



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



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

**TESIS**

**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE  
HIDROCARBUROS EN SUSTRATOS”**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta  
**Ing. Guillermo Francisco Obando Méndez**

Director de tesis  
**Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**

Co-director de tesis  
**Dr. José Ysmael Verde Gómez**

Altamira, Tamaulipas

Junio 2018

Cd. Madero, Tams., a 17 de Abril de 2018

**OFICIO No.:** U1.076/18  
**ÁREA:** DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

**C. ING. GUILLERMO FRANCISCO OBANDO MÉNDEZ**  
**No. DE CONTROL G06070230**  
**P R E S E N T E**

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

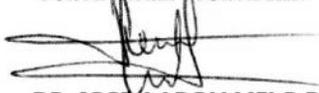
**"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUSTRATOS "**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

|                       |      |                              |
|-----------------------|------|------------------------------|
| PRESIDENTE :          | DRA. | NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS |
| SECRETARIO:           | DR.  | JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ      |
| VOCAL:                | DR.  | ULISES PÁRAMO GARCÍA         |
| SUPLENTE:             | DR.  | RICARDO GARCÍA ALAMILLA      |
| DIRECTORA DE TESIS :  | DRA. | NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS |
| CO-DIRECTOR DE TESIS: | DR.  | JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ      |

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 POR MI BIEN"®**



**DR. JOSÉ AARON MELO BANDA**  
**ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo  
Minuta

JAMB\*NYER'méda\*



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Lós Mangos  
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,  
[www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)

## **Agradecimientos**

Agradezco al proyecto CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS No. 177007 “Recuperación de aceite matricial y mejoramiento de densidad (API) de crudos pesados y extrapesados, mediante procesamiento in-situ” por el apoyo realizado y a CONACYT por la beca No. 584142 otorgada para el desarrollo de mis estudios de maestría.

## Índice general

|   | pág. |
|---|------|
| Índice de figuras.  | vi   |
| Índice de tablas.   | vii  |
| Resumen.  | ix   |
| Abstract.   | x    |
| Introducción.   | xi   |
| Planteamiento del problema.   | xv   |
| Justificación.  | xvi  |
| Objetivos de la investigación.  | xvii |
| Capítulo 1. Antecedentes.   | 18   |
| 1.1 Marco teórico.  | 22   |
| 1.1.1.Petróleo.   | 24   |
| 1.1.1.1 Composición del petróleo.   | 24   |
| 1.1.1.2 Clasificación de petróleo.  | 24   |
| 1.1.1.3 Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP's).                            | 27   |
| 1.1.2 Suelo.  | 28   |
| 1.1.2.1 Arcillas.   | 29   |
| 1.1.2.2 Definición.   | 29   |
| 1.1.2.3 Estructura de los minerales de arcilla.                                   | 31   |
| 1.1.2.4 Bentonita sódica.   | 32   |
| 1.1.2.5 Clasificación de la bentonita.  | 33   |
| 1.1.2.6 Problemas identificados en materia de remediación de sitios contaminados. | 34   |
| 1.1.2.7 Normatividad ambiental mexicana.  | 37   |
| 1.1.2.7.1 Límites máximos permisibles.  | 38   |
| 1.1.3. Tecnologías de remediación de suelos.                                      | 41   |
| 1.1.3.1 Lugar de realización del proceso de remediación.                          | 41   |
| 1.1.3.2 Tipo de tratamiento.  | 42   |
| 1.1.3.3 Técnicas de remediación fisicoquímicas.                                   | 43   |
| 1.1.3.4 Métodos de remediación más utilizados en México.                          | 44   |
| 1.1.4 Electrorremediación.  | 45   |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| 1.1.4.1    | Fundamento del proceso de remediación electrocinética de suelos.                        | 45 |
| 1.1.4.1.1  | Proceso de electroósmosis en el tratamiento de suelos.                                  | 46 |
| 1.1.4.1.2. | Proceso de electromigración en el tratamiento de suelos.                                | 47 |
| 1.1.4.1.3  | Proceso de electroforesis en el tratamiento de suelos                                   | 47 |
| 1.1.4.1.4  | Proceso de electrolisis en el tratamiento de suelos.                                    | 48 |
| 1.1.4.1.5. | Calentamiento electroquímico en el tratamiento de suelos.                               | 50 |
| 1.1.4.1.6. | Tecnología del proceso de remediación electrocinética de suelos                         | 51 |
| 1.1.4.2.   | Electrodos: Materiales y su configuración.  | 52 |
|            | Referencias bibliográficas.   | 55 |
|            | Capítulo 2 Desarrollo experimental .  | 61 |
| 2.1.       | Parámetros de diseño y materiales.  | 62 |
| 2.1.1      | Parámetros de funcionalidad de una celda electrocinética.                               | 62 |
| 2.1.2      | Materiales para construcción de la celda.   | 63 |
| 2.1.3      | Materiales de electrodos.   | 64 |
| 2.1.4      | Reactivos, materiales y equipos.  | 65 |
| 2.2        | Metodología para el proceso electrocinético.  | 68 |
| 2.2.1      | Humedad.  | 68 |
| 2.2.2      | pH.   | 69 |
| 2.2.3      | Tiempo.   | 69 |
| 2.2.4.     | Sistema general de electrorremediación.   | 69 |
| 2.2.5.     | Preparación del sustrato de estudio.  | 70 |
| 2.2.6.     | Monitoreo y consideraciones en el estudio de las variables del proceso electrocinético. | 74 |
| 2.2.7.     | Extracción y determinación de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de suelo.   | 75 |
| 2.2.8.     | Espectroscopia UV-Vis.  | 78 |
| 2.2.9.     | Espectrometría de infrarrojo (FTIR).  | 78 |
|            | Referencias bibliográficas.   | 79 |
|            | Capítulo 3 Resultados.  | 81 |
| 3.1        | Resultados y evaluación del proceso electrocinético.                                    | 82 |
| 3.1.1      | Diseño de la celda.   | 82 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.1.2 Resultados de pruebas experimentales de migración y electromigración de compuestos orgánicos en el sustrato de estudio. | 83  |
| 3.2 Evaluación de la migración de HTP'S en el proceso electrocinético.  | 90  |
| 3.2.1 Monitoreo del proceso electrocinético.  | 90  |
| 3.2.2 Extracción de hidrocarburos.  | 93  |
| 3.2.3 Análisis de los hidrocarburos en el sustrato de estudio por espectroscopia FT-IR.                                       | 95  |
| Referencias bibliográficas.   | 99  |
| Conclusiones.   | 102 |
| Anexo 1. Software Surfer 8.   | 103 |
| Anexo 2. UV-Vis.  | 108 |
| Anexo 3. FT-IR.   | 114 |

