

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



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**"ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELOS GRUESOS PARA
LA REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA"**

Que para obtener el Grado de:

Maestría en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

Ing. Enrique Martínez Barrios

G91070176

Director de tesis:

Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

Co-director de tesis:

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas



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

Cd. Madero, Tama., a **22 de Mayo de 2020**

OFICIO No.: U.022/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. ENRIQUE MARTINEZ BARRIOS
No. DE CONTROL G9107076
PRESENTE

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

"ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELOS GRUESOS PARA LA REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA"

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.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS

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*



AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, así como al Centro de Investigación en Petroquímica secundaria por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca número 708483 otorgada para el desarrollo de mis estudios de maestría.

Agradezco al proyecto número 3676 del TecNM “Recuperación de suelos y aguas contaminados con hidrocarburos mediante técnicas electroquímicas” por el apoyo brindado durante el proceso de investigación

RESUMEN.

El presente trabajo está enfocado al estudio de la migración de hidrocarburos en suelos gruesos para la remediación electroquímica; para lo cual se aplicaron técnicas de análisis que permitieran evaluar la eficiencia del proceso. En el primer capítulo se presenta una introducción sobre la contaminación de suelos con hidrocarburos, especialmente en las costas del sur del estado de Tamaulipas, los métodos que existen actualmente para remediar los sitios contaminados y una breve descripción de la metodología empleada en esta investigación. En el segundo capítulo se presentan diversos trabajos de investigación que sirven como punto de partida para la realización de la investigación aquí presentada. El capítulo tercero trata sobre el marco teórico en el que se fundamenta esta investigación. En el capítulo cuarto se describe el proceso electroquímico realizado, variando los niveles de contaminación del sustrato con hidrocarburo, de acuerdo con la matriz experimental. Así como el muestreo de las zonas catódica y anódica de la celda de trabajo y los análisis realizados empleando espectroscopía FTIR y UV-vis. En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos de los análisis para determinar las fracciones de hidrocarburo que migraron hacia las zonas anódica y catódica de la celda de trabajo. Estos resultados son presentados en el sexto capítulo, donde, se menciona la efectividad del proceso, así como algunas recomendaciones para continuar con la investigación en etapas posteriores.

ABSTRACT.

The present research is focused on the study of the hydrocarbon migration in thick soils for electrochemical remediation; with this purpose, analysis techniques were applied to evaluate the efficiency of the process. The first chapter presents an introduction on soil pollution with hydrocarbons, especially in the southern coast of Tamaulipas state, as well as the methods that currently exist to remedy contaminated sites and a brief description on the methodology used in this research. In the second chapter, various research papers that serve as a starting point for the conduct of this research, are presented. The third chapter deals with the theoretical framework on which this research is based. The fourth chapter describes the electrochemical process performed, varying the substrate contamination degree with hydrocarbon according to the experimental matrix. As well as sampling of the cathodic and anodic areas of the work cell and the analysis performed using FTIR and UV-vis spectroscopy. The fifth chapter presents the results obtained from the analyzes to determine the hydrocarbon fractions that migrated to the cathodic and anodic regions of the work cell. These results are presented in the sixth chapter, where the effectiveness of the process is mentioned, as well as some recommendations to continue the research at later stages.

ÍNDICE GENERAL.

	Página.
Oficio de autorización de impresión.	i
Agradecimientos.	ii
Resumen.	iii
Abstract.	iv
Índice de tablas.	viii
Índice de figuras.	x
Nomenclatura.	xii
Capítulo 1. Introducción.	1
Capítulo 2. Antecedentes.	4
Capítulo 3. Marco teórico.	7
3.1. Contaminación de suelos.	7
3.2. Suelo.	8
3.2.1. Tipos de suelo.	8
3.2.2. Suelos gruesos.	9
3.2.3. Propiedades del suelo.	9
3.2.3.1. Propiedades físicas.	10
3.2.3.2. Propiedades químicas.	11
3.3. Hidrocarburos.	12
3.3.1. Petróleo.	13
3.3.2. Contaminación de suelos con hidrocarburos.	13
3.3.3. Hidrocarburos totales del petróleo (HTP).	13
3.3.3.1. Propiedades físicas.	14
3.3.3.2. Composición.	15
3.3.3.3. Toxicidad.	15
3.4. Normatividades aplicables.	17
3.4.1. Normas Oficiales Mexicanas.	17
3.4.2. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI).	18
3.5. Remediación de suelos.	18

3.5.1. Técnicas de remediación.	19
3.5.2. Métodos de remediación.	19
3.5.3. Electrorremediación.	21
3.6. Técnicas de análisis.	22
3.6.1. Granulometría.	22
3.6.2. Densidad.	23
3.6.3. Índice de refracción.	23
3.6.4. SARA.	23
3.6.5. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	24
3.6.6. Dispersión de luz dinámica. (DLS).	25
3.6.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	25
3.6.8. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).	25
3.7. Surfactantes.	26
3.8. Electrolito.	26
Capítulo 4. Metodología.	27
4.1. Reactivos y materiales.	28
4.1.1. Suelo.	28
4.1.2. Hidrocarburo.	28
4.1.3. Reactivos.	30
4.1.4. Celda.	31
4.1.5. Fuente de poder.	31
4.1.6. Electrodo.	31
4.2. Matriz experimental.	32
4.3. Sistema de trabajo.	32
4.3.1. Armado del sistema.	32
4.3.2. Adición de los reactivos.	33
4.3.3. Proceso electroquímico.	33
4.3.4. Muestreo y lavado.	34
4.4. Análisis de muestras.	34
Capítulo 5. Resultados.	35
5.1. Suelo.	36

5.2. Hidrocarburo.	38
5.3. Proceso electroquímico.	42
5.4. Análisis espectroscópico.	44
Capítulo 6. Conclusiones.	52
Referencias.	53

ÍNDICE DE TABLAS.

	Página.
3.1. Clasificación de suelos salinos con base en su salinidad.	12
3.2. Criterios para evaluar la salinidad de un suelo con base en su conductividad.	12
3.3. Criterios de evaluación de un suelo con base en su pH.	13
3.4. Composición de las fracciones químicas contenidas en un crudo de petróleo.	16
3.5. Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo.	17
3.6. Clasificación del petróleo crudo.	23
3.7. Estructuras básicas de las fracciones SARA.	24
4.1. Estructura química de electrolitos y surfactantes.	30
4.2. Matriz experimental.	32
5.1. Granulometría del sustrato.	36
5.2. Clasificación del crudo.	39
5.3. Especies del hidrocarburo.	39
5.4. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de las especies obtenidas en la técnica SARA.	40
5.5. Ecuaciones de las curvas UV-vis y coeficientes R ²	42
5.6. Concentración de especies en mg L ⁻¹ para 1 % de contaminación y electrolito a 0.01 M.	43
5.7. Concentración de especies en mg L ⁻¹ para 1 % de contaminación y surfactante a 0.01 M.	43
5.8. Concentración de especies en mg L ⁻¹ para 1 % de contaminación y surfactante a 0.1 M.	43
5.9. Concentración de especies en mg L ⁻¹ para 1 % de contaminación y surfactante a 0.3 M.	43
5.10. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de la región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.	45
5.11. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.	46
5.12. Concentración de fracciones en mg L ⁻¹ para 1 % de contaminación.	47

5.13. Concentración de fracciones en mg L^{-1} para 3 % de contaminación.	47
5.14. Concentración de fracciones en mg L^{-1} para 5 % de concentración.	48

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página.
3.1. Triángulo de texturas del suelo.	10
4.1. Diagrama de metodología.	27
4.2. Celda de trabajo.	31
4.3. Electrodo de lámina perforada.	31
4.4. Arreglo de la celda con sustrato contaminado.	33
4.5. Sistema de trabajo armado.	33
4.6. Zonas de muestreo después del proceso electroquímico.	34
4.7. Lavado de sustrato para extraer los hidrocarburos.	34
5.1. Distribución del tamaño de partícula.	37
5.2. Espectros FTIR del suelo grueso.	37
5.3. Imagen SEM de la caolinita.	38
5.4. Gráfica temperatura vs densidad del hidrocarburo.	38
5.5. Espectros FTIR de las especies obtenidas en la técnica SARA.	40
5.6. Espectros UV-vis para soluciones de crudo a diferentes concentraciones.	41
5.7. Curvas de calibración para bencenos, naftenos, naftenos monosustituídos y porfirinas de las soluciones de hidrocarburo.	42
5.8. Espectros FTIR de la región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de Hidrocarburo.	44
5.9. Espectros FTIR de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.	45
5.10. Espectros UV-vis de la región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.	46
5.11. Espectros UV-vis de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.	47
5.12. Concentración de las porfirinas en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.	48
5.13. Concentración de los nafténicos monosustituídos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.	48

5.14. Concentración de los nafténicos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.	49
5.15. Concentración de los bencénicos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.	49

NOMENCLATURA.

A.	Amper.
cm.	Centímetro.
°C.	Grado Celsius.
DLS.	Dispersión de luz dinámica.
FTIR.	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier.
g.	Gramo.
HC.	Hidrocarburo.
HTP.	Hidrocarburos totales del petróleo.
L.	Litro.
M.	Molaridad.
mA.	Miliamper.
mg.	Miligramo.
mg L ⁻¹ .	Miligramo por litro.
mL.	Mililitro.
nm.	Nanómetro.
ppm.	Partes por millón.
R ² .	Coefficiente de determinación lineal.
SARA.	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.
SEM.	Microscopía electrónica de barrido.
UV-vis.	Espectroscopía ultravioleta-visible.
u.a.	Unidades arbitrarias.
V.	Voltio.

1. Introducción.

En México, las actividades industriales han provocado serios daños al medio ambiente afectando casi a la totalidad de los ecosistemas. En suelo se puede encontrar una gran variedad de compuestos tóxicos, entre los cuales se incluyen los hidrocarburos derivados de las actividades petroleras.

Los derrames de petróleo y sus subproductos representan una severa fuente de contaminación del suelo y de los cuerpos de agua, debido a que la contaminación producida por estas actividades se caracteriza por su persistencia en el ecosistema. Los hidrocarburos totales del petróleo son los principales contaminantes orgánicos comúnmente encontrados en estos sitios y se sabe que ejercen efectos tóxicos en el medio ambiente y los organismos vivos en general [1].

Aunque existen diversas tecnologías de remediación para recuperar el sitio contaminado con petróleo, tales como la biorremediación, métodos fisicoquímicos, térmicos o electroquímicos, los cuales serán tratados más adelante; resulta imposible manejar todas las contingencias de derrames con el mismo método de remediación o recuperación, debido a la diversidad de los derivados de hidrocarburos que se producen en la industria petrolera. Así mismo, cada región geográfica posee requerimientos particulares en cuanto a la implementación del método de remediación y del diseño de los materiales en el manejo de derrames [2].

Para elegir la tecnología adecuada es necesario considerar una serie de procesos y fenómenos fisicoquímicos y microbiológicos que ocurren en el suelo. Por esta razón, la evaluación o determinación de estos métodos en un suelo contaminado contribuye al seguimiento del proceso de remediación; además de ser útil para tomar acciones pertinentes en el mejoramiento de dichos procesos.

Los estados de Tamaulipas y Veracruz poseen zonas que contienen altos índices de contaminación por hidrocarburos derivado de las actividades de la industria del petróleo.

Estos sitios contaminados inevitablemente afectan y ponen en riesgo los suelos y cuerpos de agua, dependiendo del grado de penetración del hidrocarburo y de la cantidad derramada.

Existen varias técnicas para la remediación de estos suelos contaminados; las cuales tienen diferentes sistemas de acción. Entre las principales técnicas podemos mencionar la biorremediación que emplea organismos vivos; los métodos térmicos basados en un incremento de temperatura y por último los métodos electroquímicos que provocan una reacción química cuando se aplica una corriente eléctrica [3].

La aplicación de métodos electroquímicos implica el transporte por arrastre de las especies iónicas a través de la fase líquida en el agua y por los poros en el caso del suelo, causando con esto la migración de las especies contaminantes sorbidas en el sustrato hacia los electrodos. La electroremediación permite restaurar el daño provocado por derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua a partir de la generación de un campo eléctrico al imponer una corriente directa [4]. Aplicar una diferencia de potencial o una corriente directa, requiere el empleo de dos electrodos (ánodo y cátodo), sumergidos en el sustrato y de un electrolito para mejorar las condiciones de conducción del campo eléctrico. La acción del electrolito permite transportar el contaminante para ser recuperado [5].

La aplicación de métodos electroquímicos provee de tecnologías limpias, como la electroósmosis, electromigración y electroforesis [3]; sin la generación de residuos extras al proceso, planteando su aplicación en la remediación de suelos con hidrocarburos, vía remoción de hidrocarburos totales del petróleo, metales y algunos compuestos orgánicos e inorgánicos. Tiene la ventaja de alterar de manera no significativa, la textura y la permeabilidad del suelo, así como las propiedades fisicoquímicas del agua. Además, con los estudios pertinentes es posible llevar a escala de laboratorio y ofrecer una alternativa de remediación a escala piloto y real, a mediano y largo plazo.

En la actualidad el impacto ambiental que ha tenido la industria del petróleo en el sur de Tamaulipas ha sido negativo, debido a la contaminación del suelo con hidrocarburos que se presenta en las zonas aledañas a las instalaciones petroleras. Existen varias propuestas para poder recuperar los suelos contaminados, una de ellas es empleando la electroquímica [6].

Debido al gran número de hidrocarburos involucrados (por ejemplo, gasolina, kerosén, aceite combustible, aceite mineral y asfalto), generalmente no es práctico medir cada uno de ellos. Sin embargo, es útil medir la cantidad total del conjunto de hidrocarburos que se encuentran en una muestra de suelo.

En el sur de Tamaulipas se cuenta con grandes áreas de suelo grueso, el cual presenta diferentes características al suelo fino, como una mayor porosidad y una menor retención de agua. Este proyecto se enfocó en la experimentación sobre suelos gruesos para comprender mejor el efecto de este método de recuperación sobre el mismo.

La importancia de esta investigación radica en el aporte que datos e información que sienta las bases sobre las cuales se soporte el problema de recuperación de suelos contaminados con hidrocarburos mediante técnicas electroquímicas aplicado al sur del estado de Tamaulipas.

Para el estudio de la migración de crudo por el efecto electroquímico mediante la aplicación de una mezcla electrolito y surfactante se realizaron las siguientes etapas: analizar una porción de suelo del sur de Tamaulipas, tamizarlo y recuperar las muestras por tamaño de partícula; caracterizar las muestras de crudo y suelo; preparar las muestras de suelo a diferentes niveles de contaminación con crudo; realizar el proceso electroquímico variando las concentraciones de electrolito y surfactante; muestrear tres zonas de la celda; cuantificar el grado de remoción de los elementos mediante espectroscopía UV-vis, FTIR y el análisis de resultados obtenidos.

2. Antecedentes.

Dentro del campo de la recuperación de suelos contaminados se han realizado diversos trabajos de investigación que servirán como punto de partida para la realización del presente proyecto de investigación.

El concepto de electrorremediación de suelos es aparentemente simple, sin embargo, al encontrarse involucrados diversos procesos fisicoquímicos, tales como la electroforesis, electroósmosis y la electromigración, así como las características del suelo, se eleva la complejidad de la técnica. De la Rosa-Pérez y col. desarrollaron técnicas mejoradas para aumentar la eficiencia de la tecnología. Las mejoras se enfocaron en el control del pH para mantener los contaminantes en solución, ya que estos cambios promueven las reacciones de los metales con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural, este factor regula la movilidad de los contaminantes, al utilizar materiales y arreglos de electrodos adecuados para cada caso, facilita la desorción de los contaminantes del suelo y el acoplamiento de biotecnologías en el caso de contaminantes orgánicos que ayuden a la degradación de los mismos [7].

