos.,” vol. 12, no. 2, pp. 228–251, 2016.
- [44] V. Isel Cáceres, J. Sánchez-Molina, and A. L. Chaparro-García, “Evaluación de arcillas caoliniticas-illiticas provenientes de la formación guayabo del Área Metropolitana de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia,” *Revista Ion*, vol. 30, no. 1, pp. 117–127, 2017.
- [45] P. S. Nayak and B. K. Singh, “Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR,” *Bull. Mater Science*, vol. 30, no. 3, pp. 235–238, 2007.
- [46] C. Du, G. Zhou, J. Deng, J. Zhou, H. Wang, and X. Chen, “Characterization of soil clay minerals using mid-infrared spectroscopy and the application in soil identification,” *Nongye Jixie Xuebao/Transactions Chinese Society of Agricultural Machinery*, vol. 40, pp. 154–158, 2009.
- [47] M. Alayon, Cuaderno FIRP S369-PP, “Asfaltenos. Ocurrencia y floculación,” Ministerio de Ciencia y Tecnología. PPGEA-FONACIT. Venezuela, 2004.

- [48] S. Ilyin, M. Arinina, M. Polyakova, G. Bondarenko, I. Konstantinov, V. Kulichikhin, "Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 147, pp. 211–217, 2016.
- [49] R. M. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos*. 2002.
- [50] I. Ahmad, S. Sm, H. Khan, R. Khan, and W. Ahmad, "Characterization of Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Gas Chromatography-Mass Spectrometrys," *Petroleum and Petrochemical Engineering Journal*, pp. 1–7, 2018.
- [51] E. Fassbender, Hans W.; Bornemisza, "Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina." Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura. San José, Costa Rica. p. 420, 1994.
- [52] H. Riojas G., P. Gortárez M., I. Mondaca F., and J. Balderas C., "Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos," *Real Sociedad Española de Química*, vol. 107, no. 3, pp. 243–249, 2011.

Anexos

Clasificación del suelo de acuerdo con el Sistema Unificado para la Clasificación del Suelo (SUCS).

CALIFORNIA DEPARTMENT OF TRANSPORTATION (CALTRANS)

UNIFIED SOIL CLASSIFICATION SYSTEM