### **Índice de figuras.**

| Figura  | Pág. |
|---|------|
| 1.1 Clasificación de las fracciones de petróleo.  | 26   |
| 1.2. Territorio nacional por grupo de suelos.   | 28   |
| 1.3 Estructura básica de una arcilla.   | 32   |
| 1.4 Bentonita sódica.   | 32   |
| 1.5 Fundamentos del proceso de electroósmosis en suelos.  | 46   |
| 1.6 Fundamentos del proceso de electromigración en suelos.  | 47   |
| 1.7 Fundamentos del proceso de electrolisis en remediación electrocinética de suelos.   | 50   |
| 1.8. (a) Tipos y geometría de electrodos. (b) disposición de electrodos en procesos de remediación electrocinética de suelos. | 54   |
| 2.1 Celda electrorremediación de dos electrodos.  | 63   |
| 2.2 Carbón vítreo reticulado.   | 64   |
| 2.3 Electrodo de acero.   | 64   |
| 2.4. Sistema de electrocinético de dos electrodos.  | 69   |
| 2.5. Evaluación del trazado azul de bromofenol en la celda electrocinética.   | 71   |
| 2.6. Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.  | 72   |
| 2.7. Sistema de coordenadas puntuales para la medición de las variables.  | 73   |

|   |    |
|---|----|
| 2.8. Vista posterior de la celda de acrílico.   | 74 |
| 2.9 Metodología para la extracción de HTP's con equipo soxhlet  | 75 |
| 2.10 Equipo soxhlet   | 77 |
| 3.1. Características del dispositivo de celda.  | 83 |
| 3.2. Dispositivo de celda en el proyecto.   | 84 |
| 3.3. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol sin aplicación de corriente eléctrica.                            | 86 |
| 3.4. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol con aplicación de corriente eléctrica.                            | 89 |
| 3.5. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol con aplicación de corriente eléctrica en un periodo de dos horas. | 90 |
| 3.6. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 1.  | 95 |
| 3.7. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 2.  | 95 |
| 3.8. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 3.  | 96 |
| 3.9. Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.1.  | 97 |
| 3.10. Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.1.  | 97 |
| 3.11. Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.2.   | 97 |
| 3.12. Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.2.  | 97 |
| 3.13. Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.3.   | 98 |
| 3.14. Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.3.  | 98 |

### **Índice de tablas.**

| Tabla  | Pág. |
|--|------|
| 1.1 Parafinas principales del crudo.   | 23   |
| 1.2 Isómeros posibles para cierta longitud de cadena.                          | 24   |
| 1.3 Miembros típicos de los naftenos.  | 24   |
| 1.4 Miembros más simples de la familia de los aromáticos.                      | 24   |
| 1.5 Composición elemental del petróleo.  | 25   |
| 1.6 Clasificación del petróleo crudo.  | 26   |
| 1.7 Hidrocarburos que deberán analizarse en función del producto contaminante. | 40   |
| 1.8 Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo.     | 40   |
| 1.9 Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo.       | 41   |

|   |    |
|---|----|
| 1.10 Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación in situ y ex situ.                                | 43 |
| 1.11 Ventajas y desventajas de las técnicas de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento. | 44 |
| 2.1. Especificaciones de la bentonita sódica comercial.   | 66 |
| 2.2 Reactivos empleados en el proyecto.   | 67 |
| 2.3 Equipos empleados en el proyecto.   | 67 |
| 3.1 Condiciones iniciales del uso del trazador en la celda.   | 84 |
| 3.2 Condiciones finales del uso del trazador en la celda.   | 84 |
| 3.3 Lecturas máximas de absorbancia del trazador en el pozo catódico.   | 85 |
| 3.4 Condiciones iniciales del uso del trazador en la celda con aplicación de corriente eléctrica.               | 86 |
| 3.5 Condiciones finales del uso del trazador en la celda con aplicación de corriente eléctrica.                 | 87 |
| 3.6 Lecturas máximas de absorbancia del trazador en el pozo catódico con aplicación de corriente eléctrica.     | 87 |
| 3.7 Perfil de monitoreo de pH en condiciones iniciales.   | 90 |
| 3.8 Perfil de monitoreo de pH después de 3h.  | 90 |
| 3.9 Perfil de monitoreo de pH después de 6h.  | 91 |
| 3.10 Perfil de monitoreo de pH globales.  | 92 |
| 3.11 Perfil de monitoreo de voltaje globales.   | 92 |
| 3.12 HTP's extraídos por soxhlet (mg/kg suelo seco).  | 93 |

## Resumen

En el presente trabajo, se implementó el uso de una celda electroquímica que permitió estudiar, caracterizar y evaluar la electrorremediación de un sustrato de estudio de baja permeabilidad del tipo arcilloso en presencia de hidrocarburos. De tal manera que se facilitara el estudiar la influencia del campo eléctrico sobre el desplazamiento de las especies contaminantes a través del sustrato.

Inicialmente se establecieron los criterios y parámetros de diseño para la construcción de la celda, características que fueron tomadas de estudios previos efectuados en este campo. Debido a la complejidad que representa el trabajar con una muestra real de suelo durante el proceso de electrorremediación, se utilizó un sustrato arcilloso comercial (bentonita sódica) para que así, se permitiera abordar de una manera simple el estudio de la interacción fisicoquímica entre el contaminante y la matriz sólida; así como, estudiar la influencia del campo eléctrico sobre este sistema.

Se desarrollaron experimentos a nivel laboratorio que abordaron la problemática de las variables que influyen en el proceso de electrorremediación, con la finalidad de evaluar la eficiencia de la celda y los alcances de la técnica de electrorremediación.

Por otro lado, se propuso una metodología para la identificación y análisis de las fracciones de compuestos orgánicos colectados en el pozo anódico y catódico respectivamente, por lo que se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis para llevar a cabo los planteamientos establecidos y emplear la metodología para identificar la migración de compuestos orgánicos vía electroquímica empleando el trazador azul de bromofenol.

Se utilizó un análisis por FT-IR para distinguir de una manera general que existiera una fracción importante de hidrocarburos adsorbidos en la matriz del sustrato y corroborar que es posible removerla hacia la parte catódica mediante flujo electroosmótico.

El trabajo presentado y la celda implementada en esta tesis representan un estudio del tipo experimental, que facilitara el análisis y estudio de la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

## Abstract

In the present work, the use of an electrochemical cell was implemented to study, characterize and evaluate the electroremediation of a low permeability study substrate of the clayey type in the presence of hydrocarbons. In such a way that it would be easier to study the influence of the electric field on the displacement of contaminating species through the substrate.

Initially, the criteria and design parameters for the construction of the cell were established, characteristics that were taken from previous studies carried out in this field.

Due to the complexity of working with a real sample of soil during the process of electroremediation, a commercial clay substrate (sodium bentonite) was used so that the study of the physicochemical interaction between the pollutant was allowed to be addressed in a simple way. and the solid matrix; as well as studying the influence of the electric field on this system.

Experiments were developed at the laboratory level that addressed the problem of the variables that influence the process of electroremediation, with the purpose of evaluating the efficiency of the cell and the scope of the electroremediation technique.

On the other hand, a methodology was proposed for the identification and analysis of the fractions of organic compounds collected in the anodic and cathodic well respectively, for which a UV-Vis spectrophotometer was used to carry out the established approaches and use the methodology for identify the migration of organic compounds via electrochemistry using the blue bromophenol tracer.

An analysis by FT-IR was used to distinguish in a general way that an important fraction of hydrocarbons adsorbed in the matrix of the substrate existed and corroborate that it is possible to remove it towards the cathodic part by electroosmotic flow.

The presented work and the cell implemented in this thesis represent a study of the experimental type, which will facilitate the analysis and study of the electroremediation of soils contaminated with hydrocarbons.