La aplicación de técnicas híbridas para la remediación de suelo contaminados con hidrocarburos y metales pesados fue el enfoque del trabajo de Pazos y col., enfocado en los hidrocarburos aromáticos policíclicos, describe adicionalmente los principios de la electrorremediación. Concluyeron que, aunque la aplicación de la técnica de electrorremediación en suelo real está comenzando y que los resultados obtenidos en la mayoría de los documentos evaluados son alentadores, se requieren más investigaciones para validar las técnicas de descontaminación y llevar a cabo el tratamiento en suelo real [8]. Adicionalmente, Gomes y col., se centraron en la electrorremediación de suelos contaminados con compuestos organoclorados enfatizando la combinación con otros métodos de remediación. También hicieron una comparación de los mejores métodos para

separar diferentes contaminantes entre ellos, algunos contaminantes del tipo de hidrocarburos derivados del petróleo. Concluyeron que los principales factores que influyen en la efectividad de la remediación son las propiedades químicas de los compuestos organoclorados, específicamente su baja solubilidad en agua y su sorción en las partículas del suelo. Para utilizar la remediación electrocinética en estos compuestos, se necesita mejorar la técnica e integrarla con otras tecnologías, tanto para eliminar contaminantes como para disminuir la cloración [9].

Un factor importante en la remoción de contaminantes en suelos es la estimación de la intensidad de la electroósmosis; para lo cual es importante el uso de trazadores o indicadores que permitan visualizar la cinética del agua durante el proceso de electrorremediación tal como lo indicaron Lima y col., en su investigación donde se utilizaron iones de Cl^- y Na^+ para realizar el mapeo [10].

El arreglo de electrodos es muy importante al momento de aplicar la técnica de electrorremediación, tal como enfatizaron Pérez-Corona y col., cuando realizaron la evaluación de los diferentes arreglos de electrodos en suelo contaminado tipo Vertisol. Este estudio es importante puesto que el mayor porcentaje de suelo presente en las costas del Golfo de México es Vertisol. Concluyendo que el arreglo circular de electrodos es el mejor para la electrorremediación de suelos contaminados, lo cual se confirmó al examinar el contenido de grasa y aceite en el suelo y los niveles de DQO en solución después de la remediación [11].

Durante pruebas piloto realizadas para remover hidrocarburos en suelos, Ochoa y col., reportaron una remoción del 80% de hidrocarburos durante un período de 3 semanas de tratamiento. Para lograr esto, monitorearon la composición del suelo en diferentes zonas cercanas a los electrodos y zonas intermedias entre ellos. Concluyeron que el proceso electrocinético implementado, incluyendo la electrorremediación y la oxidación avanzada, fue efectiva para obtener la eliminación de más del 80% de gasolina. Obteniendo suelos residuales con un pH entre 7 y 9; característica que permitió la germinación del frijol, por efecto de un aumento de nutriente, bacterias y especies de hongos, lo que se conoce como suelo limpio [12].

Al momento de aplicar una técnica de recuperación de suelos es importante conocer el lugar donde se aplicará la misma, lo cual sólo puede hacerse mediante un muestreo en la zona contaminada, análisis de la muestra y ensayo de la técnica. Debe considerarse, no solo la zona de derrame sino la presencia de cursos de agua cercanos, cuencas, localidades, fauna local, zonas de cultivo o pesca, etc. Lo anterior, tal como lo reportaron Rosell-Melé y col., en el estudio realizado en el Amazonas peruano [13]. Este concepto fue aplicado por Al Zubaidi y col., quienes contaminaron artificialmente una porción de suelo con una mezcla de aceites lubricantes de desecho. Concluyeron que el aceite recuperado del suelo contaminado mostró mejores propiedades físicas en comparación con las propiedades originales de aceites usados, como menores niveles de carbón residual, contenido de cenizas y de asfaltenos. Esto significa que algunos de los hidrocarburos de peso molecular pesado no se recuperan de los poros del suelo y el aceite recuperado tiene mejores propiedades físicas en comparación con el aceite lubricante residual original [14].

Una variante del proceso mencionado por Al Zubaidi y col. fue reportada por Obando, donde se menciona un proceso cuyo objetivo fue emplear una celda electrolítica con arcilla comercial del tipo bentonita sódica la cual fue contaminada con hidrocarburo y se le aplicó un proceso electroquímico para ver el comportamiento migratorio de los contaminantes presentes en la arcilla, registrando los grupos funcionales característicos de los HTP's para observar la eficiencia del proceso. Las conclusiones obtenidas fueron que la celda electrocinética puede ser usada para cualquier tipo de suelo empleando una gran variedad de electrolitos de soporte y permite dar seguimiento adecuado a las variables de proceso, existe un flujo electroosmótico desde el ánodo hacia el cátodo capaz de desplazar los contaminantes no cargados y que se presenta en un solo sentido, debido al flujo de recirculación mediante una bomba peristáltica [15].

Es importante destacar que los antecedentes revisados en este capítulo sirven como referente para el desarrollo del proyecto de investigación presentado en esta tesis.

3. Marco teórico.

La ocurrencia de derrames de hidrocarburos en suelo y agua constituye un riesgo al medio ambiente. El estudio de los mecanismos de transporte y los procesos de sorción en suelo y agua asociados a estos contaminantes [16] permite evaluar, analizar y proponer posibles estrategias de remediación mediante métodos electroquímicos [7].

La industria del petróleo, desde la extracción hasta el uso, tanto doméstico como industrial de sus derivados, pasando por las diferentes etapas del proceso de refinación y transformación, es una de las principales fuentes de contaminación ambiental en las zonas aledañas a las instalaciones de extracción, traslado y procesamiento de hidrocarburos. El consumo de los productos derivados del petróleo genera una gran cantidad de residuos orgánicos e inorgánicos que se depositan lentamente en el medio ambiente alterando las condiciones naturales del mismo.

3.1. Contaminación de suelos.

Cuando un suelo presenta una composición de materia orgánica y minerales de arcilla en proporción variable, es menos vulnerable a la contaminación porque permite absorción iónica de nuevas sustancias, causando su descomposición. Además, tiene mayor cantidad de organismos con la capacidad de degradar sustancias contaminantes. Entre los principales contaminantes se encuentran [16]:

- **Metales pesados.** Tienen su origen en las actividades industriales y resultan tóxicos incluso en bajas concentraciones.
- **Microorganismos patógenos.** Tienen su origen por lo general en actividades agropecuarias como establecimientos ganaderos o vertederos.
- **Hidrocarburos.** Tienen su origen en la industria petrolera. Entran en contacto con los ecosistemas debido a derrames, fugas o accidentes derivados de las operaciones

de producción y transporte. Además de contener carbono e hidrógeno, contienen nitrógeno, oxígeno y azufre.

- **Plaguicidas y herbicidas.** Tienen su origen en la industria agropecuaria principalmente. Algunos contienen derivados de azufre y cobre, que son sustancias contaminantes. A veces estos contaminantes no son encontrados en los lugares donde se aplican, puesto que el viento y las filtraciones a las aguas subterráneas los trasladan hacia otros lugares donde pueden seguir contaminando.
- **Basura.** Tiene su origen en las ciudades y pueblos. Las sustancias encontradas en la basura pueden ser muy variadas, desde celulosa hasta ácidos y metales pesados.

3.2. Suelo.

El suelo se define como una colección de cuerpos naturales formados por sólidos (minerales y orgánicos), líquidos y gases, sobre la superficie de los terrenos. Presenta, ya sea, horizontes o capas, que se diferencian del material de origen como resultado de adiciones, pérdidas, migraciones y transformaciones de energía y materia; o por la habilidad de soportar raíces de plantas en un ambiente natural. El suelo tiene cuatro componentes cuyas proporciones pueden variar dependiendo de la zona donde se encuentren [17]:

- Compuestos orgánicos. Grava, arcilla, limo y arena.
- Nutrientes solubles. Nitrógeno, fósforo, potasio, calcio y magnesio.
- Materia orgánica. Generada por la descomposición de organismos muertos como: lombrices, hongos, bacterias y restos de plantas.
- Agua y gases. Ocupan los espacios porosos libres.

3.2.1. Tipos de suelo.

De acuerdo con SEMARNAT, en México existe una gran diversidad edáfica representada por 26 grupos de suelo. Sin embargo, sólo seis de ellos, en conjunto ocupan el 81.7 % del territorio. Algunas de las características de estos grupos son [18]:

- **Leptosoles.** Son suelos delgados, pedregosos y poco desarrollados que pueden contener una gran cantidad de material calcáreo. Asociados a sitios de compleja orografía.

- **Regosoles.** Suelos muy jóvenes que se desarrollan sobre material no consolidado, de colores claros y pobres en materia orgánica. Se encuentran en todos los climas; particularmente en zonas áridas, semiáridas y montañosas.
- **Phaeozem.** Suelos oscuros y ricos en materia orgánica, por lo que son muy utilizados en agricultura de temporal. Se utilizan comúnmente para la siembra de granos y hortalizas.
- **Calcisoles.** En estos suelos se desarrollan preferentemente los matorrales xerófilos con arbustos y pastos efímeros. Tienen alto potencial agrícola siempre que se cuente con la infraestructura adecuada.
- **Lluvisoles.** Son comunes en bosques de coníferas y selvas caducifolias. Se encuentran dentro de los suelos más fértiles, por lo que su uso agrícola es muy elevado y cubre, por lo general, la producción de granos pequeños.
- **Vertisoles.** Se caracterizan por su alto contenido de arcillas que se expanden con la humedad y se contraen con la sequía. La vegetación natural que se desarrolla en ellos incluye sabanas pastizales y matorrales.

3.2.2. Suelos gruesos.

Estos suelos están constituidos por partículas con textura granular compuestas de fragmentos de roca y mineral. De acuerdo con el sistema de clasificación unificado, estas partículas tienen un tamaño comprendido entre 75 y 0.075 mm, que corresponde al tamaño de la grava y arena. Aunque en su mayoría contienen partículas mayores a 0.075 mm también contienen material fino en pequeña cantidad, como conjunto estos suelos tienen mayor resistencia a la erosión [19].

3.2.3. Propiedades del suelo.

Por el desconocimiento de las propiedades que posee un suelo, muchas veces se le expone a su degradación, con ello a la pérdida de sus principales funciones ecosistémicas y su capacidad productiva. Por lo anterior es de suma importancia conocer las propiedades de un suelo a fin de dispensarle el manejo más apropiado [20].

3.2.3.1. Propiedades físicas.

Humedad. El exceso de agua en los suelos favorece la lixiviación de sales y de algunos otros compuestos; por lo tanto, el agua es un regulador importante de las actividades físicas, químicas y biológicas en el suelo. Aunque es recomendable determinar la humedad a la capacidad de campo de los suelos, es decir, la cantidad de humedad que un suelo retiene contra la gravedad, cuando se deja drenar libremente; en algunas ocasiones, cuando se trata de suelos contaminados, por ejemplo, con hidrocarburos del petróleo es difícil llevar a cabo esta medición por la dificultad de rehidratar suelos secos con estas características. Por lo que la medición de humedad se realiza sólo en función del porcentaje de agua que retiene este tipo de suelos [21].

Textura. Todos los suelos están compuestos por fracciones y partículas minerales de diferentes tamaños. Las más gruesas se denominan arenas, las medianas son los limos y las más pequeñas son las arcillas. El conjunto de arenas, limos y arcillas del suelo es el componente sólido y es lo que se denomina Textura del suelo. En función de su composición, los suelos poseen diferentes propiedades como la capacidad de retener la humedad [22]. Con los porcentajes de arena, limo y arcilla y mediante el uso del triángulo de textura, que nos muestra la Figura 3.1, se determina la textura del suelo.

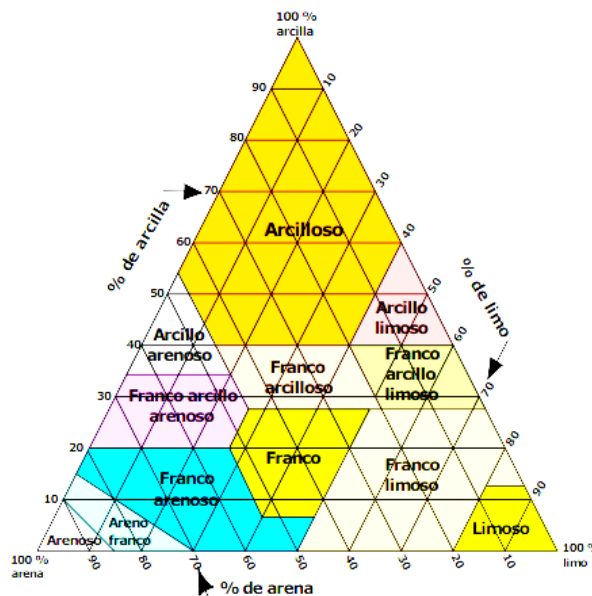


Figura 3.1. Triángulo de texturas del suelo.

Porosidad. La porosidad del suelo superficial determina en gran medida los procesos de infiltración y escurrimiento del agua que influyen en la erosión hídrica y el transporte de agua en el suelo. El flujo de agua y aire se realiza a través de la porosidad del suelo, condicionada por el tamaño, abundancia y distribución de poros. La porosidad es también un indicador de la capacidad de almacenamiento de agua en el suelo. La clasificación de la porosidad, de acuerdo con sus características de conducción o almacenamiento, puede resumirse en tres categorías [23]:

- Porosidad submicroscópica. Poros demasiado pequeños que dificultan el agrupamiento de moléculas de agua y por lo tanto tampoco permiten el flujo continuo.
- Porosidad microscópica o capilar. Poros dados por la matriz del suelo y la estructura entre agregados; su morfología depende de la génesis y del uso del suelo; el tamaño de los poros es de entre 15 y 30 μm .
- Macroporosidad. Poros grandes no capilares que pueden tener diferente origen: actividad microbiana, grietas, cambios volumétricos, contracción-expansión del suelo y efectos inducidos (labranza) en el caso de suelos agrícolas. Los macroporos dependen también de la presencia de una cubierta vegetal y de las condiciones climáticas.

3.2.3.2. Propiedades químicas.

Conductividad eléctrica. Es la capacidad de una solución acuosa para transportar una corriente eléctrica, que generalmente se expresa en mmhos/cm o en mSiemens/m; la NOM-021-RECNAT-2000 establece dSiemens/m a 25 °C. Es una propiedad de las soluciones que se encuentra muy relacionada con el tipo y valencia de los iones presentes, sus concentraciones total y relativa, su movilidad, la temperatura del líquido y su contenido de sólidos disueltos. La determinación de la conductividad eléctrica es por lo tanto una forma indirecta de medir la salinidad del agua o extractos del suelo. De acuerdo con los valores de conductividad eléctrica, pH y porcentaje de sodio intercambiable, los suelos se pueden clasificar en Suelo salino, normal, sódico o salino-sódico [24], como se indican en la Tabla 3.1. La temperatura afecta la conductividad y varía alrededor de 2 % por cada grado Celsius.

En la Tabla 3.2 se muestran los criterios para evaluar la salinidad de un suelo con base en su conductividad [24].