## Introducción

Actualmente, el petróleo es la fuente de energía predominante en el mundo y es una materia prima fundamental para elaborar una gran cantidad de productos de uso cotidiano. La industria del petróleo en México es una de las más desarrolladas en el mundo en lo que respecta a la gama de actividades que se desenvuelven en el territorio nacional, de las cuales van desde la prospección, exploración, extracción e industrialización de los hidrocarburos, hasta la distribución nacional y exportaciones de crudos y derivados del petróleo.

En el país, la elaboración de productos derivados del petróleo está lo suficientemente desarrollada en la actualidad, tanto en volumen como en la gama de productos que genera, para abastecer el mercado nacional en su totalidad. Sin embargo, sigue en expansión previendo el crecimiento del consumo interno en algunos productos.

El desarrollo industrial ha generado grandes volúmenes de suelos contaminados, si se considera que antes de que hubiera legislación en este tema, todas las industrias vertían sus residuos peligrosos en el drenaje o directamente en el suelo. Seguramente en todas las zonas industriales hay gran variedad de contaminantes que van desde hidrocarburos, metales pesados, solventes y en general, sustancias altamente tóxicas usadas por la industria.

Los suelos contaminados implican un gran riesgo a la salud, debido a que en algunos lugares los contaminantes han llegado a los mantos acuíferos que abastecen a las comunidades. El saneamiento de suelos contaminados es una tarea que requiere mucho tiempo y dinero, quizá por ello sigue habiendo gran cantidad de sitios contaminados, además es necesario un equipo multidisciplinario para poder atacar este problema de raíz.

[1]

La contaminación de suelos por hidrocarburos es uno de los problemas ambientales de mayor preocupación en México y en el mundo, ya que los accidentes debidos al mal estado de las instalaciones, han afectado grandes extensiones de suelo, principalmente de uso agrícola. [2]

Mejorar la calidad ambiental de los suelos es importante para la comunidad, ya que, al desarrollarse en un ambiente más sano, tendrá menos riesgos a la salud, inherentes principalmente por la contaminación de acuíferos, adicional a que el suelo conservará sus propiedades de fertilidad para ser productivo.

En México existen extensas áreas contaminadas con hidrocarburo debido principalmente a derrames, así como a las actividades propias de la industria petrolera. Este tipo de compuestos, se acumulan en suelos, siendo responsables de su deterioro. <sup>[3]</sup>

Este problema radica en que hasta hace algunos años no existía conciencia del grado de contaminación del suelo y además de la dificultad y el costo que representa la remediación de estos. <sup>[4]</sup>

Por estas razones, es necesario estudiar las características particulares del suelo para determinar su grado de contaminación y, consecuentemente, aplicar alguna de las tecnologías de remediación existentes.

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 las propiedades físicas, químicas y microbiológicas 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.

Las técnicas de tratamiento de suelos contaminados se han clasificado en función de la ubicación del suelo durante el tratamiento: técnicas in situ, que se aplican directamente sobre el terreno, y/o técnicas ex situ., donde es necesaria la excavación del suelo para ser tratado en el mismo lugar. La aplicación de técnicas in situ es recomendable ya que, siempre que sea posible su implantación, presenta la ventaja de que el suelo puede ser tratado sin necesidad de llevar a cabo excavaciones ni ser transportado al lugar del tratamiento, lo que se traduce en un importante ahorro económico. Para el caso del tratamiento de aguas subterráneas y acuíferos contaminados, las técnicas están directamente relacionadas con las desarrolladas para la descontaminación de suelos debido al contacto íntimo que existe entre los dos medios. <sup>[5]</sup>

En años recientes, el interés en las técnicas de remediación que involucran fenómenos electrocinéticos en suelos ha generado nuevas expectativas, debido a las ventajas que ofrece sobre otras técnicas alternativas, las cuales estarán siendo enunciadas en el marco teórico. Dichas técnicas ven limitada su aplicación; sobre todo en suelos que presentan baja conductividad hidráulica o baja permeabilidad. La utilización de métodos convencionales de limpieza in situ como la biodegradación, el lavado o el bombeo y otras técnicas son imprácticas cuando la permeabilidad es baja, debido a la baja efectividad y/o alteraciones graves provocadas en la estructura del suelo, factores que hacen inviable su utilización. [6]

La electrorremediación es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones). Implica la aplicación de una corriente directa de baja intensidad entre un electrodo positivo y uno negativo. [7]

Como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico, se generan principalmente tres fenómenos electrocinéticos, estos son: [8]

1. La Electroósmosis. Representa el movimiento del líquido con respecto a las superficies sólidas inducido por el campo eléctrico. Esto se produce debido a que en las superficies no equilibradas de las partículas del suelo predominan las cargas negativas, y atraen al líquido hacia el cátodo, que se comporta como un gran catión.
2. La Electromigración. Es el mecanismo primario de la remediación, también llamado migración iónica, es el movimiento de especies iónicas disueltas, que están presentes en el fluido del poro, debido a la influencia de un campo eléctrico.
3. La Electroforesis. Corresponde al desplazamiento de partículas coloidales cargadas en suspensión en un líquido, tiene una importancia muy inferior a la de los dos anteriores en este proceso.

El método de electrorremediación ha demostrado su capacidad para eliminar algunos contaminantes orgánicos en trabajos de investigación efectuados en laboratorio y en campo, pero su uso principal estaba en sitios contaminados con los metales con el fin de eliminar elementos tales como cromo, cadmio, mercurio, plomo, zinc, etc. [9-10]

En varios estudios, la aplicación del proceso de electroremediación ha ayudado a lograr eficiencias cercanas a 100% de eliminación, especialmente si la contaminación es causada por un solo metal (Pb). En las aplicaciones in situ, los resultados dependieron de las variables del tipo de suelo y el tipo de contaminante. <sup>[11]</sup>

El presente estudio se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (CIP) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), ubicado dentro del Parque Industrial y Tecnológico de Altamira (TECNIA). Es importante destacar que el tipo de suelo empleado como sustrato de estudio, está clasificado como suelo tipo vertisol, esto debido a que se considera uno de los tipos de suelos predominantes en la región de Tamaulipas, los cuales están compuestos con un 30% o más de arcilla del tipo montmorillonita <sup>[12-14]</sup>. No obstante, existe literatura en la cual se reporta el uso de suelo del tipo vertisol como sistema de análisis para la remediación electrocinética de hidrocarburos <sup>[15]</sup>. Por lo tanto, se utilizó el sustrato arcilloso comercial denominado Bentonita sódica, el cual posee como principal mineral a la montmorillonita.

La primera parte de este trabajo, consistió en estudiar las variables pH, V (voltaje), A (corriente), los cuales intervendrán en dentro del proceso electroquímico. Así mismo la segunda parte, se avoca al estudio de la influencia del campo eléctrico sobre cada una de las partes involucradas en el tratamiento electroquímico (suelo, contaminante, medio acuoso). Lo que permitirá mostrar la viabilidad de desarrollar un tratamiento electrocinético de suelos de manera estandarizada.

## **Planteamiento del problema**

En México, el intenso desarrollo y crecimiento de la industria petroquímica, así como la obtención y utilización de los derivados del petróleo en diversas regiones de nuestro país, han contribuido a una severa contaminación por hidrocarburos y otro tipo de sustancias potencialmente tóxicas.

Existen suelos contaminados debido a derrames accidentales o intencionados de petróleo crudo, gasolinas, aceites, lubricantes, fugas de tanques de almacenamiento, mala disposición y acumulación de residuos generados por esta industria. En nuestro país existe escasa información sobre los tipos de hidrocarburos, así como la concentración de éstos en las áreas contaminadas.