Tabla 3.1. Clasificación de suelos con base en su salinidad.

Parámetro	Clases de suelos.			
	Salino	Normal	Sódico	Salino-sódico
pH	< 8.5	< 8.5	>8.5	> 8.5
Conductividad (dS/m)	> 4	< 4	< 4	> 4
Sodio intercambiable (%)	< 15	< 15	> 15	> 15

Tabla 3.2. Criterios para evaluar la salinidad de un suelo con base en su conductividad.

Categoría del suelo	Valor (mmhos/cm o dS/m)
No salino	0 – 2.0
Poco salino	2.1 – 4.0
Moderadamente salino	4.1 – 8.0
Muy salino	8.1 – 16.0
Extremadamente salino	> 16.0

pH. Es una propiedad química del suelo que tiene un efecto importante en el desarrollo de los seres vivos. La concentración de iones hidrógeno es fundamental en los procesos físicos, químicos y biológicos del suelo. El grado de acidez o alcalinidad de un suelo es determinado por medio de un electrodo de vidrio con un contenido de humedad específico o relación de suelo-agua y expresado en términos de la escala de pH.

Debido a que el pH del suelo es medido en una matriz acuosa como agua o una solución de sales diluidas, es dependiente del grado de dilución. En suelos contaminados con hidrocarburos la interferencia depende de la concentración y tipo de hidrocarburo; se puede producir desde una simple iridiscencia sin afectar la determinación, hasta un impedimento en la determinación por la alta concentración y viscosidad del contaminante [24]. La Tabla 3.3 muestra los criterios de evaluación según el pH del suelo.

3.3. Hidrocarburos.

Los hidrocarburos son un grupo de compuestos orgánicos que contienen principalmente carbono e hidrógeno. Son los compuestos orgánicos más simples y pueden ser considerados

como las sustancias principales de las que se derivan todos los demás compuestos orgánicos [25].

Tabla 3.3. Criterios de evaluación de un suelo con base en su pH.

Categoría	Valor de pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 – 6.5
Neutro	6.6 – 7.3
Medianamente alcalino	7.4 – 8.5
Fuertemente alcalino	> 8.5

3.3.1. Petróleo.

El petróleo, también conocido como petróleo crudo o simplemente crudo, es una mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos y diversas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Su color y textura pueden ir desde el amarillo poco viscoso como la gasolina hasta el negro tan viscoso que apenas fluye. El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, principalmente metano, etano, propano y butano y otros gases como nitrógeno, helio, ácido sulfúrico y mercaptanos. Tanto el petróleo como el gas natural tienen el mismo origen y en muchos casos se extraen del mismo yacimiento [26].

3.3.2. Contaminación de suelos con hidrocarburos.

La industria de la transformación del petróleo es una de las principales fuentes de contaminación de los ecosistemas, ya sea de forma directa o indirecta, desde una deficiente calidad en los procesos de seguridad como en las etapas de manejo, disposición y almacenamiento de residuos. Los derrames de hidrocarburos afectan la estructura del suelo, aumentan su potencial hídrico al aumentar su capacidad de retención de agua en las capas superiores al mismo tiempo que provocan un descenso en el pH dejándolo menos apto para el crecimiento de plantas, afectando a la industria agrícola. También aumentan algunos elementos como manganeso, hierro y fósforo [27].

3.3.3. Hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

El término hidrocarburos totales del petróleo (HTP) se usa para describir a un grupo extenso de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo. En este sentido, los HTP son realmente una mezcla de sustancias químicas. Se les llama

hidrocarburos porque casi todos los componentes están formados enteramente de hidrógeno y carbono. Los crudos de petróleo pueden tener diferentes cantidades de sustancias químicas; así mismo, los productos del petróleo también varían dependiendo del crudo de petróleo del que se produjeron. La mayoría de los productos que contienen HTP se incendian. Algunos HTP son líquidos incoloros o de color claro que se evaporan fácilmente, mientras que otros son líquidos espesos de color oscuro o semisólidos que no se evaporan. Muchos de estos productos tienen un olor característico a gasolina, kerosén o aceite. Debido a que en la sociedad moderna se usan tantos productos derivados del petróleo (por ejemplo: gasolina, kerosén, aceite combustible, aceite mineral y asfalto), la posibilidad de contaminación ambiental es alta. La contaminación con productos de petróleo estará constituida por una variedad de estos hidrocarburos. Debido al gran número de hidrocarburos involucrados, generalmente no es práctico medir cada uno de ellos. Sin embargo, es útil medir la cantidad total del conjunto de hidrocarburos que se encuentran en una muestra de suelo, agua o aire [27].

3.3.3.1. Propiedades físicas.

Densidad. El petróleo es más liviano que el agua. Su peso específico es influenciado por factores físicos y por la composición química del crudo: $0.75-0.95 \text{ kg L}^{-1}$. Aumenta con el porcentaje de asfalto.

Olor. Es característico y depende de la naturaleza y composición del aceite crudo. Los hidrocarburos no saturados dan olor desagradable, debido al ácido sulfhídrico y otros compuestas de azufre. Los petróleos crudos tienen olor aromático. En otros aceites el olor varía, dependiendo de la cantidad de hidrocarburos livianos y de las impurezas.

Color. El color del petróleo varía de amarillo al rojo pardo y negro. Por luz reflejada, el aceite crudo es usualmente verde, debido a la fluorescencia; los aceites medianos color ámbar, los aceites más pesados son oscuros. Por lo general, su tonalidad se oscurece con el aumento de su peso específico, que se incrementa al aumentar su porcentaje de asfalto. Los hidrocarburos puros son incoloros, pero a menudo se colorean por oxidación, especialmente los no saturados y de los que contienen N, O, S además de H y C.

Viscosidad o resistencia al flujo. Se mide por el tiempo necesario para que una cantidad dada de petróleo fluya a través de una pequeña abertura.

Volatilidad. En el petróleo crudo, depende de los puntos de ebullición de los diversos componentes.

Tensión superficial y fuerza capilar. Son propiedades físicas que tienen un papel importante en la migración de hidrocarburos a través de las rocas de la corteza terrestre. La tensión superficial del petróleo que contenga gas disuelto es extremadamente baja; las bajas tensiones superficiales tienden a disminuir los efectos de la fuerza capilar en el desplazamiento de petróleo crudo, en medios porosos mediante gases a alta presión. El agua tiene mayor fuerza capilar que el petróleo; en consecuencia, puede esperarse que el agua ocupe los poros más pequeños, forzando al petróleo hacia los poros mayores.

Fluorescencia. Es el aspecto que presentan los hidrocarburos líquidos y gaseosos por efecto de los rayos infrarrojos [28].

3.3.3.2. Composición.

Los hidrocarburos constituyen uno de los grupos de contaminantes ambientales más importantes, tanto por su abundancia, como por su persistencia en distintos compartimentos ambientales. Mayoritariamente son alcanos de cadena lineal (n-alcanos o n-parafinas), alcanos ramificados (en menor cantidad), cicloalcanos (o naftenos) y cantidades variables de hidrocarburos aromáticos. La composición elemental de un crudo está condicionada por la predominancia de los compuestos tipo hidrocarburo: 84 - 87 % de C, 11 - 14 % de H, 0 - 8 % de S y 0 - 4 % de O y N y metales como el níquel y el vanadio [29]. Los principales componentes se subdividen y purifican en distintas fracciones como se muestra en la Tabla 3.4.

3.3.3.3. Toxicidad.

Límite permisible de exposición: 1 ppm por 8 h de exposición de día laboral, para el ácido sulfhídrico asociado es de 10 ppm en tiempo laboral de 8 h.

Inhalación. La inhalación puede causar irritación del tracto superior respiratorio. Los síntomas de sobre exposición puede incluir fatiga, confusión, dolor de cabeza, vértigo, somnolencia. Peculiar sensación de la piel (alfileres y agujas) o entumecimiento puede ser producido. Muy altas concentraciones pueden causar inconsciencia o la muerte. El efeto de la inhalación constante se puede manifestar en daños al sistema nervioso central inclusive la muerte. Su toxicidad se asocia a componentes tales como benceno, ácido sulfhídrico, tolueno e hidrocarburos en general.

Tabla 3.4. Composición de las fracciones químicas contenidas en un crudo de petróleo.

Fracción.	Composición.
Saturados.	n-alcanos, alcanos de cadena ramificados e isoprenoides, y cicloparafinas o cicloalcanos, hopanos.
Aromáticos.	Hidrocarburos monoaromáticos, diaromáticos, aromáticos policíclicos (HAP)
Resinas.	Agregados de piridinas, quinolinas, carbazoles, tiofenos, sulfóxidos y amidas
Asfaltenos.	Agregados de HAP, ácidos nafténicos, sulfuros, ácidos grasos, metaloporfirinas, fenoles polihidratados.

Contacto con la piel. Irritación contacto prolongado puede causar dermatitis. Puede ser absorbido por la piel.

Contacto con los ojos. Irritación, puede causar enrojecimiento y daño en la córnea.

Ingestión. Puede causar espasmos abdominales y otros síntomas que son paralelos a la exposición por inhalación. La aspiración de material a los pulmones puede causar neumonitis, lo cual puede ser fatal.

Efectos crónicos. Reporte de envenenamiento crónico describen anemia, decremento del recuento de las células rojas (eritrocitos) e hipoplasia de la médula ósea, puede ocurrir daño a los riñones e hígado. Repetidos o prolongados contactos tienen un efecto coaccionando resequedad, enrojecimiento y dermatitis. La exposición al tolueno puede afectar el desarrollo del feto.

Agravantes de condiciones preexistentes. Las personas con condiciones preexistentes o antecedentes de desórdenes de la piel o deterioro hepático o de la funcionalidad renal, pueden ser más susceptibles a los efectos de la sustancia. El consumo de las bebidas alcohólicas puede aumentar los efectos tóxicos de esta sustancia.

Acción ecológica. Este material es nocivo para la vida acuática, causa daño a la cadena alimenticia a niveles básicos, en derrames en medios acuáticos se deposita en el fondo del lecho cambiándolo a un estado impermeable evitando el crecimiento de plantas acuáticas, afectando el ecosistema submarino [30].

3.4. Normatividades aplicables.

Con la finalidad de utilizar la jurisdicción civil para proteger el medio ambiente y la población civil del país, se han elaborado documentos y reglamentos por parte de instituciones gubernamentales para regular diferentes aspectos en materia de los hidrocarburos derivados del petróleo.

3.4.1. Normas Oficiales Mexicanas.

NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.

En septiembre de 2013 se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. En ésta, se establecen los límites en función de las fracciones ligera, mediana y pesada, así como del uso del suelo [31], tal como se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo.

Fracción de hidrocarburos	Uso del suelo predominante ¹ (mg/kg base seca)		
	Agrícola ²	Residencial ³	Industrial
Ligera	200	200	500
Media	1,200	1,200	5,000
Pesada	3,000	3,000	6,000

1. Para usos de suelos mixtos, deberá aplicarse la especificación al menor de los valores de usos de suelo involucrados.
2. Incluye suelo forestal, recreativo y de conservación.
3. Incluye comercial.

NOM-021-SEMARNAT-2000.

En diciembre de 2002 se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos; así como el estudio, muestreo y análisis de los suelos a partir de sus características específicas de constitución, formación y distribución [32].

3.4.2. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI).

EL INEGI informa sobre la situación del medio ambiente en México. Como parte de este esfuerzo, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) desarrolla el Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales (SNIARN), el cual busca brindar información que respalde la toma de decisiones y permita mantener informada a la sociedad acerca del estado del ambiente y los recursos naturales del país. El SNIARN integra de manera organizada información estadística y geográfica relacionada con el medio ambiente y los recursos naturales del país, así como productos de análisis como son el Sistema Nacional de Indicadores Ambientales (SNIA) y los informes sobre la situación del medio ambiente, entre otros. La edición 2015 del Informe de la Situación del Medio Ambiente en México constituye una obra integral del SNIARN que recopila, integra y analiza una gran parte de la información estadística y geográfica, así como de los indicadores, contenidos en su acervo. Este informe forma parte de una serie de productos del SNIARN que atiende el mandato establecido en la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente de publicar de manera periódica informes sobre la situación general existente en el país en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente [18].

3.5. Remediación de suelos.

Existen diferentes metodologías para la recuperación de suelos contaminados con hidrocarburos; desde el uso de microorganismos hasta el empleo de la nanotecnología pasando por el uso de métodos químicos y electroquímicos. Se presenta un resumen de los principales métodos, dependiendo de su enfoque y su forma de actuación.

3.5.1. Técnicas de remediación.

Para elegir la tecnología adecuada es necesario considerar una serie de procesos y fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el suelo. Por esta razón, la evaluación o determinación de las propiedades físicas y químicas de un suelo contaminado contribuye al seguimiento del proceso de remediación [21]. De acuerdo con el lugar en el que se realiza el proceso de remediación, existen dos tipos de tratamiento:

In situ. Se realiza en el mismo lugar donde se encuentra la contaminación, sin necesidad de excavar el suelo. Su principal ventaja es la disminución de costos en el procedimiento; sin embargo, requiere mayor tiempo de tratamiento, puede ser inseguro en cuanto a heterogeneidad en las características del suelo y presenta dificultad para verificar la eficacia del proceso.

Ex situ. La realización de este tipo de tratamientos requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes del tratamiento. Existen dos variantes una vez que el suelo ha sido extraído: que se aplique el tratamiento en el mismo sitio utilizando unidades móviles que son trasladadas al lugar o bien, transportar el suelo a las instalaciones donde se le aplicará el proceso de recuperación. Este tratamiento requiere menos tiempo de ejecución y es más seguro en cuanto a uniformidad ya que, es posible homogenizar y muestrear periódicamente; sin embargo, es necesario excavar el suelo, lo cual aumenta los costos por el equipo utilizado, además de que debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminante [33].

3.5.2. Métodos de remediación.

Se han desarrollado en los últimos años diferentes métodos de remediación aplicando técnicas y tecnologías para la recuperación ambiental de sitios degradados por la actividad humana.

Métodos de biorremediación. El empleo de microorganismos que degraden las sustancias de interés hasta convertirlas en inocuas para el medio ambiente se denomina biorremediación. Cuando ésta se realiza en presencia de oxígeno se denomina degradación aerobia y cuando se realiza en presencia de agentes reductores como sulfatos o dióxido de carbono se denomina

degradación anaeróbica. Los tres métodos más comunes de biorremediación son bioventeo, biopilas y atenuación natural [34].

Métodos fisicoquímicos. Estos métodos aprovechan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Este tipo de tecnologías generalmente son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en períodos cortos, en comparación con las tecnologías de biorremediación. Sin embargo, los costos pueden incrementarse cuando se utilizan técnicas de separación en las que los contaminantes pueden requerir de tratamiento o disposición. Mientras que las tecnologías de biorremediación son principalmente métodos destructivos, las fisicoquímicas incluyen las tres estrategias básicas de acción sobre el contaminante (destrucción, separación e inmovilización). Al igual que el resto de las tecnologías de remediación, las fisicoquímicas pueden realizarse *in situ* o *ex situ*. Sin embargo, la mayoría de estas tecnologías se aplican *in situ*. Entre éstas, se encuentran la remediación electrocinética (RE), el lavado de suelo (LS), la extracción por solventes (ES), la extracción de vapores (EV) y la solidificación/estabilización (S/E) [35].