La rehabilitación de suelos contaminados comprende un conjunto de procedimientos que, mediante la contención, extracción o destrucción de las sustancias contaminantes, permite la recuperación total o parcial de las funciones del suelo.

Existen diversas técnicas para el tratamiento de suelos contaminados, las cuales pueden agruparse en función de sus características de operación o finalidad. Así, según el objetivo del tratamiento, un grupo está formado por las tecnologías de inmovilización o contención de los contaminantes, mientras que otro comprende los diferentes tratamientos para eliminarlos, mediante su extracción (lavado, extracción de vapores, arrastre con vapor, etc.) o su transformación (incineración, vitrificación, biodegradación, etc.).

No existe una técnica que erradique completamente el problema y su eficiencia depende del binomio suelo-contaminante. El conocimiento de las características del vertido, del contaminante y del medio físico implicados permite seleccionar el procedimiento idóneo para la rehabilitación de un suelo contaminado.

## Justificación

En la actualidad existe una gran cantidad de zonas con suelos contaminados por hidrocarburos, lo que representa un problema importante de carácter ambiental. Las propiedades de un suelo contaminado con hidrocarburos presentan variaciones perjudiciales en el pH, textura, materia orgánica, etc., lo que provoca que este suelo se vuelva tóxico e improductivo.

Siendo este uno de los problemas ambientales presentes en el sur de Tamaulipas, el cual cuenta con un complejo de refinación de petróleo, centros o estaciones de almacenamiento y distribución, estaciones de separación, bombeo y compresión, plantas químicas y de tratamiento de gas, por las cuales distribuye el hidrocarburo a distintos puntos estratégicos en la región.

Uno de los procedimientos empleados para el transporte de hidrocarburos es a través de ductos, así como el transporte por pipas, las cuales implican un riesgo de derrame y/o fuga si no se les da el mantenimiento adecuado ya sea preventivo o correctivo.

El tratamiento electroquímico en suelos contaminados, es una tecnología que puede remover de una zona afectada, metales y algunos compuestos orgánicos e inorgánicos, en arcillas de baja permeabilidad y suelos sedimentados. Este procedimiento tiene la ventaja de no alterar la textura y la permeabilidad del suelo, factores limitantes en otras técnicas. Demostrando así su capacidad de remover algunos contaminantes orgánicos como tricloroetileno e hidrocarburos, ya sea en estudios de laboratorio, a nivel piloto y de campo.

[9]

## Objetivos

### *Objetivo general*

Estudiar el proceso de electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos totales del petróleo (HTP's).

### *Objetivos específicos*

- ) Diseñar un sistema experimental para el tratamiento de electroremediación.
- ) Realizar pruebas experimentales de migración y electromigración de compuestos orgánicos en el sustrato de estudio.
- ) Estudiar el proceso electroremoción de HTP's en muestras obtenidas a partir del sustrato de estudio.
- ) Cuantificar los HTP's presentes en el sistema y estudiar los cambios producidos al suelo por el tratamiento del proceso de electroremediación.
- ) Caracterizar los HTP's. como componentes del sistema experimental.

# **CAPÍTULO 1**

## *Antecedentes*

---

## 1. Antecedentes

Actualmente, la industria del petróleo se encuentra catalogada como una actividad de gran importancia económica; sin embargo, los procesos de extracción, refinación y transporte de hidrocarburos generan residuos que impactan negativamente al medio ambiente. El caso particular de los hidrocarburos que se absorben y adsorben en el suelo es un problema de contaminación que demanda una atención de la industria petrolera. Por estas razones en los últimos años se han realizado investigaciones enfocadas a la remediación de suelos con el fin de desarrollar tecnología que permita disminuir las áreas afectadas.

Aunque la tecnología de remediación electrocinética es muy novedosa, <sup>[N]</sup> históricamente se tienen registros de las primeras observaciones de estos fenómenos electrocinéticos los cuales se realizaron durante el comienzo del siglo XIX y se atribuyen a Reuss (1808) y a Napier (1846). Éstas consistieron en la aplicación de una corriente eléctrica continua a una mezcla de agua y arcillas en el primer caso, y a la diferenciación entre el proceso de electroósmosis y el de electrolisis en el segundo. Sin embargo, las primeras teorías llegaron de la mano de Helmholtz (1879), Pellat (1904) y Smoluchowski (1921), que describieron el origen del flujo electrosmótico <sup>[16- 17]</sup> y modelaron el comportamiento de la velocidad de un fluido afectado por este proceso. El desarrollo de aplicaciones comenzó en la década de los 60 de la mano de investigadores soviéticos que emplearon técnicas de electromigración para la prospección de metales en el suelo. El empleo de las técnicas en aplicaciones medioambientales no comenzó hasta los años 80 cuando diferentes grupos de investigadores en Europa y en los Estados Unidos de América centraron su interés en el estudio de la viabilidad del empleo de estas técnicas en la eliminación de especies químicas tóxicas presentes en el suelo en forma iónica.

Desde el punto de vista histórico de esta tecnología, se puede observar una tendencia progresiva en el estudio de los diferentes procesos electrocinéticos. De este modo los primeros procesos en ser estudiados para aplicaciones medioambientales fueron los de electromigración en el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados y arsénico. Posteriormente, se centró la investigación en la electroósmosis, para el lavado

electroquímico de suelos. Las técnicas electroforéticas y las de calentamiento por vía electroquímica de suelos (con la consiguiente liberación de los compuestos orgánicos volátiles retenidos), tan solo han sido empezadas a aplicar recientemente.

El hecho de que una única tecnología englobe diferentes procesos de descontaminación, hace del proceso de remediación electrocinética una técnica de descontaminación muy atractiva. Además, destaca por sus ventajas únicas sobre sus competidoras: <sup>[18]</sup>

- ) Flexibilidad para su uso como método de remediación ex situ o in situ.
- ) Aplicable a suelos de baja permeabilidad y heterogéneos.
- ) Aplicable a suelos saturados y no saturados.
- ) Aplicable a suelos contaminados con compuestos inorgánicos iónicos, metales pesados, radionucleídos y contaminantes orgánicos polares, así como en cualquiera de sus combinaciones.
- ) Fácil integración con las tecnologías convencionales y tratamientos posteriores de los efluentes generados.

En relación a los antecedentes de la remediación electroquímica de suelos contaminados con hidrocarburos, se ha demostrado que el proceso de remediación electrocinética tiene un gran potencial para remover compuestos orgánicos. Como consecuencia, se han realizado estudios en suelos contaminados con fenol ( $C_6H_5OH$ ) y pentaclorofenol ( $Cl_5C_6OH$ ), <sup>[19]</sup>, con hidrocarburos aromáticos policíclicos, (BTEX) Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno <sup>[20]</sup>, otros contaminantes hidrofóbicos orgánicos como el fenantreno <sup>[21-22]</sup>. Donde se menciona que el proceso más importante de desorción y transporte durante la remediación electrocinética de suelos es el flujo electroosmótico <sup>[21, 23-24]</sup>. De igual manera se han publicado artículos enfocados al tratamiento electrocinético a suelos contaminados con hidrocarburos con mezcla de hidrocarburos.

B. Murillo-Rivera y col. <sup>[25]</sup>, en 2009 reportaron datos experimentales que permitieron confirmar que los suelos contaminados con hidrocarburos pueden ser electroremediados con éxito, aún con su complejidad, al establecer las condiciones adecuadas en la humectación del suelo, solución electrolítica y un esquema de mejora adecuada.

Por otro lado, indicaron que utilizar condiciones extremadamente alcalinas ayudaron a favorecer la modificación de la superficie del suelo permitiendo la desorción de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP's), esto debido al aumento en la capacidad del intercambio de iones de superficie que se manifiesta en mayor permeabilidad del suelo bajo la acción de un campo eléctrico.

Pérez Corona, M., y col. <sup>[15, 26]</sup>, en 2013 reportaron el uso de distintas configuraciones de electrodos: a) alternados, b) cara a cara y c) circulares. Obteniendo que la configuración circular de electrodos es la que obtuvo un mejor rendimiento para la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos en suelos de tipo vertisol, lo cual se confirmó al examinar el contenido de grasa y aceite en el suelo.

Por lo tanto, esta evaluación de la mejor configuración puede ayudar a dirigir experimentos futuros, que pueden continuar explorando la validez de usar esta técnica para el tratamiento in situ de suelos contaminados.

Pérez Corona, M., y col. <sup>[27]</sup>, en 2016 reportaron porcentajes de remoción del 20% al 90%. Sin embargo, la dificultad en cuanto a la repetibilidad de resultados obstaculizó la optimización del proceso de electrorremediación, esto debido a las muestras de suelo contaminado empleadas que presentaban distintos factores geoquímicos, geofísicos y fisicoquímicos. Así mismo desarrollaron un proceso de electrorremediación tanto en escala de laboratorio, y a su vez con su aplicación en campo.

Es importante destacar que cada trabajo de investigación enfocado a la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos y/o compuestos orgánicos presentan un propio sistema único de celda electroquímica, así como un arreglo de electrodos de fabricación específica. No obstante, todos tienen como principio los fundamentos electroquímicos de los fenómenos electrocinéticos que ocurren durante la aplicación de dicha técnica de remediación de suelos.

## 1.1. Marco teórico

### 1.1.1Petróleo

El petróleo puede ser definido, como una mezcla de hidrocarburos los cuales pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, dependiendo a su única composición, a la presión y temperatura a las cuales este confinado. Las principales series de hidrocarburos son:

Parafinas (también llamados hidrocarburos saturados o alcanos, tabla 1.1) los cuales generalmente tienen la fórmula  $C_nH_{2n+2}$ . Estos compuestos son químicamente estables y tienen cadenas ramificadas o lineales. Los miembros de las cadenas ramificadas son llamados isómeros y exhiben propiedades diferentes que sus contrapartes las cadenas lineales. Todos los crudos contienen parafinas, particularmente como su constituyente más volátil (bajo punto de ebullición). Los primeros miembros de las series son: <sup>[28]</sup>

Tabla 1.1 Parafinas principales del crudo.

| Abreviación     | Fórmula                        | Nombre     | Estructura   |
|-----------------|--------------------------------|------------|--|
| C <sub>1</sub>  | CH <sub>4</sub>                | Metano     | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$  |
| C <sub>2</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | Etano      | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$   |
| C <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | Propano    | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  |
| C <sub>4</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | n-butano   | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |
| iC <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | iso-butano | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H3C} - \text{C} - \text{CH3} \\   \\ \text{CH3} \end{array}$  |

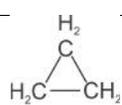
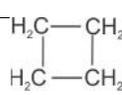
. El número de isómeros incrementa conforme aumenta la longitud de la cadena como se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Isómeros posibles para cierta longitud de cadena.

| Contenido de carbonos | Número de isómeros     |
|-----------------------|------------------------|
| C8                    | 18                     |
| C10                   | 75                     |
| C20                   | 366, 319               |
| C40                   | 62, 491, 178, 805, 831 |

1. Cicloparafinas (naftenos). Tienen la formula general  $C_nH_{2n}$ . Estos compuestos tienen una estructura anular, siendo el miembro más simple el ciclopropano. Los miembros típicos de este grupo se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Miembros típicos de los naftenos.

| Fórmula  | Nombre       | Estructura  |
|----------|--------------|---|
| $C_3H_6$ | Ciclopropano |  |
| $C_4H_8$ | Ciclobutano  |  |

2. Aromáticos (series de bencenos). Tienen la formula general  $C_nH_{2n-6}$ . Estos compuestos son químicamente activos y contienen un anillo de benceno. El miembro más simple es el benceno (Tabla 1.4).

Tabla 1.4 Miembros más simples de la familia de los aromáticos.

| Formula  | Nombre  | Estructura química  |
|----------|---------|---|
| $C_6H_6$ | Benceno |  |

### 1.1.1.1 Composición del petróleo.

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del Petróleo, está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de Carbono e Hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos organometálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua <sup>[29]</sup>. La composición aproximada de los crudos puede verse en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Composición elemental del petróleo.

| Elemento  | Composición (% peso) |
|-----------|----------------------|
| Carbono   | 84-87                |
| Hidrógeno | 11-14                |
| Azufre    | 0-5                  |
| Nitrógeno | 0-0.2                |
| Oxígeno   | 0-0.5                |

### 1.1.1.2 Clasificación de petróleo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo <sup>[29]</sup>, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa <sup>[30]</sup>. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7% <sup>[30]</sup>.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). La Tabla 1.6 muestra estas clasificaciones.

Tabla 1.6. Clasificación del petróleo crudo <sup>[31]</sup>.

| Aceite crudo | Densidad<br>( g/ cm <sup>3</sup> ) | Densidad<br>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                   |

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- ) Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- ) Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- ) Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Atendiendo a la mayor proporción del tipo de hidrocarburos que conforman la mezcla los crudos se clasifican según su base: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta. <sup>[32]</sup>

- ) Base parafínica: Las parafinas livianas dan buenos aceites para usos domésticos, pues no producen humo al quemarse, tienden a resistir el calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada. Se encuentran generalmente en Pennsylvania, West Virginia y centro de Estados Unidos.
- ) Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente. Se encuentran generalmente en Rusia, Perú, California y Golfo de México. En Cuba se encuentra en la zona de Motembo.
- ) Base asfáltica: Contienen además de carbono e hidrógeno, gran cantidad de azufre. En la destilación avanzada o más completa rinden una cantidad relativamente alta de alquitrán y asfalto. Se pueden encontrar en México, Venezuela, California y el Caribe.
- ) Base mixta: Ningún crudo es realmente netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos,

caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría. Sin embargo, ciertos crudos de Kansas, Oklahoma y Texas, tienen contenidos muy similares de nafta, parafinas y asfaltos lo que resulta imposible clasificarlos en una sola de estas clases.

Así mismo, se puede clasificar al petróleo crudo considerando dos grandes grupos de hidrocarburos: saturados y no saturados. Cuando todas las valencias de los átomos de carbono se comparten con otros átomos, es saturado; cuando hay falta de hidrógeno es no saturado y se pueden compartir dos y hasta tres valencias entre un átomo de carbono con otro átomo <sup>[33]</sup>. Los saturados y no saturados, se dividen a su vez en dos grupos importantes cada uno, lo cual se muestra en la Figura 1.1.



Figura 1.1 Clasificación de las fracciones de petróleo.