Métodos térmicos. Estos tratamientos ofrecen tiempos muy rápidos de limpieza, pero son generalmente los más caros. Sin embargo, estas diferencias son menores en las aplicaciones *ex situ* que *in situ*. Los altos costos se deben a los costos propios para energía y equipos, además de ser intensivos en mano de obra. Al igual que las tecnologías fisicoquímicas y a diferencia de las biológicas, los procesos térmicos incluyen la destrucción, separación e inmovilización de contaminantes. Los procesos térmicos utilizan la temperatura para incrementar la volatilidad (separación), quemado, descomposición (destrucción) o fundición de los contaminantes (inmovilización) [35].

Métodos electroquímicos. Estos métodos se basan en la generación de una diferencia de potencial mediante la aplicación de corriente directa para producir un campo eléctrico que nos permita la migración dirigida de los componentes de interés. Entre las diferentes variantes podemos encontrar: electroósmosis, electromigración y electroforesis. Para poder aplicar estos métodos deben considerarse varios factores como el pH del suelo, contenido de humedad, naturaleza del contaminante y composición del suelo entre otros [7].

3.5.3. Electrorremediación.

Cuando un campo eléctrico se aplica a un medio poroso (como el suelo) induce un fenómeno electrocinético, además de otros fenómenos de transporte más clásicos (como la difusión o la convección) y a reacciones químicas. Estas pueden aparecer entre las especies químicas presentes en la solución (reacciones homogéneas) o con el suelo (reacciones heterogéneas). Los fenómenos electrocinéticos son [36]:

- Las reacciones electroquímicas en los electrodos.
- Electroforesis.
- Electroósmosis.
- Electromigración.

Reacciones químicas en los electrodos. Un ejemplo clásico es cuando en una celda se tiene un electrodo de Zn y un electrodo de Cu. En el ánodo un átomo de Zn pierde dos electrones y se transforma en un ion Zn^{2+} , el átomo de Zn se oxida. Los electrones viajan a lo largo del circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo un ion Cu^{2+} gana los dos electrones y forma un átomo de Cu; el ion Cu^{2+} se reduce. Los iones migran a través de la barrera porosa a fin de mantener el balance de carga entre los compartimientos [5].

Electroforesis. Es una técnica para la separación de moléculas según la movilidad de estas en un campo eléctrico a través de una matriz porosa, la cual finalmente las separa por tamaños moleculares y carga eléctrica, dependiendo de la técnica que se use. La técnica clásica utiliza una tira recubierta de una sustancia porosa impregnada de un electrolito. Sus extremos se sumergen en dos depósitos independientes que contienen ambos al electrolito y están unidos a los electrodos del generados de corriente. La muestra se deposita en forma de un pequeño trazo transversal en la tira. La distancia de migración se mide con relación a un marcador interno. Las placas son reveladas con sales de plata o azul de Coomassie [37].

Electroósmosis. Es el movimiento de un líquido a través de los tubos capilares del suelo debido a una diferencia de potencial. La electroósmosis es el movimiento de un líquido que contiene iones. Cuando se aplica un campo eléctrico al suelo, el agua del suelo se mueve entre los electrodos. Cuando se aplica un campo de corriente eléctrica a un suelo húmedo, la

capa de cationes es impulsada por el campo eléctrico y el fluido dentro de la celda es llevado a lo largo de la misma, resultando en un movimiento del fluido entre los poros desde el ánodo (electrodo positivo) hacia el cátodo (electrodo negativo) [38].

Electromigración. Es una tecnología innovadora que puede utilizarse para la remediación *in situ* de suelos contaminados con metales o compuestos orgánicos polares; es una técnica aplicable principalmente a suelos de baja permeabilidad. Se introducen unos electrodos en el suelo contaminado, se crea una diferencia de potencial de bajo voltaje entre ellos, se origina un campo eléctrico y los contaminantes polares son arrastrados en este campo eléctrico. Los contaminantes con carga negativa se pegan al ánodo (electrodo de signo positivo) mientras que los de comportamiento positivo se concentran en el cátodo (de signo negativo) y pueden ser extraídos fuera del suelo. La diferencia de potencial entre los electrodos es muy baja para esta técnica, del orden de unos pocos voltios por cm, y así se crea un campo eléctrico de bajo voltaje (mA por cm²). La electromigración es el mecanismo principal durante el proceso de electrorremediación. La dirección y velocidad de movimiento de una especie iónica depende de su carga (magnitud y polaridad) y de la magnitud de la electroósmosis inducida por la velocidad del flujo. Las especies orgánicas o inorgánicas no cargadas también pueden movilizarse debido al fenómeno electroosmótico causado por el flujo del electrolito. La extracción de los contaminantes se realiza a partir de los electrodos [39].

3.6. Técnicas de análisis.

La evaluación o determinación de las propiedades de un suelo contaminado contribuye al seguimiento del proceso de remediación; además de ser útil para tomar acciones pertinentes en el mejoramiento de dichos procesos.

3.6.1. Granulometría.

Uno de los factores que determina las propiedades de un suelo es el tamaño de partícula. A través de un análisis granulométrico se puede determinar la textura del suelo, la cual se compone de arena, limos y arcillas. Los porcentajes de cada uno de ellos determina la textura del suelo [22].

3.6.2. Densidad.

La densidad es una propiedad relacionada con la facilidad del petróleo a fluir. La clasificación más comúnmente empleada está basada en la gravedad API, propuesta por el Instituto Americano del Petróleo. La escala °API se utiliza como criterio para clasificar el crudo y está basada en la densidad relativa del crudo. La Tabla 3.6 muestra la clasificación del crudo de acuerdo con los °API [40].

Tabla 3.6. Clasificación del petróleo crudo.

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	> 1.0	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

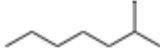
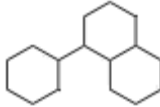
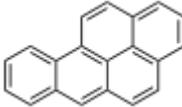



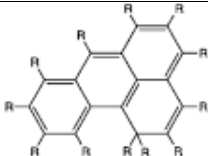
3.6.3. Índice de refracción.

El índice de refracción es un parámetro propio de cada sustancia que indica el comportamiento de la luz al atravesarlo. La determinación de este parámetro es para caracterización del crudo [41].

3.6.4. SARA.

Existen diversos métodos para caracterizar el petróleo crudo debido a la complejidad de su naturaleza. El análisis SARA es un método cromatográfico que considera la polaridad de sus principales especies, utilizando diferentes solventes y adsorbentes. El nombre de SARA se deriva de las cuatro fracciones principales: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos [42]. Los saturados son hidrocarburos no polares con cadenas ramificadas o lineales. Los aromáticos contienen uno o más anillos aromáticos ligados a cadenas alifáticas. Las resinas y asfaltenos están formados por compuestos de alto peso molecular. Las resinas son insolubles en propano y solubles en pentano. Los asfaltenos son insolubles en n-alcenos de bajo peso molecular, son solubles en tolueno o benceno [43]. La Tabla 3.7 muestra las estructuras básicas de las fracciones SARA.

Tabla 3.7. Estructuras básicas de las fracciones SARA.

Fracción.	Estructura química.	Tipo.
Saturados.		Lineales.
		Aromáticos.
Aromáticos.		Bencénicos.
		Nafténicos.
		Nafténicos monosustituídos.
Resinas.		Porfirinas.
Asfaltenos.		

3.6.5. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

El análisis cuantitativo de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) por espectroscopía FTIR es un método rápido para determinar la cantidad presente en el suelo. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. Este método presenta en ciertas ocasiones limitada exactitud y precisión, especialmente para muestras heterogéneas, ya que no da mucha información referente a qué tipo de hidrocarburos hay en la muestra, ni a la presencia o ausencia de moléculas tóxicas [44].

3.6.6. Dispersión de luz dinámica (DLS).

Es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. 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. Como consecuencia del movimiento browniano, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, cosa que también provoca 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 lentas (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 [45].

3.6.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de ésta con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. Para realizar este análisis se requiere generalmente de condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, de lo contrario, los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire [46].

3.6.8. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectroscopía UV-vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Las bandas que aparecen en un espectro UV-vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas [47].

3.7. Surfactantes.

También llamados agentes tensoactivos, son moléculas que poseen una doble afinidad química debido a su estructura de tipo polar-apolar. Un surfactante o agente superficialmente activo es una especie química que es activa en la interfase entre dos fases, como un detergente, que es activo en la interfase entre las fases hidrófila e hidrófoba. El cual, se acumula en la interfase y modifica la tensión superficial. La tensión superficial disminuye cuando un soluto se acumula en la interfase, siendo el soluto en este caso el agente tensoactivo [48].

La parte polar o hidrofílica es un grupo funcional iónico o no iónico generalmente constituida por heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un alto grado de solubilidad en solventes polares, particularmente en agua. La parte apolar o lipofílica generalmente es una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquibenceno con presencia en ciertos casos de átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en solventes orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante tiene tendencia a migrar a una intercara o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad [49].

3.8. Electrolito.

Un electrolito o electrólito es cualquier sustancia que contiene en su composición iones libres, que hacen que se comporte como un conductor eléctrico. Debido a que generalmente se encuentran iones en una solución, los electrolitos también son conocidos como soluciones iónicas. En términos simples, el electrolito es un material que se disuelve completa o parcialmente en agua para producir una solución que conduce una corriente eléctrica. Cuando se coloca un electrodo en un electrolito y se aplica un voltaje, el electrolito conducirá electricidad. Los electrones solos normalmente no pueden pasar a través del electrolito; en vez de ello, una reacción química sucede en el cátodo, consumiendo los electrones del cátodo, y otra reacción ocurre en el ánodo, produciendo electrones para ser capturados por el ánodo. Como resultado, una nube de carga negativa se desarrolla en el electrolito alrededor del cátodo y una carga positiva se desarrolla alrededor del ánodo. Los iones en el electrolito se mueven para neutralizar estas cargas para que las reacciones puedan continuar y los electrones puedan seguir fluyendo [5].

4. Metodología.

La metodología usada en este proyecto se muestra en la Figura 4.1, la cual abarca desde la caracterización del suelo e hidrocarburo hasta las pruebas de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) y Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) con las cuales se concluyó este trabajo.

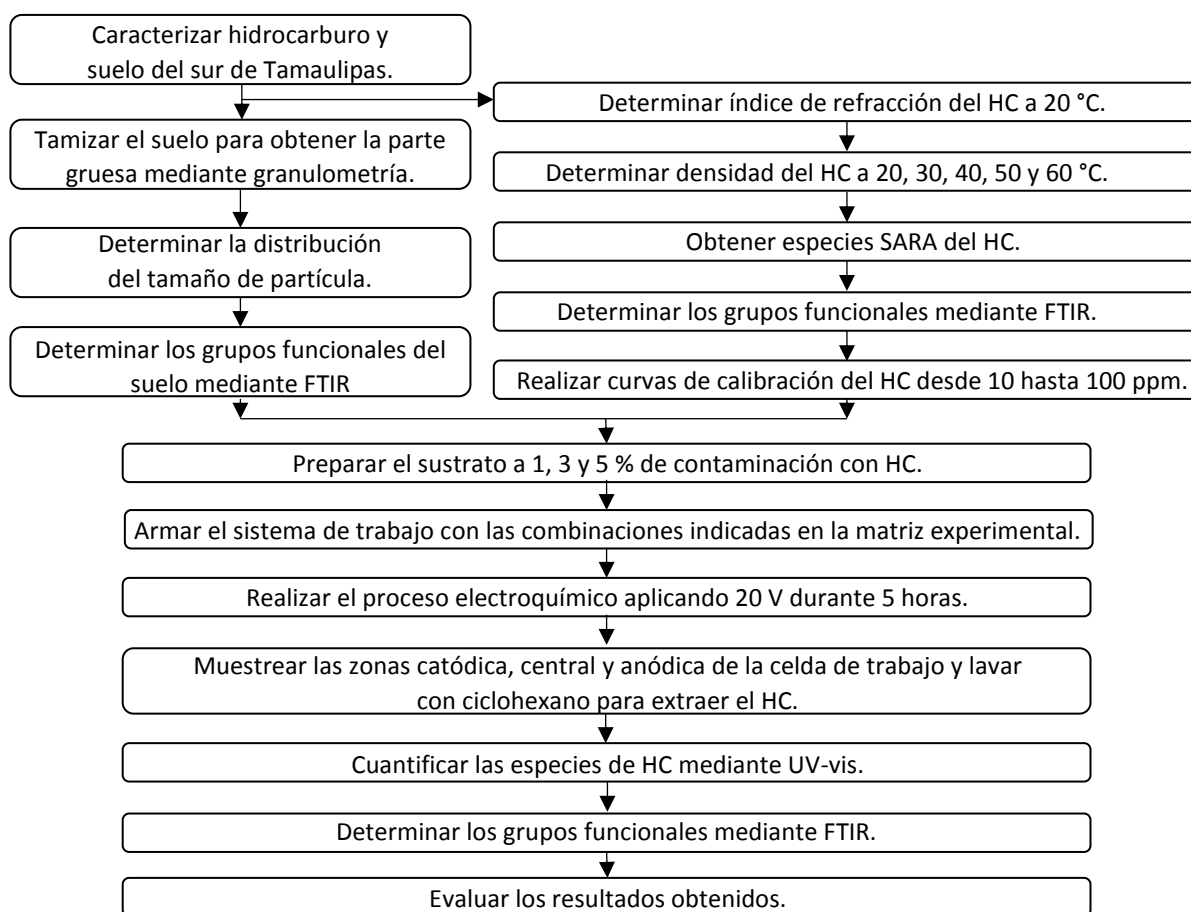


Figura 4.1. Diagrama de metodología.

4.1. Reactivos y materiales.

A continuación, se presenta una descripción de los reactivos y materiales utilizados en la parte experimental del proyecto. Así mismo, una descripción del proceso desde la caracterización del sustrato e hidrocarburo, hasta los análisis realizados a las muestras.

4.1.1. Suelo.

Se utilizó un suelo tipo vertisol proveniente de la zona sur del estado de Tamaulipas.

Granulometría. La muestra de suelo se pasó a través de un tren de tamices conformado por tamices No. 4 y 200. Se seleccionó la porción retenida entre estos tamices, la cual corresponde a suelo grueso y comprende un tamaño de partícula entre 0.075 y 75 mm [50].

Distribución del tamaño de partícula (DLS). Se pesaron 0.0015 g de suelo grueso y se adicionaron 20 mL de agua destilada. Se sometió a sonicación durante 60 minutos a una temperatura de 25 °C. La solución se analizó con un equipo Anton Paar Litesizer 500 para determinar la distribución del tamaño de partícula [51].

Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). Para determinar los grupos funcionales del suelo, se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, realizando el análisis en el intervalo de número de onda 4,000 – 450 cm^{-1} , región en la cual se presentan las bandas de interés. Se tomaron los valores de transmitancia para interpretar el espectro obtenido [52].

4.1.2. Hidrocarburo.

Se utilizó un hidrocarburo procesado en la zona sur del estado de Tamaulipas.

Índice de refracción. Se determinó el índice de refracción a 20 °C, empleando un refractómetro Anton Paar Abbemat 300 [53].

Densidad. La determinación de densidad se realizó a 20, 30, 40 50 y 60 °C, con un densímetro Anton Paar DMA 4200M. El mismo equipo entrega el valor de densidad en grados API a 15 °C [53].

SARA. Para caracterizar el hidrocarburo se utilizó la técnica SARA mediante cromatografía líquida por columna abierta, con la cual se obtuvieron las diferentes especies que lo componen: inorgánicos, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [54, 55].