Las parafinas son las más ricas en hidrógeno, son saturadas y por tanto relativamente estables. Las parafinas comunes son líquidas, pero se pueden encontrar gaseosas o sólidas. La fórmula general es:  $C_nH_{2n+2}$ .

Los naftenos (ciclanos o ciclo alcanos) son saturados, lo que hace que sean resistentes a los cambios, incluyendo la oxidación. Son relativamente insolubles en ácido sulfúrico concentrado. Los más importantes son ciclopentano y ciclohexano. La fórmula general es:  $C_nH_{2n}$ .

Los no saturados tienden a formar gomas, lacas y fangos, al unirse al oxígeno y separarse del carbono que es un enlace relativamente menos estable.

Las olefinas son no saturados o insaturados y por lo que tienen deficiencia de hidrógeno, consecuentemente son muy reactivos y combinan fácilmente con el hidrógeno, oxígeno, cloro y azufre, esto causa que no se deseen altos porcentajes de olefinas en los combustibles, sin embargo, son apreciados en la manufactura de varios productos, entre ellos el plástico. La fórmula general es:  $C_nH_{2n}$

Los aromáticos son no saturados, pero actúan como saturados. Son deseables en la gasolina, pues tienen altas propiedades antidetonantes. El nombre aromático surge por su olor característico. Algunos se usan en la producción del TNT, colorantes, plásticos, insecticidas, etc. Hoy en día se ha limitado su concentración en los derivados por ser dañinos a la salud, son altamente cancerígenos. La fórmula general es:  $C_nH_{2n-6}$  <sup>[34]</sup>.

#### *1.1.1.3 Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP's).*

El término hidrocarburos totales de petróleo se usa para describir una gran familia de varios cientos de compuestos químicos originados de petróleo crudo. El petróleo crudo es usado para manufacturar productos de petróleo, los que pueden contaminar el ambiente.

Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos de petróleo, no es práctico medir cada uno en forma separada. Sin embargo, es útil medir la cantidad total de HTP's en un sitio.

Los HTP's son una mezcla de productos químicos compuestos principalmente de hidrógeno y carbono, llamados hidrocarburos. Los científicos han dividido a los HTP's en grupos de hidrocarburos de petróleo que se comportan en forma similar en el suelo o el agua. Estos grupos se llaman fracciones de hidrocarburos de petróleo. Cada fracción contiene muchos productos químicos individuales.

Algunas sustancias químicas que pueden encontrarse en los HTP's incluyen hexano, combustibles de aviones de reacción, aceites minerales, benceno, tolueno, xilenos, naftalina, y fluoreno, como también otros productos de petróleo y componentes de gasolina. Sin embargo, es probable que muestras de HTP's contengan solamente algunas, o una mezcla de estas sustancias químicas. <sup>[35]</sup>

### 1.1.2 Suelo.

El suelo no tiene características homogéneas en México ni en el mundo y existen una gran variedad de suelos, que a su vez han dado origen, desde tiempos remotos, a diferentes sistemas para clasificarlos. Estos se basan tanto en la diversidad de material geológico que los componen, como de climas de relieve y de organismos vivos que participan en su formación. La necesidad de contar con sistemas de clasificación que permitieran la comunicación internacional sobre los suelos del mundo, así como de su potencial productivo y su estado de conservación, llevaron a que diversas dependencias de la Organización de las Naciones Unidas promovieran que expertos edafólogos de varios países elaboraran un sistema internacional de clasificación de suelos, proceso que llevó a la elaboración de la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (WRB) con base en la cual se han realizado trabajos de clasificación de suelos en el mundo y en nuestro país.

Este sistema de clasificación considera en la actualidad a 32 grupos principales, construidos en función de las propiedades y materiales de los suelos que pueden ser medibles. Dentro de estos grupos, dos se refieren a los que están determinados por la acción del hombre (antrosoles y tecnosoles).

En México se cuenta con 27 grupos de suelos, en la Figura 1.2 los porcentajes correspondientes a cada tipo de suelo en el territorio nacional. A continuación, se presentan brevemente las características de los grupos más dominantes y cuya superficie es superior al dos por ciento del total.

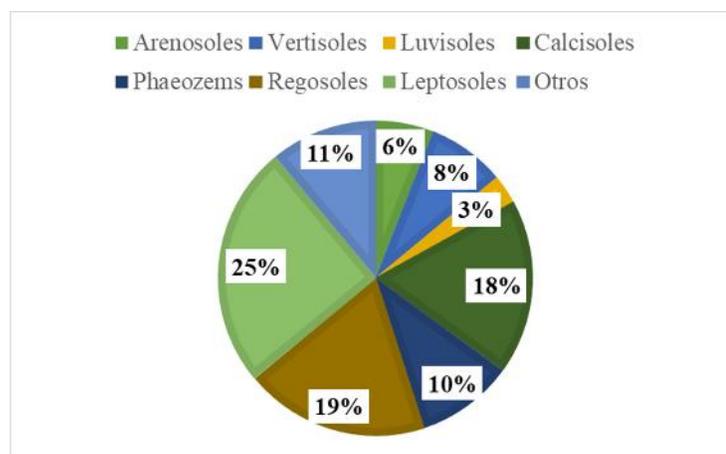


Figura 1.2. Territorio nacional por grupo de suelos. <sup>[36]</sup>

El grupo de los leptosoles abarcan un 25% de la superficie y se caracteriza por ser de poca profundidad y de alta pedregosidad; son característicos de las zonas serranas y áridas del país y son poco aptos para la agricultura, no obstante, existen áreas agrícolas en los mismos. El siguiente grupo de importancia son los suelos regosoles, que suman 19% del territorio; son suelos de desarrollo limitado y, por tanto, son muy someros; se ubican en zonas áridas e igual que el grupo anterior, son limitados para su uso agrícola. También en zonas áridas tienen presencia los calcisoles con un 18 por ciento.

El alto porcentaje de los suelos leptosoles, regosoles y calcisoles, indica que en México predominan los suelos someros y jóvenes, ubicados principalmente en sus zonas áridas.

Los suelos feozems (phaeozems) ocupan el 10% y predominan en regiones con mayor precipitación y climas menos cálidos, principalmente en las llanuras de la mesa central y en las proximidades del eje neo-volcánico; su vegetación natural son pastizales o bosques, por lo que son ricos en materia orgánica; en estos suelos se ubican las áreas típicas de la agricultura de temporal en México, la que también se practica de manera significativa en los vertisoles, leptosoles, calcisoles y regosoles.

Los suelos vertisoles ocupan el 8% de la superficie, están en las llanuras costeras de las vertientes del Pacífico y el Golfo de México, también están presentes en una porción de la región centro. Son suelos arcillosos, con capacidad de retención de humedad, predominan en las áreas de riego de las regiones costeras y junto con las áreas de riego ubicadas en los suelos calcisoles, feozems y leptosoles, integran casi el 80% de la superficie agrícola con riego del país y en donde se obtienen los mejores rendimientos.

Los arenosoles comprenden un 6% y son suelos arenosos, se ubican principalmente en la región árida del norte y en las costas, incluyen a las dunas del desierto y las tierras de playa; son suelos muy permeables y por lo mismo de escasa vegetación (matorral) y con muy limitadas posibilidades de uso agrícola.