- **Inorgánicos.** Se pesaron 3 g de hidrocarburo y se disolvieron en 300 ml de tolueno. Se pasó la solución a través de un papel filtro de poro abierto. La diferencia en peso del papel filtro antes y después del proceso indica la cantidad de inorgánicos presentes en la muestra.
- **Asfaltenos.** El líquido filtrado del paso anterior se calentó para reducir su volumen hasta 50 mL, a los cuales se agregaron 250 mL de heptano para disolver. Se pasó la solución a través de un papel filtro de poro abierto. La diferencia de peso del papel filtro antes y después del proceso indica la cantidad de asfaltenos presentes en la muestra.
- **Saturados.** Se pesó 1 g del líquido filtrado en el paso anterior y se disolvió en 25 mL de hexeno. Esta solución se pasó a través de una columna cromatográfica empacada con sílica gel, la cual se humectó previamente con hexeno. En esta etapa los saturados presentaron una coloración café oscuro. Se colectaron y se calentaron para evaporar el hexeno.
- **Aromáticos.** A la misma columna se agregaron 25 mL de una mezcla benceno-heptano en relación 1:1. En esta etapa los aromáticos presentan una coloración naranja amarillenta. Se colectaron y se calentaron para evaporar la mezcla de solventes.
- **Resinas.** A la misma columna se agregaron 20 mL de diclorometano y 25 mL de una mezcla cloroformo-metanol en relación 1:1. En esta etapa las resinas presentan una coloración amarillo pálido. Se colectaron y se calentaron para evaporar los solventes.

Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). A cada una de las especies obtenidas en el SARA se le realizó análisis FTIR para determinar los grupos funcionales presentes en cada una de ellas, empleando un espectrómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, realizando el análisis en el intervalo de número de onda $4,000 - 450 \text{ cm}^{-1}$,

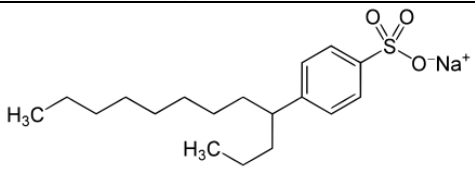
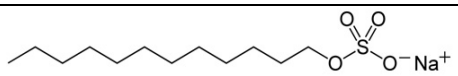
región en la cual se presentan las bandas de interés. Se tomaron los valores de transmitancia para interpretar los espectros obtenidos [56].

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis). Se prepararon curvas de calibración de soluciones de hidrocarburo en ciclohexano. Se preparó una solución madre pesando 0.01 g de hidrocarburo y se aforó a 100 mL con ciclohexano. Se tomaron alícuotas de esta solución para preparar diluciones desde 10 hasta 100 ppm en intervalos de 10 ppm del hidrocarburo. A estas diluciones se les realizó análisis UV-vis con un espectrómetro UV-vis Agilent Cary 60, en el intervalo de 210-450 nm, región en la cual se presentan las señales de interés. Se buscaron las señales más altas para cada uno de los componentes de interés y se obtuvo una gráfica de concentración (mg L^{-1}) contra máxima absorbancia, la ecuación de la línea recta y el coeficiente R^2 [57].

4.1.3. Reactivos.

En la Tabla 4.1 se muestra la estructura química de los electrolitos y surfactantes utilizados.

Tabla 4.1. Estructura química de electrolitos y surfactantes.

Especie.	Nombre.	Estructura química.
Electrolito	Sulfato de sodio.	Na_2SO_4
	Sulfato de amonio.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Surfactante	Dodecil bencensulfonato de sodio.	
	Dodecil sulfato de sodio.	

Se utilizaron dos electrolitos: sulfato de sodio y sulfato de amonio. Se realizó una prueba solamente con electrolito a una concentración de 0.1 M, para observar el comportamiento del sistema [5]. Se emplearon dos surfactantes: dodecil bencensulfonato de sodio y dodecil sulfato de sodio. Se realizaron pruebas con surfactante a concentraciones de 0.01, 0.1 y 0.3 M, para observar el comportamiento del sistema [48].

4.1.4. Celda.

Se utilizó una celda de acrílico transparente de 0.5 pulgadas de espesor con dimensiones 20 x 9 x 10 cm de largo, alto y ancho [15]. La Figura 4.2 muestra el diseño de la celda empleada.

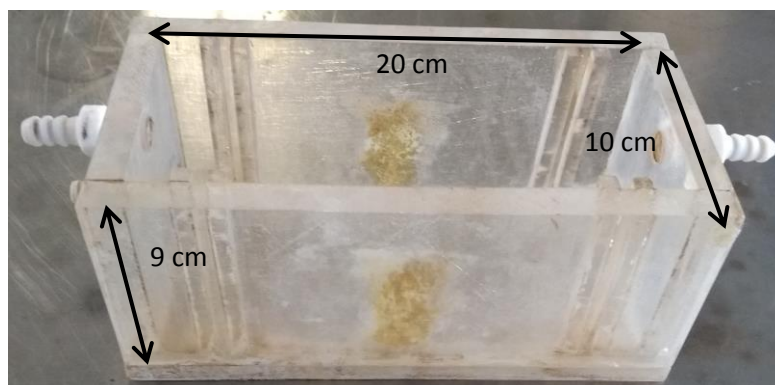


Figura 4.2. Celda de trabajo.

4.1.5. Fuente de poder.

Se utilizó un equipo YIHUA YH-3050 para proporcionar una diferencia de potencial de 20 Voltios.

4.1.6. Electrodo.

Los electrodos son de lámina perforada de acero al carbón calibre 18. Las perforaciones permiten el flujo de los reactivos a través del sistema [58]. La Figura 4.3 muestra un electrodo de lámina perforada.

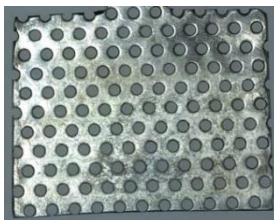


Figura 4.3. Electrodo de lámina perforada.

4.2. Matriz experimental.

La Tabla 4.2 muestra el diseño de la matriz experimental. Se emplearon tres niveles de contaminación, dos surfactantes y dos electrolitos.

Tabla 4.2. Matriz experimental.

Contaminación del suelo	Surfactante	Electrolito
C1	S1	E1
		E2
	S2	E1
		E2
C2	S1	E1
		E2
	S2	E1
		E2
C3	S1	E1
		E2
	S2	E1
		E2

C = Contaminación de suelo: 1 %, 3 % y 5 %.

S = Surfactante aniónico: aromático y alifático.

E = Electrolito: Tipo 1 y Tipo 2.

4.3. Sistema de trabajo.

A continuación, se describe el armado del sistema para realizar el proceso electroquímico; seguido de la toma de muestras y el análisis de éstas.

4.3.1. Armado del sistema.

De acuerdo con la matriz experimental se emplearon tres niveles de contaminación de hidrocarburo en suelo: 1, 3 y 5 % en peso. Se mezclaron y se colocaron en la parte central de la celda. En las partes laterales se colocó sustrato sin contaminar, tal como lo muestra la Figura 4.4.



Figura 4.4. Arreglo de la celda con sustrato contaminado.

4.3.2. Adición de los reactivos.

Se agregaron 100 mL de surfactante y 100 mL de electrolito para mantener una proporción de 40% de humedad del sustrato [15, 59]. Se deja reposar para que los reactivos impregnen todo el sustrato.

4.3.3. Proceso electroquímico.

Una vez armado el sistema se aplicó una diferencia de potencial de corriente directa de 20 V durante un período de 5 horas [60]. El sistema completo se muestra en la Figura 4.5.

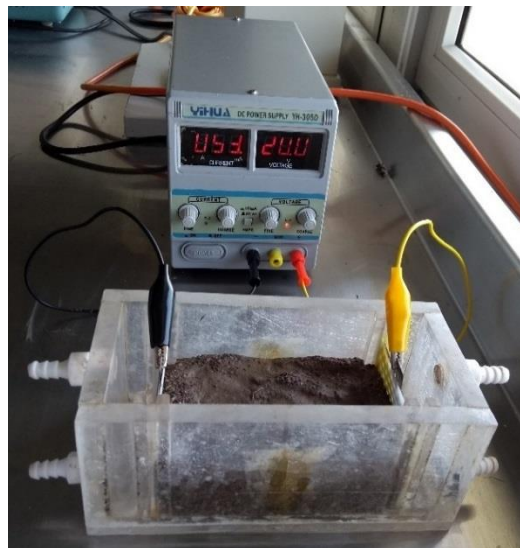


Figura 4.5. Sistema de trabajo armado.

4.3.4. Muestreo y lavado.

Una vez terminado el proceso electroquímico se tomaron muestras de las zonas catódica, anódica y central de la celda, para evaluar el proceso. La Figura 4.6 muestra las zonas de muestreo.

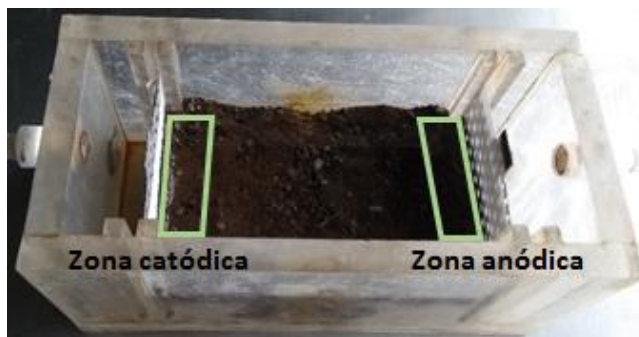


Figura 4.6. Zonas de muestreo después del proceso electroquímico.

Para extraer los hidrocarburos de las muestras se empleó ciclohexano como solvente [61]. Se tomó un gramo de muestra, se agregaron 5 mL de ciclohexano, se pasó a través de un filtro y se analizó el filtrado, tal como se muestra en la Figura 4.7.



Figura 4.7. Lavado de sustrato para extraer los hidrocarburos.

4.4. Análisis de muestras.

La cuantificación de las especies del hidrocarburo en las áreas anódica y catódica se determinaron empleando curvas de calibración mediante análisis UV-vis. Empleando las ecuaciones para cada componente se determinaron las concentraciones para cada especie en

las regiones catódica y anódica para las muestras obtenidas [57]. Se determinaron las combinaciones de electrolito y surfactante más eficientes para cada nivel de contaminación y mediante análisis FTIR se determinaron los grupos funcionales de las especies que migraron hacia las regiones catódica y anódica en las muestras de interés [62].

5. Resultados.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la migración de hidrocarburos en suelos gruesos para la remediación electroquímica.

5.1. Suelo.

Los resultados del análisis granulométrico indican que el sustrato empleado pertenece a la categoría de suelos gruesos por contener más del 50% de arena y grava, tal como se muestra en la Tabla 5.1 [50]. Las fracciones de grava y finos fueron descartadas para trabajar solamente con la arena, la cual corresponde al suelo grueso.

Tabla 5.1. Granulometría del sustrato.

Fracción	% peso
Grava	35.81
Arena	60.36
Finos	3.83

El tamaño promedio de partícula es de 485.5 nm a partir del análisis DLS [51]. La Figura 5.1 muestra el diámetro de partícula (nm) vs distribución del tamaño de partícula (%). La presencia de dos modas es completamente normal en el estudio de suelos [63], indica que existen dos tamaños de partícula que se presentan con mayor frecuencia [64].

En el espectro FTIR del suelo mostrado en la Figura 5.2, se aprecia una banda en 3380 cm^{-1} propia de caolinitas $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, por lo que se atribuye esta absorción a la presencia de hidróxidos. Lo que es corroborado por la banda en 1638 cm^{-1} . En 994 cm^{-1} se presenta una banda que indica la presencia de cuarzo en el suelo [52]. El análisis de microscopía electrónica de barrido muestra que la caolinita natural está formada por paquetes de partículas con espesor variable que forman agregados del orden de 5 a $15\mu\text{m}$, tal como se aprecia en la Figura 5.3 [65].

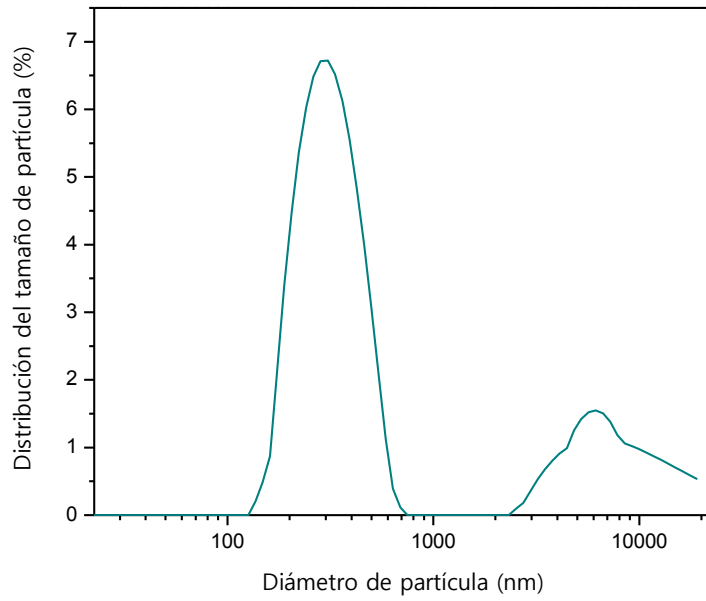


Figura 5.1. Distribución del tamaño de partícula.

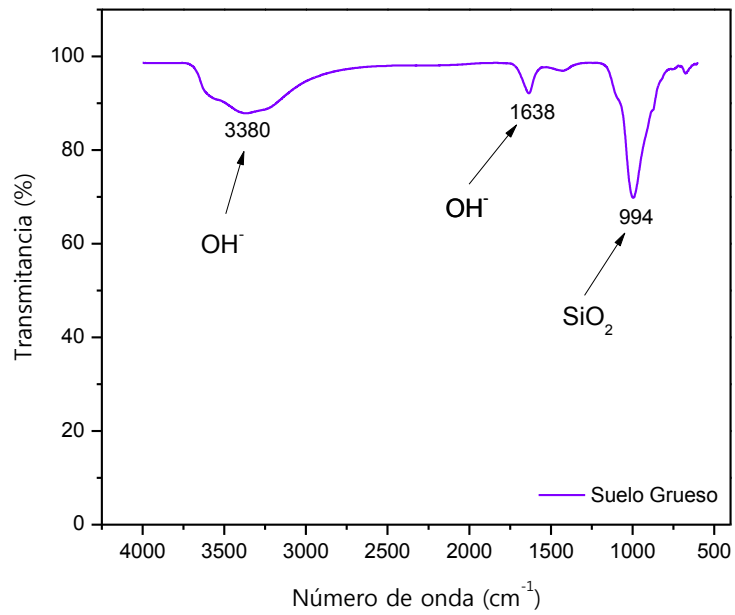


Figura 5.2. Espectro FTIR del suelo grueso.

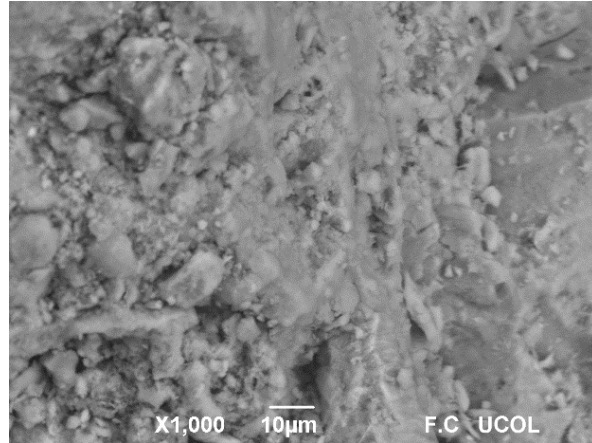


Figura 5.3. Imagen SEM de la caolinita.