Los luvisoles con el 3%, son los suelos de las zonas serranas con pino y oyamel, la deforestación provoca que se erosionen fácilmente y por lo mismo, su uso agrícola es muy limitado, pues requiere prácticas intensas de conservación de suelos, si se les da un uso agrícola. <sup>[36]</sup>

### *1.1.2.1 Arcillas.*

Las arcillas son constituyentes esenciales de una gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Sus propiedades son consecuencia de sus características estructurales. La estructura interna y composición química de cada mineral de la arcilla le confiere unas características muy específicas de reactividad química. Sus tamaños de partículas y las morfologías específicas de sus cristales. La arcilla montmorillonítica, bentonita, ha venido empleándose con la finalidad de proporcionar al fluido de perforación las propiedades reológicas y tixotrópicas que se requieren para el acarreo, transporte y suspensión de recortes, con el propósito de limpiar el agujero durante su construcción. [37]

### *1.1.2.2 Definición.*

El término arcilla se emplea para designar la roca sedimentaria dispersa y compuesta por partículas de minerales laminares compuesto esencialmente de silicatos de aluminio hidratados y que, en su mayor parte, se hayan como fracción pelítica e impurezas de otros minerales acompañantes. Esta roca puede encontrarse en estado de fácil disgregación de sus partículas o en forma de roca margosa (metamorfizada).

Por tanto, el término arcilla no solo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2  $\mu\text{m}$ . [37]

Presentan carga eléctrica, lo cual les otorga propiedades físico-químicas muy particulares: retención de moléculas orgánicas e inorgánicas, capacidad para mantenerse dispersas o reunirse en agregados voluminosos, hinchamiento, entre otras. Las cargas

eléctricas presentes en las arcillas son de orígenes diferentes: permanentes y dependientes del pH.

Debido a la influencia que estos fenómenos físico-químicos tienen con el comportamiento de las arcillas tanto de las que se adicionan al fluido de perforación como de las que se incorporan provenientes de la formación, es importante que el ingeniero de fluidos conozca y entienda los mecanismos de reacción (interacción) de las arcillas y el fluido. <sup>[38]</sup>

La habilidad que tienen los fluidos de perforación para desempeñar sus funciones y exhibir las propiedades deseadas depende de la naturaleza coloidal de los componentes empleados en su elaboración. La química de los fluidos coloidales de perforación mejor conocidos como “lodos” está cambiando constantemente debido a que la proporción existente entre los “coloides comerciales” añadidos desde la superficie y los sólidos provenientes de las formaciones siempre está variando. Es por esta razón que los tratamientos son de proporciones indefinidas debido a que los químicos utilizados pueden haber sido filtrados hacia la formación, diluidos o tal vez alterados debido a las condiciones de presión y temperatura existentes en el pozo.

El término “coloide” se deriva de la palabra griega *Kolle*, que significa “pegamento”. Este término agrupa a una amplia variedad de materiales que pueden permanecer suspendidos en algunos medios debido a que sus partículas son de un tamaño extremadamente pequeño y a sus fuerzas superficiales. Ejemplos de estos materiales en los lodos son la bentonita, algunas arcillas de las formaciones, el almidón, la carboximetil celulosa sódica, las gotas de la emulsión agua-aceite, así como las gomas naturales o modificadas. <sup>[39]</sup>

#### *1.1.2.3 Estructura de los minerales de arcilla*

La estructura de los filosilicatos está formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas. La capa octaédrica está formada por una serie de tetraedros de oxígeno que comparten tres vértices que se extienden formando una capa en dos direcciones del espacio. Estos tetraedros tienen su base en un mismo plano y el cuarto vértice apuntando en el mismo sentido, iones silicio se sitúan en los centros de los tetraedros coordinados con los

oxígenos. Es frecuente encontrar en los filosilicatos iones aluminio sustituyendo parcialmente al silicio en esta red tetraédrica como lo muestra la Figura 1.3. <sup>[40]</sup>

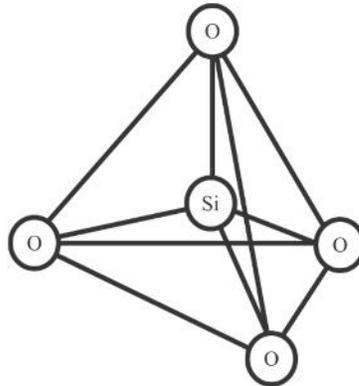


Figura 1.3 Estructura básica de una arcilla.

#### *1.1.2.4 Bentonita sódica.*

La bentonita es una arcilla coloidal natural compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición. Desde este punto de vista la bentonita es un silicato de alúmina hidratado del grupo de las montmorillonitas compuesta por varios minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales (montmorillonita y beidelita), que confieren las propiedades características a la roca, acompañadas por otros minerales menores como: cuarzo, feldespato, mica, illita y caolín. Contiene iones intercambiables principalmente de calcio, sodio, magnesio y potasio. La bentonita presenta la propiedad de hincharse en contacto con el agua dando lugar a un gel más o menos denso.

En forma natural, la bentonita es una roca blanda, que tiene aproximadamente la consistencia de un caolín, es decir deleznable y untuosa como se aprecia en la Figura 1.4. Generalmente tiene un color beige claro a oscuro, amarillo verdoso y excepcionalmente blanco cremoso o verdoso. Las innumerables e importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en sus propiedades físico-químicas. <sup>[41]</sup>



Figura 1.4 Bentonita sódica.

#### *1.1.2.5 Clasificación de la bentonita*

Los criterios de clasificación empleados por la industria se basan en su comportamiento y propiedades físico-químicas, siendo la siguiente clasificación la más utilizada:

- ) Bentonitas naturales altamente hinchables: Están constituidas por montmorillonita que contiene naturalmente iones intercambiables de sodio. Estas bentonitas son usadas en lodos para perforación y como ligante en la pelletización de mineral de hierro.
- ) Bentonitas naturales poco hinchables: Están constituidas por montmorillonita que contiene principalmente iones intercambiables de calcio. Este tipo tiene menor capacidad de hinchamiento que las variedades sódicas.
- ) Bentonitas con activación alcalina: Son bentonitas que se obtienen por el intercambio de cationes alcalino-térreos por cationes alcalinos en la montmorillonita. Esta activación provoca una mayor plasticidad, viscosidad y tixotropía de la bentonita, como así también una gran capacidad de hinchamiento.
- ) Bentonitas con activación ácida: Están constituidas por montmorillonitas cálcicas que han sido tratadas con ácido clorhídrico o sulfúrico para remover impurezas, reemplazar iones intercambiables por hidrógeno, incrementar su área superficial y mejorar sus propiedades de absorción y adsorción.
- ) Bentonitas organofílicas: Son montmorillonitas que tienen sus iones intercambiables reemplazados con iones orgánicos, tales como, por ejemplo: compuestos de aminas cuaternarias.

Las propiedades de la bentonita no dependen sólo del mineral esmectítico predominante sino también de su grado de cristalinidad, del tamaño de los cristales, etc. y por lo tanto las propiedades pueden variar enormemente, por lo cual el campo de las aplicaciones es amplio y las especificaciones para cada caso son muy particulares. La bentonita es uno de los minerales industriales que posee la más amplia gama de aplicaciones y por las posibilidades que brinda para obtener un alto valor agregado a través de su activación, puede alcanzar en casos puntuales valores de venta que superen a cualquier otro mineral. Un ejemplo lo constituyen las bentonitas organofílicas utilizadas en la industria de la pintura, o las

activadas en medio alcalino para farmacopea y cosméticos. Por sus variadas propiedades, las diferentes industrias la utilizan en estado natural o activadas. <sup>[42]</sup>

#### *1.1.2.6 Problemas identificados en materia de remediación de sitios contaminados*

Las propiedades de un suelo contaminado presentan variaciones perjudiciales en el pH, textura, materia orgánica, etc., lo que provoca que este suelo se vuelva tóxico e improductivo.