5.2. Hidrocarburo.

La densidad se reporta con un valor de 0.957 grados API, que de acuerdo con la Tabla 5.2, se clasifica como un crudo pesado [40]. La Figura 5.4 muestra el cambio en la densidad del hidrocarburo provocado debido al cambio del volumen cuando es afectado por la temperatura [66].

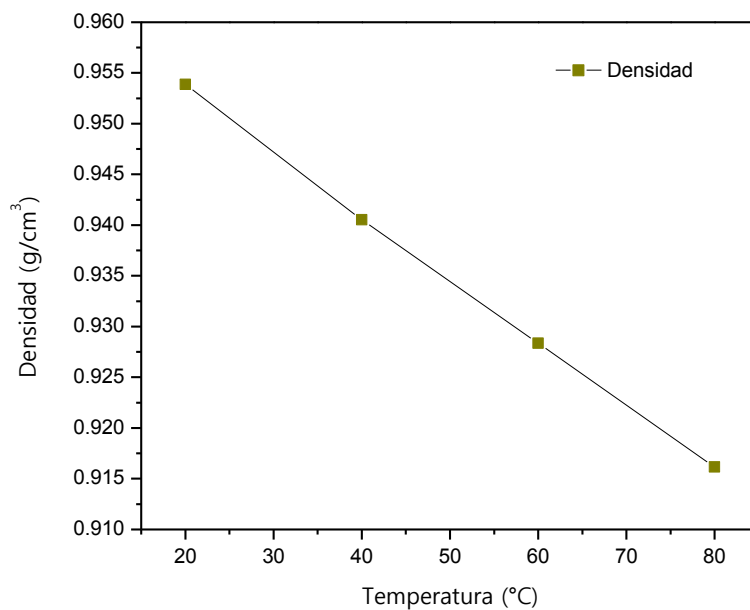


Figura 5.4. Gráfica temperatura vs densidad del hidrocarburo.

Tabla 5.2. Clasificación del crudo.

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	> 1.0	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

La Tabla 5.3 muestra la proporción de las especies obtenidas mediante el análisis SARA realizado al hidrocarburo.

Tabla 5.3. Especies del hidrocarburo.

Fracción	% peso
Saturados	6.71
Aromáticos	41.23
Resinas	41.54
Asfaltenos	10.39
Inorgánicos	0.13

Los asfaltenos son considerados la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar [67]. La solubilidad de los asfaltenos y su tendencia a agregarse está controlada por la relación resinas-asfaltenos presente en el crudo [68], el valor óptimo para esta relación es 4:1 para inhibir su precipitación [69]. Este valor se presenta en el crudo analizado, lo cual permitió la solvatación de los asfaltenos inhibiendo su precipitación.

El análisis FTIR de cada especie nos confirma los resultados obtenidos mediante la técnica SARA. La Figura 5.5 muestra los espectros obtenidos para las especies en número de onda (cm⁻¹) vs transmitancia. En la región 3,000 – 2,800 se presentan las frecuencias de grupos funcionales comunes, sin embargo, las diferencias entre cada especie se aprecian en la región 1750-650. La Tabla 5.4 muestra una asignación a las bandas observadas [56, 62].

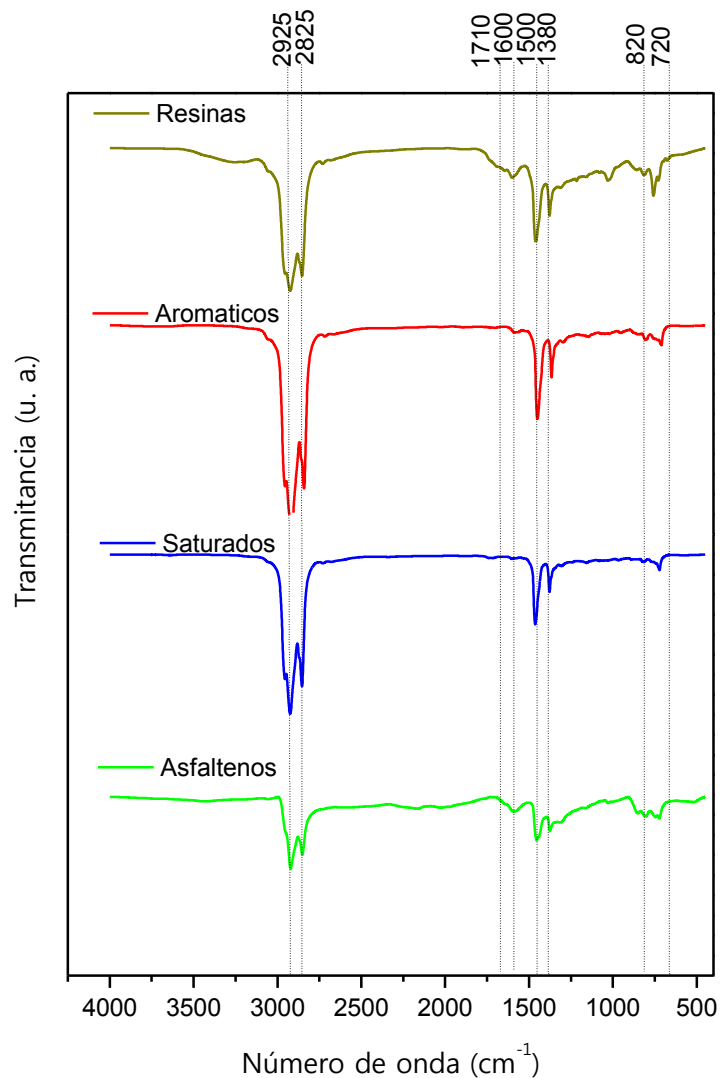


Figura 5.5. Espectros FTIR de las especies obtenidas en la técnica SARA.

Tabla 5.4. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de las especies obtenidas en la técnica SARA.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2925	Estiramientos CH ₂
2825	Estiramientos CH ₃
1710	Estiramientos C=O
1610	Estiramientos C=C
1500	Flexiones CH ₂
1380	Flexiones CH ₃
820-730	Anillos aromáticos
720	Alifáticos de cadena larga

El índice de refracción se reporta con un valor de 1.543 nD. La Figura 5.6 muestra los espectros UV-vis para soluciones de crudo a diferentes concentraciones. La banda presente en 234 nm corresponde a los compuestos bencénicos; la banda en 260 a los compuestos nafténicos; los compuestos nafténicos monosustituídos aparecen en 301 nm y las porfirinas en 406 nm. Se buscaron las señales más altas para cada uno de los componentes de interés y se obtuvo la gráfica concentración (mg L^{-1}) vs máxima absorbancia, la ecuación de la línea recta y el coeficiente R^2 correspondiente a cada una de las especies del hidrocarburo [57, 70, 71].

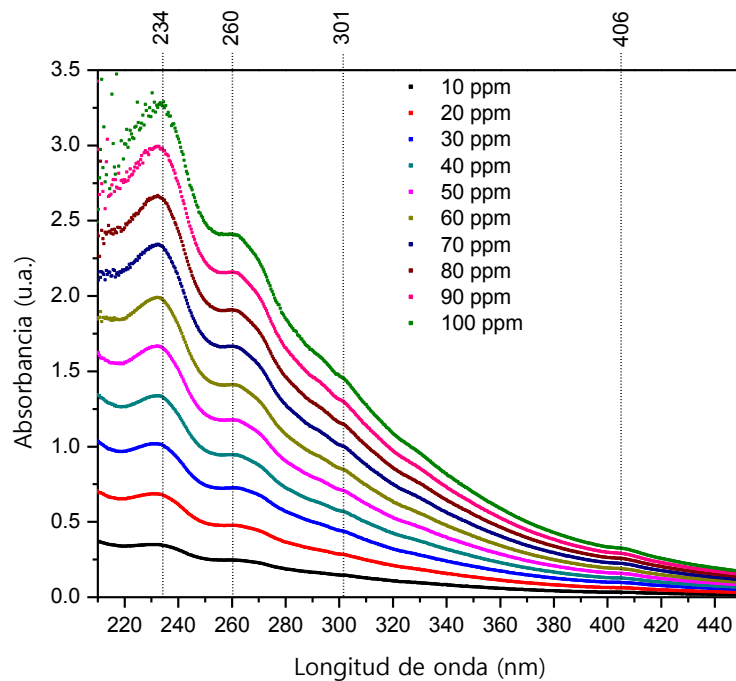


Figura 5.6. Espectros UV-vis para soluciones de crudo a diferentes concentraciones.

La Figura 5.7 muestra las curvas de calibración obtenidas y la Tabla 5.5 las ecuaciones correspondientes de la línea recta, donde x representa la concentración, y la lectura de máxima absorbancia y R^2 el coeficiente de determinación lineal. A partir de estas ecuaciones y los valores de absorbancia obtenidos para cada una de las muestras se determinaron las concentraciones de cada especie presente en las muestras analizadas.

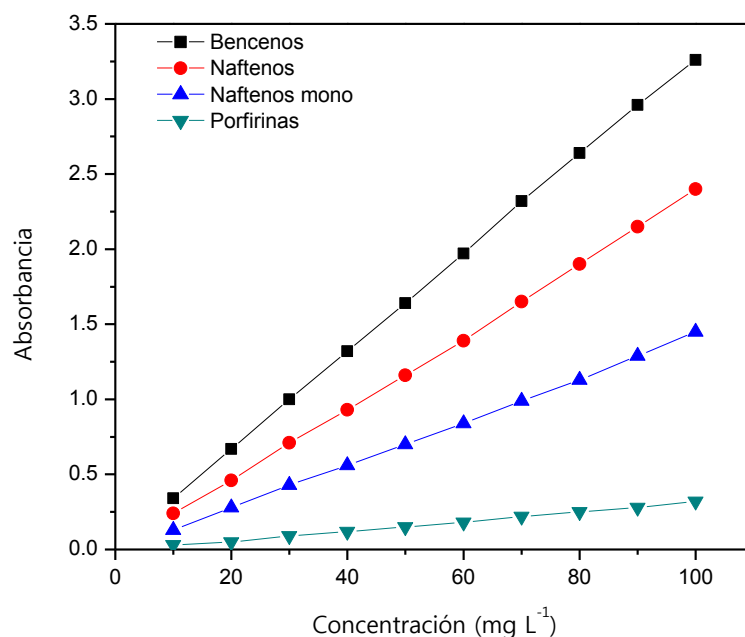


Figura 5.7. Curvas de calibración para bencenos, naftenos, naftenos monosustituídos y porfirinas de las soluciones de hidrocarburo.

Tabla 5.5. Ecuaciones de las curvas UV-vis y coeficientes R².

Fracción	Ecuación	R ²
Bencénicos	$y = 0.032x + 0.017$	0.999
Naftenos	$y = 0.024x - 0.021$	0.999
Naftenos monosustituídos	$y = 0.014x - 0.016$	0.999
Porfirinas	$y = 0.003x - 0.009$	0.997

5.3. Proceso electroquímico.

Para realizar el proceso electroquímico se emplearon tres niveles de contaminación de hidrocarburo en suelo, de acuerdo con la matriz experimental. Se armó el sistema de trabajo y se aplicó una diferencia de potencial de corriente directa de 20 V durante un período de 5 horas [60]. Después de realizar el proceso electroquímico, se toman muestras de las zonas catódica y anódica, se lavaron con ciclohexano y se filtraron para extraer los hidrocarburos. Se analizaron por espectroscopía UV-vis y de acuerdo con los datos de absorbancia obtenidos

para cada muestra, se utilizan las ecuaciones de la Tabla 5.5 para determinar la concentración de cada especie presente en las muestras.

Para observar la influencia del electrolito sobre el proceso se realizó una prueba empleando un sustrato con 1 % de contaminación con hidrocarburo y un electrolito a 0.1 M. En la Tabla 5.6 se muestra que se favorece la migración de las especies hacia el cátodo del sistema.

Tabla 5.6. Concentración de especies en mg L^{-1} para 1 % de contaminación y electrolito a 0.1 M.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	0.04	0.03
Nafténicos mono	0.21	0.12
Nafténicos	0.40	0.20
Bencénicos	0.60	0.31

Para observar la influencia del surfactante sobre el proceso se hicieron pruebas empleando un sustrato con 1 % de contaminación con hidrocarburo y tres concentraciones de surfactante bajo las mismas condiciones de análisis. En las Tablas 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.7. Concentración de especies en mg L^{-1} para 1 % de contaminación y surfactante a 0.01 M.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	13.74	14.46
Nafténicos mono	14.05	15.40
Nafténicos	14.22	16.00
Bencénicos	14.16	16.63

Tabla 5.8. Concentración de especies en mg L^{-1} para 1 % de contaminación y surfactante a 0.1 M.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	19.21	50.78
Nafténicos monosustituidos	13.55	28.01
Nafténicos	13.88	28.37
Bencénicos	15.50	32.02

Tabla 5.9. Concentración de especies en mg L^{-1} para 1 % de contaminación y surfactante a 0.3 M.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	29.78	44.54
Nafténicos mono	29.33	33.20
Nafténicos	40.05	56.51
Bencénicos	52.33	98.18

Los resultados demuestran que el uso de un surfactante aniónico promueve la migración de las especies hacia el ánodo del sistema.

5.4. Análisis espectroscópico.

A las muestras obtenidas de las regiones catódica y anódica se les realizó análisis FTIR. En las Figuras 5.8 y 5.9 se observan los espectros obtenidos para las regiones catódica y anódica respectivamente; las Tablas 5.10 y 5.11 muestran las asignaciones a los picos observados.

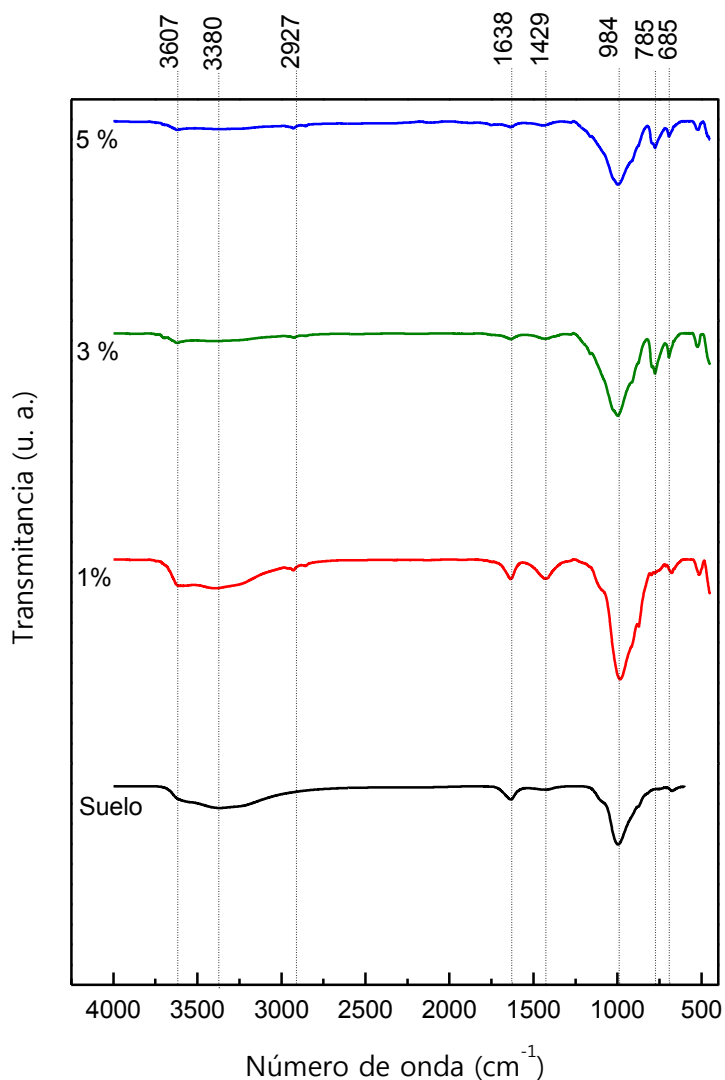


Figura 5.8. Espectros FTIR de la región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

Tabla 5.10. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de una región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

Número de onda (nm)	Asignación
3607	Estiramientos OH ⁻
3380	Caolinita
2927	Estiramientos CH ₂
1638	OH ⁻
1429	Flexiones CH ₂
984	SiO ₂
785	Anillos aromáticos
685	Alifáticos de cadena larga

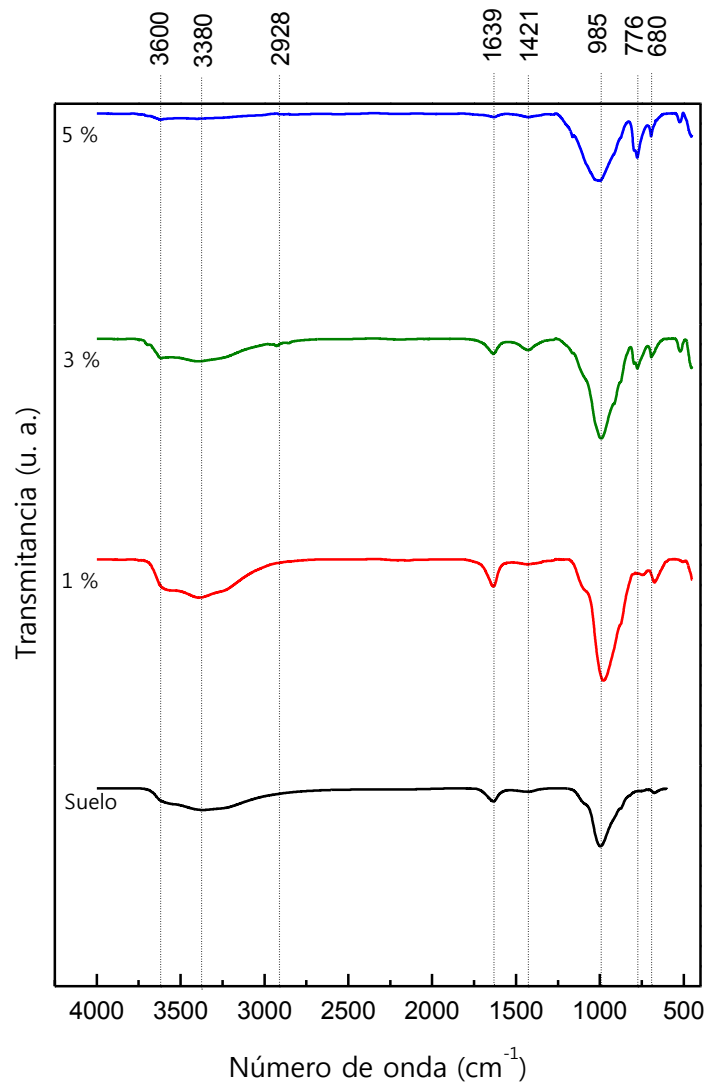


Figura 5.9. Espectros FTIR de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

Tabla 5.11. Asignaciones a las bandas observadas en los espectros FTIR de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

Número de onda (nm)	Asignación
3600	Estiramientos OH ⁻
3380	Caolinita
2928	Estiramientos CH ₂
1639	OH ⁻
1421	Flexiones CH ₂
985	SiO ₂
776	Anillos aromáticos
680	Alifáticos de cadena larga

Se observa que en las regiones catódica y anódica hubo migración de hidrocarburo: las bandas observadas en 2927-2928 nm indican estiramientos CH₂, en 1421-1429 nm se presentan flexiones CH₂, en 776-785 nm se observan bandas de anillos aromáticos y en 680-685 nm de alifáticos de cadena larga. La señal en 3600-3607 indica estiramientos OH⁻ debido a la humedad presente en el sustrato [62].

Para determinar las concentraciones de cada especie en las regiones catódica y anódica se realizaron análisis UV-vis a las muestras obtenidas de estas regiones. Las Figuras 5.10 y 5.11 muestran los espectros correspondientes.

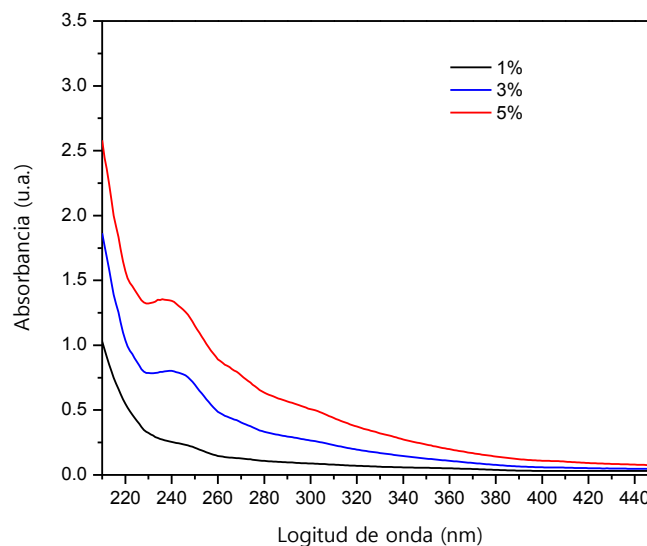


Figura 5.10. Espectros UV-vis de la región catódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

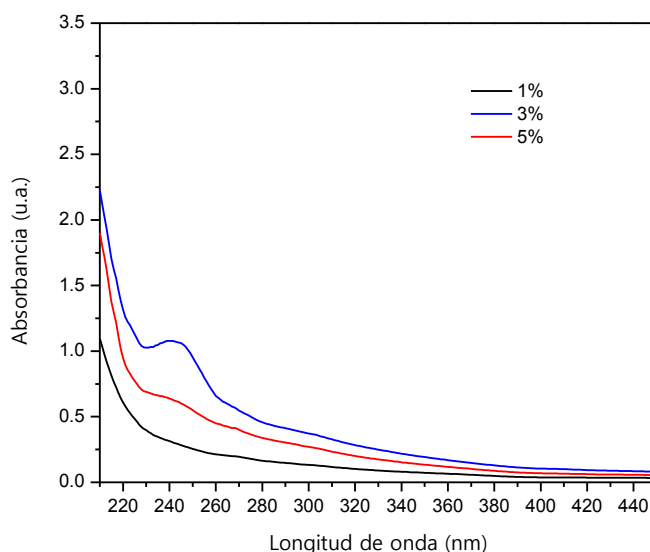


Figura 5.11. Espectros UV-vis de la región anódica para 1, 3 y 5 % de contaminación de hidrocarburo.

Posteriormente se emplearon las ecuaciones de la Tabla 5.5 para determinar las concentraciones de cada especie. En las Tablas 5.12, 5.13 y 5.14 se muestran los valores para niveles de contaminación 1, 3 y 5 % respectivamente. En las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se presentan las gráficas de estos valores.

Tabla 5.12. Concentración de especies en mg L^{-1} para 1 % de contaminación.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	12.68	14.53
Nafténicos mono	7.14	10.14
Nafténicos	6.98	9.70
Bencénicos	7.97	10.35

Tabla 5.13. Concentración de especies en mg L^{-1} para 3 % de contaminación.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	20.03	34.54
Nafténicos monosustituidos	19.22	26.50
Nafténicos	20.99	28.24
Bencénicos	23.74	31.39

Tabla 5.14. Concentración de especies en mg L⁻¹ para 5 % de contaminación.

Fracciones	Cátodo	Ánodo
Porfirinas	6.14	23.50
Nafténicos mono	35.81	19.58
Nafténicos	38.08	19.56
Bencénicos	40.87	19.86

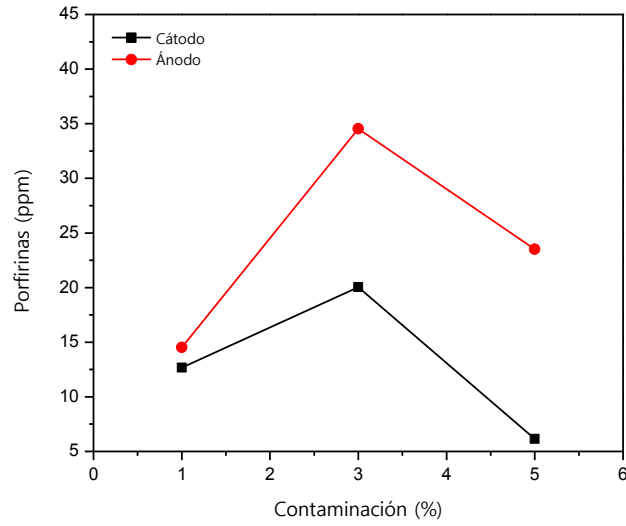


Figura 5.12. Concentración de las porfirinas en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.

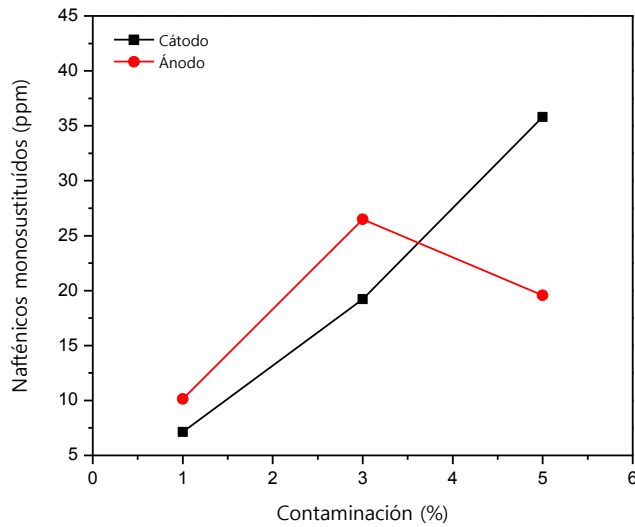


Figura 5.13. Concentración de los nafténicos monosustituídos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.

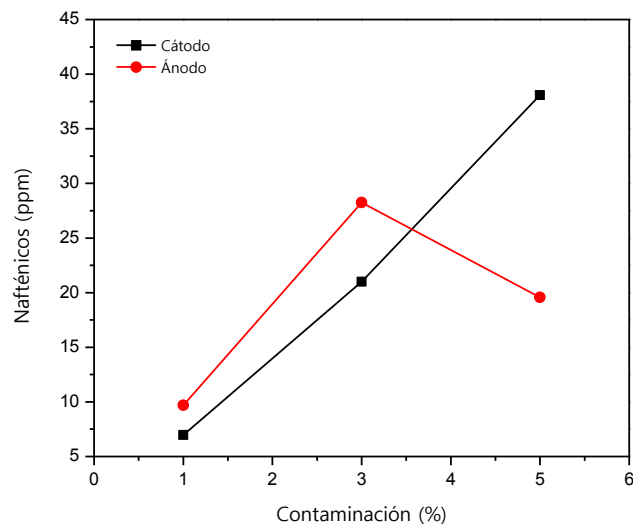


Figura 5.14. Concentración de los nafténicos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.

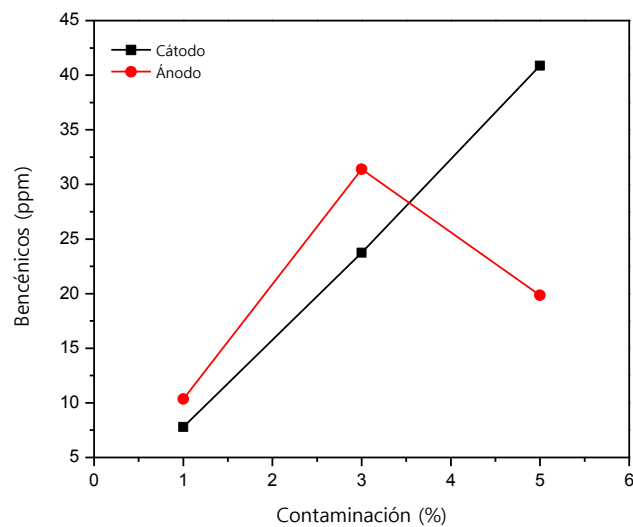


Figura 5.15. Concentración de los bencénicos en las zonas catódica y anódica para los tres niveles de contaminación del sustrato.

Se observa que todas las especies migraron hacia las regiones catódica y anódica debido a la difusión del hidrocarburo en el sustrato. La concentración de las especies en las muestras

aumenta conforme aumenta el nivel de contaminación inicial del sustrato, es decir, para 3 % de contaminación se observan resultados mayores que para 1 % de contaminación.

Para una concentración inicial de 5 % del sustrato se observa que la concentración de las cuatro especies disminuye en la zona anódica; un comportamiento similar se observa también en la zona catódica para las porfirinas. Los nafténicos monosustituídos, nafténicos y bencénicos aumentan su concentración en la región catódica.

El mecanismo de acción de este experimento es algo complejo debido a la naturaleza de los componentes empleados y los diversos mecanismos que intervienen. A continuación, se describen los posibles fenómenos que toman parte durante el proceso electroquímico.

En la primera etapa del proceso el surfactante disminuye la tensión interfacial del hidrocarburo y ocurre la formación de micelas hidrocarburo-surfactante las cuales al estar en medio acuoso se dispersan por todo el sustrato, causando la migración de las especies por toda la celda.

En la segunda etapa del proceso, cuando se aplica la diferencia de potencial de corriente directa, se presenta otro proceso de migración originado por el carácter iónico de las especies y las micelas; lo cual provoca que sean atraídas hacia los electrodos. Las especies que presentan carácter negativo como las resinas y porfirinas migran hacia el ánodo; las especies no polares como los derivados bencénicos, son atraídas hacia el ánodo principalmente por efecto del surfactante aniónico, el cual propicia la migración de las especies hacia el ánodo. En los derivados bencénicos, debido a su carácter polarizable por la presencia de oxígeno, azufre o nitrógeno en sus moléculas, se presenta un fenómeno diferente: la migración de las especies hacia ambos electrodos; hacia el ánodo por acción del surfactante y hacia el cátodo por su carácter negativo.

La tercera etapa comprende el nivel de contaminación inicial del sustrato. Para los niveles de 1 y 3 % de contaminación el sistema se comporta de acuerdo con lo descrito anteriormente. Cuando el nivel aumenta a 5 % de contaminación se presenta otro fenómeno, la saturación de la zona anódica. Cuando esta zona se satura con las especies que son atraídas hacia el ánodo se forma una barrera de carácter negativo, lo cual origina que las especies positivas

migren ahora hacia la zona catódica. Esto se puede apreciar por la disminución de los valores en la zona anódica y el aumento de éstos en la zona catódica.

6. Conclusiones.

Los resultados obtenidos confirman que sí es posible aplicar un método electroquímico para remediar suelos gruesos contaminados con hidrocarburos. Este método genera la migración de las diferentes especies de hidrocarburos hacia los electrodos.

El empleo de un electrolito y un surfactante mejoran el proceso; el primero aumenta la conductividad del medio al proporcionar electrones libres y facilitar el flujo de la corriente eléctrica y el segundo facilita la migración hacia los electrodos al disminuir la tensión interfacial de las especies. Los resultados demuestran que el aumento en la concentración del surfactante no es proporcional al grado de movilidad de las especies más pesadas debido a una saturación del sistema.

La migración sucede hacia ambos electrodos debido a factores como la difusión, la naturaleza de las especies, la acción de los surfactantes y los diferentes fenómenos que suceden entre todos los elementos del sistema.

Para los tres niveles de contaminación se cumple la hipótesis propuesta: el hidrocarburo migra hacia los electrodos. Para porcentajes bajos de contaminación, del orden de 1 y 3 %, se presenta la movilidad de las especies hacia el ánodo. A diferencia del nivel 5 %, se presentan otros fenómenos que provocan la migración entre los electrodos, es decir, la zona anódica se satura y las especies migran ahora hacia el cátodo.

Se recomienda profundizar en el estudio de los mecanismos que afectan la migración de hidrocarburo para porcentajes medios y altos de contaminación de suelos, así como el uso de surfactantes catiónicos.

REFERENCIAS.

- [1] P. K. Jain, V. K. Gupta, R. K. Gaur, M. Lowry, D. P. Jaroli and U. K. Chauhan, "Bioremediation of Petroleum oil Contaminated Soil and Water", *Research Journal of Environmental Toxicology*, no. 5, pp. 1-26, 2011.
- [2] G. Hu, J. Li, and G. Zeng, "Recent Development in the Treatment of Oily Sludge from Petroleum Industry: A review", vol. 261, Elsevier B. V., 2013.
- [3] M. D. Fernández-Rodríguez, M. C. García-Gómez, N. Alonso Blazquez and J. V. Tarazona, "Soil pollution remediation", National Institute for Agriculture and Food Research and Technology, Madrid, Spain, *Encyclopedia of Toxicology*, Ed. Elsevier, pp. 344-355, 2014.
- [4] Y. B. Acar and A. N. Ishawabkeh, "Principles of Electrokinetic Remediation", *Environmental Science & Technology*, 27(13), pp. 2638-2647, 1993.
- [5] T. L. Brown, H. E. LeMay, and B. E. Bursten, "Química la Ciencia Central", 5ª edición, Ed. Prentice Hall, 2004.
- [6] J. Virkutyte and M. Sillanpaa, "Electrokinetic Soil Remediation – Critical Overview", *The Science of the total Environment*, 289(2002), pp. 97-121, 2002.
- [7] 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," *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 23, no. 3, pp. 129–138, 2007.
- [8] M. Pazos, E. Rosales, T. Alcántara, J. Gómez, and M. A. Sanromán, "Decontamination of Soils containing PAHs by Electroremediation: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 1–11, 2010.
- [9] H. I. Gomes, C. Dias-Ferreira, and A. B. Ribeiro, "Chemosphere Electrokinetic Remediation of Organochlorines in Soil: Enhancement Techniques and Integration with other remediation Technologies," *Chemosphere*, vol. 87, no. 10, pp. 1077–1090, 2012.

- [10] A. T. Lima, P. C. Rodrigues, and J. P. G. Loch, "Geoderma Analysis of metal Ions Migration to determine Electro-osmotic Flow for the in-situ Cleanup of a Tar-contaminated Site," *Geoderma*, vol. 173–174, pp. 119–127, 2012.
- [11] M. Pérez-Corona, E. D. Beltrán, S. Castro, J. L. Corona, J. Cárdenas, and E. Bustos, "Electroremediation of Hydrocarbon-contaminated Vertisol type Soil employing different Electrode Configurations," *Sustainable Environment Research*, vol. 23, no. 4, pp. 285–288, 2013.
- [12] B. Ochoa, L. Ramos, A. Garibay, M. Pérez-Corona, M. C. Cuevas, and J. Cárdenas, "Electrokinetic Treatment of polluted Soil at pilot Level coupled to an advanced Oxidation Process of its Wastewater," *Phys. Chem. Earth*, vol. 91, pp. 68–76, 2016.
- [13] A. Rosell-Melé, N. Moraleda-Cibrián, M. Cartró-Sabaté, F. Colomer-Ventura, P. Mayor, and M. Orta-Martínez, "Oil Pollution in Soils and Sediments from the Northern Peruvian Amazon," *Sci. Total Environ.*, vol. 610–611, pp. 1010–1019, 2018.
- [14] I. Al Zubaidi and A. Al Tamimi, "Soil remediation from Waste lubricating Oil", *Environ. Technol. Innov.*, vol. 9, pp. 151–159, 2018.
- [15] G. F. Obando. "Estudio electroquímico del proceso de remoción de hidrocarburos en sustratos", *Tecnológico Nacional de México, Cd. Madero, México*, 2018.
- [16] Contaminación ambiental.net, "Contaminación del suelo", Recuperado de: <https://contaminacionambiental.net/contaminacion-del-suelo>, 2018.
- [17] SEMARNAT, "Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos, Estudio, Muestreo y Análisis", *Diario Oficial de la Federación*, p. 85, 2002.
- [18] SEMARNAT, "Informe de la Situación del Medio Ambiente en México 2015" (Report on the State of the Environment in Mexico 2015), p. 470, 2016.
- [19] Apuntes de Ingeniería civil, "Suelos de Grano grueso", Recuperado de: <http://apuntesingenierocivil.blogspot.com/2010/10/suelos-de-grano-grueso.html>, 2018.

- [20] C. Pereira, C. Maycotte, B. Restrepo, F. Mauro, A. Montes, and M. J. Esther, “Edafología 1,” Libro, p. 170, 2011.
- [21] L. C. Fernández Linares, N. G. Rojas, T. G. Roldán, and M. E. Ramírez, “Manual de Técnicas de Análisis de Suelos aplicadas a la Remediación de Sitios contaminados”, Instituto Mexicano del Petróleo, 2006.
- [22] N. Ciancaglini, “R- 001- Guía para la Determinación de Textura de Suelos por Método organoléptico”, Prosap, vol. 3, pp. 1–10, 2000.
- [23] J. L. G. G. González-cervantes and E. Chávez-Ramírez, “Porosidad del Suelo en tres Superficies típicas de la Cuenca alta del Río Nazas,” Tecnologías y Ciencias del Agua, vol. III, no. 1, pp. 21–32, 2012.
- [24] Un Universo invisible bajo nuestros Pies, “Los suelos y la vida, Tipos de suelos salinos”, Recuperado de: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2008/01/04/81822>, 2018.
- [25] SENER. “Glosario de Términos petroleros”, Subsecretaría de Hidrocarburos, Dirección General de Exploración y Extracción de Hidrocarburos, p. 5, 2015.
- [26] Curso de Química III, “Hidrocarburos”, Universidad Autónoma de México, Recuperado de: <http://www.objetos.unam.mx/quimica/hidrocarburos/index.html>, 2018.
- [27] ATSDR, “Resumen de Salud Pública: Hidrocarburos totales de Petróleo,” Agency Toxic Subst. Dis. Regist. U.S. Dep. Heal. Hum. Serv., p. 6, 1999.
- [28] Museo virtual, Aplicaciones geológicas, Servicio Geológico Mexicano, Características del Petróleo, Recuperado de: https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html, 2018.
- [29] M. Viñas and A. Solanas, “Biorremediación de Suelos Contaminados por Hidrocarburos: Caracterización Microbiológica, Química y eco Toxicológica”, Universidad de Barcelona, p. 352, 2005.
- [30] NOM-018-STPS-2000, “Hoja de Datos de Seguridad. Crudo Maya”, PEMEX, 2009.

- [31] 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”, Diario Oficial de la Federación, 10-09-2013, p. 16, 2013.
- [32] SEMARNAT, “Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos, Estudio, Muestreo y Análisis.,” Diario Oficial de la Federación, p. 85, 2002.
- [33] B. Vázquez Bravo, “Variación en las Propiedades Físicas e Hidráulicas de un Suelo restaurado a través de un Proceso de Lavado con Surfactantes”, Ingeniería Civil, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, Recuperado de: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/vazquez_b_b/, 2019.
- [34] M. E. Maroto and J. M. Rogel, “Aplicación de Sistemas de Biorremediación de Suelos y Aguas Contaminadas por Hidrocarburos,” Protección Ambiental, Suelos, pp. 297–305, 2004.
- [35] T. V. Sepúlveda and J. V. Trejo, “Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados”, Instituto Nacional de Ecología, INE-SEMARNAT, 2002.
- [36] V. Pomés, A. Fernández, and D. Houi, “Characteristic Time Determination for Transport Phenomena during the Electrokinetic Treatment of a Porous Medium”, Chem. Eng. J., vol. 87, no. 2, pp. 251–260, 2002.
- [37] I. Morales, “Electroforesis”, Recuperado de: http://www.academia.edu/28173799/ELECTROFOR%C3%89SIS_III%C3%A1n_Morales_Becerril, 2018.
- [38] A. T. Yeung, “Contaminant Extractability by Electrokinetics,” Environ. Eng. Sci., vol. 23, no. 1, pp. 202–224, 2006.
- [39] C. Dorronsoro, “Descontaminación de Suelos”, Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, Recuperado de: <http://edafologia.ugr.es/desconta/quimicas3.pdf>, 2018.

- [40] B. Journal, R. G. Santos, W. Loh, A. C. Bannwart, and O. V Trevisan, “An Overview of heavy Oil Properties and its Recovery and Transportation Methods”, vol. 31, no. 3, pp. 571–590, 2014.
- [41] P. Mejías Arias, R. Martínez Herrerros, “Óptica geométrica”, Editorial Síntesis, p. 85, 1999.
- [42] T. Fan, J. Wang, and J. S. Buckley, “Evaluating Crude Oils by SARA Analysis,” in Proceedings of the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, SPE 75228, Tulsa, Okla, USA, 2002.
- [43] J. G. Speight, “The Chemistry and Technology of Petroleum”, Marcel Dekker, Inc., 1991.
- [44] D. L. Potter and K. E. Simmons, “Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media”, vol. 1, 1998.
- [45] R. C. Pimentel and E. S. Martín-Martínez, “Dispersión de Luz Dinámica en la Determinación de Tamaño de Nanopartículas Poliméricas,” Lat. Am. J. Phys. Educ., vol. 8, pp. 1–5, 2014.
- [46] J. C. Melgarejo, J. A. Proenza, S. Galí, and X. Llovet, “Técnicas de Caracterización Mineral y su Aplicación en Exploración y Explotación Minera,” pp. 1–23, 2010.
- [47] Universidad de Alicante, España, “Servicios técnicos de Investigación”, Recuperado de: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>, 2018.
- [48] J. L. Salager, “Cuaderno FIRP S350A: Usos de los Surfactantes en la Industria Petrolera,” Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, p. 17, 1991.
- [49] J. L. Salager, “Recuperación Mejorada de petróleo” Laboratorio de formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2005.

- [50] ASTM 2488 – 09a, Standard Practice for Description and Identification of Soils (Visual-Manual Procedure), 2009.
- [51] A. Cuadros-Moreno, R. CasañasPimentel, E. San Matín-Martínez y J. Yañes Fernandez, “Dispersión de Luz Dinámica en la Determinación de Tamaño de Nanopartículas Poliméricas”, *Latin American Journal of Physics Education*, Vol. 8, No. 4, Dec. 2014.
- [52] J. L. Pérez Rodríguez y F. Martín Martínez, “Estudio por Espectrografía de Infrarrojo de las Arcillas de algunos Suelos de Andalucía Occidental”, Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10261/52000>, 2019.
- [53] A. K. George and R. N. Singh, “Correlation of Refractive Index and Density of Crude Oil and Liquid Hydrocarbon,” *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*, vol. 3, no. 5, pp. 420–422, 2015.
- [54] ASTM D 3279 – 97, Standard Test Method for n-heptane Insolubles, 2001.
- [55] ASTM 4124 – 97, Standard Test Method for Separation of Asphalt into four Fractions, 1997.
- [56] I. Abdulkadir, S. Uba, A. Salihu and M. N. Almustapha, “A Rapid Mehtod of crude Oil Analysis using FTIR Spectroscopy”, *Nigerian Journal of Basic and Applied Science*, vol. 24, no. 1, pp. 47-55, 2016.
- [57] E. Banda, G. N. Violeta, and U. Paramo-Garcia, “Characterization of Crude Oils and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy, Dynamic Light Scattering and Microscopy”, *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*, Research Gate, Ed. InTech, February, pp. 117-135, 2018.
- [58] J. O. Bockris, B. E. Conway, R. E. White, “Modern Aspects of Electrochemistry”, Vol 21, Ed. Springer, 1990.
- [59] Instituto Mexicano del Petróleo, “Manual de Técnicas de Análisis de Suelos Aplicadas a la Remediación de Sitios Contaminados”, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. 2006.

- [60] R. F. Probstein, R. E. Hicks, "Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields", *Science*, Vol. 260, pp 498-503, 1993.
- [61] M. Pons-Jiménez, A. Guerrero-Peña, J. Zavala-Cruz, A. Alarcón, "Extracción de Hidrocarburos y Compuestos Derivados del Petróleo en Suelos con Características Físicas y Químicas Diferentes", *Universidad y Ciencia*, Vol. 27, No. 1, Villahermosa, 2011.
- [62] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Principios de Análisis Instrumental", Sexta edición, Ed. Cengage Learning, 2008.
- [63] W. Mendenhall, R. J. Beaver, B. M. Beaver, "Introducción a la Probabilidad y Estadística", 13a. Edición, Ed. Cengage Learning, 2010.
- [64] J. L. Salager, "Granulometría teórica", 2a. Edición, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, 2007.
- [65] M. J. Bentabol, "Transformaciones Hidrotermales de la Caolinita", Universidad de Málaga, España, 2003.
- [66] P. N. Benjumea, G. Cháves, C. M. Vargas, "Efecto de la Temperatura sobre la Densidad del Biodiesel de Aceite de Palma y sus Mezclas con Aceite Convencional", *Energética*, No. 36, pp. 41-49, 2006.
- [67] J. W. Binger, "Chemistry of Asphaltenes", American Chemical Society, pp. 17-27, Washington DC, 1984.
- [68] J. D. McLean, P. K. Kilpatrick, "Effects of Asphaltene Aggregation in Model heptane-toluene Mixtures on Stability of Water-in-oil Emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 196, no. 1, pp. 23-24, 1997.
- [69] P. Kilpatrick, M. Spiecker, "Asphaltene Emulsions", Cap, 30, *Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology*, Marcel Dekker Inc. New York, 2001.
- [70] E. Banda, S. I. Padrón, N. V. Gallardo, U. Páramo, N. P. Díaz, J. A. Melo, "Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction

using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering”, Journal of Engineering Technology, American Society for Engineering Education, vol. 6, no. 1, pp. 49-58, 2017.

[71] T. Yokota, F. Scriven, D. S. Montgomery, O. P. Strausz, “Absorption and Emission Spectra of Athabasca Asphaltene in the Visible and Near Ultraviolet Regions”, Fuel, vol. 65, no. 8, pp. 1142-1149,1982.