Los principales contaminantes involucrados en la contaminación de sitios son:

- Hidrocarburos o productos derivados del petróleo: Se dan en sitios donde se realizan o realizaron actividades vinculadas a la producción petrolera en los que se encuentran hidrocarburos en general y sustancias orgánicas asociadas a ellos.
- Metales y metaloides (Plomo, Cadmio, Mercurio, Arsénico, entre otros): Se dan en sitios donde se realizaron o realizan actividades mineras y en los cuales se generan diversos tipos de residuos como jales, escorias de fundición (masivas y granulares), patios de lixiviación, polvos y cenizas (calcinas) que en algunos casos son tóxicos por sus propiedades físicas y químicas.
- Hidrocarburos halogenados: Se dan en sitios industriales en los que se manejaron solventes y desengrasantes y otros productos halogenados como Tricloroetano TCE, Dicloroetano DCE o Pentaclorobenceno PCB (antiguos transformadores), Compuestos Orgánicos Persistentes (COP's), Plaguicidas y Bifenilos Policlorados BPC's. <sup>[43]</sup>

Las principales causas de las emergencias por su orden de magnitud son: las fugas de ductos, los derrames de carros tanque, el robo de hidrocarburos en ductos, los derrames de materiales peligrosos de tanques de almacenamiento. Las entidades más afectadas por las emergencias ambientales son: Veracruz, Tamaulipas, Oaxaca, Hidalgo, Puebla, Guanajuato, San Luis Potosí, Jalisco, Tabasco y Coahuila.

Antes de seleccionar una tecnología de remediación, es esencial contar con información acerca del tipo de contaminante (orgánico o inorgánico), su concentración y toxicidad, su

distribución a través del sitio y el medio en el que se encuentra (agua o partículas de suelo), entre otras.

Para cualquier acción de remediación, ya sea en fase de investigación o de limpieza, es importante definir los perfiles horizontal y vertical de los contaminantes, tanto como sea posible. La información acerca del rango y diversidad de la contaminación en todo el sitio, también es crítica para la elección de una tecnología de tratamiento.

A continuación, se describen algunas de las características fisicoquímicas importantes a determinar en un contaminante:

- Estructura del contaminante. Cada compuesto químico posee características únicas que dictan el mecanismo o combinación de ellos, que controlan su movimiento y degradabilidad. Independientemente de la naturaleza del contaminante, su estructura química determina su polaridad, solubilidad, volatilidad y capacidad para reaccionar con otras sustancias. Algunos compuestos son altamente resistentes a la transformación, mientras que otros son completamente química o bioquímicamente reactivos.
- Concentración. La concentración de un compuesto en un suelo es un factor de gran importancia para definir si el sitio puede remediarse con el uso de tecnologías biológicas, o si es necesario utilizar tecnologías fisicoquímicas o térmicas.
- Toxicidad. El factor clave para decidir la remediación de un sitio contaminado, es la toxicidad para los seres vivos. La descarga de químicos tóxicos a un suelo implica, entre muchos otros problemas, que son generalmente resistentes a la biodegradación. Si el contaminante como tal no es tóxico, algunos de sus componentes pueden ser tóxicos o inhibitorios para ciertos microorganismos, retardando o impidiendo la biodegradación de otros contaminantes degradables.
- Solubilidad. Es la cantidad de un compuesto que puede disolverse en agua, es decir, define la disponibilidad potencial de los compuestos en la fase líquida. En general, la solubilidad disminuye al aumentar el tamaño de la molécula, y los compuestos polares son más solubles que los no polares. Por otra parte, para que la transformación biológica

de un compuesto se lleve a cabo, es necesario que éste se encuentre en solución, por lo tanto, la biodegradabilidad de un compuesto depende de su solubilidad.

- Coeficiente de partición octanol/agua (KOW). El KOW indica la hidrofobicidad de una molécula y es un parámetro clave para determinar el destino de ésta en un medio. Es la relación entre la concentración de un compuesto en una fase de octanol y una fase acuosa, en un sistema octanol/agua. En otras palabras, el KOW es una medida de la tendencia de un compuesto para separarse entre una fase orgánica y una acuosa. Los compuestos con valores bajos de KOW ( $<10$ ) se consideran relativamente hidrofílicos, mientras que los que tienen un KOW alto ( $>10^4$ ) son considerados hidrofóbicos y tienden a acumularse en superficies orgánicas como suelos con alto contenido de materia orgánica y especies acuáticas. Polaridad y carga iónica. Los compuestos no polares tienden a ser hidrofóbicos y se concentran preferencialmente en la materia orgánica del suelo. Los compuestos no polares generalmente tienen menor movilidad en el suelo que los compuestos polares. La carga iónica determina la capacidad de un compuesto para su adsorción en un sólido.
- Difusión. La velocidad de movimiento de un contaminante a través del suelo, es proporcional a su concentración y a su coeficiente de difusión. La difusión de un contaminante hacia dentro y fuera de los poros del suelo controla su degradación. Es uno de los procesos abióticos que compete más efectivamente con los microorganismos por el sustrato.
- Sorción. Los mecanismos de sorción incluyen la adsorción, que es la atracción de un compuesto hacia una superficie sólida, y la absorción, que es la penetración de un contaminante en un sólido. La sorción de un químico tiene un gran impacto en su degradación y depende de las propiedades del contaminante y del suelo. La adsorción afecta la volatilización y difusión del contaminante (y por consiguiente su transporte y destino), así como su disponibilidad para microorganismos.
- Volatilización. Es el proceso en el que un químico se mueve de una fase líquida o sólida a la gaseosa. La velocidad de volatilización de un compuesto en el suelo, es una función de su concentración, su presión de vapor y su solubilidad. Depende del tipo de

compuesto, contenido de humedad, temperatura y porosidad del suelo, contenido de materia orgánica y de arcillas.

- **Densidad.** La migración de un compuesto inmisible depende de su densidad y viscosidad. La densidad determina la tendencia de la fase inmisible a flotar o sumergirse en la superficie del suelo, y por consiguiente el lugar en donde éste quedará concentrado.
- **Biodegradabilidad.** Es la susceptibilidad de un compuesto para ser transformado a través de mecanismos biológicos. Los compuestos orgánicos metabolizables y no tóxicos, normalmente son oxidados muy rápidamente por los microorganismos del suelo.
- **Reacciones de oxidación-reducción.** Este tipo de reacciones pueden degradar compuestos orgánicos, o bien, convertir compuestos metálicos a formas que son más o menos solubles que la forma original del contaminante. <sup>[44]</sup>

#### *1.1.2.7 Normatividad ambiental mexicana.*

Un elemento fundamental para consolidar el marco jurídico a que hace referencia el Programa Sectorial, lo constituyen la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNATSSA1-2012, la cual establece los límites máximos permisibles de los hidrocarburos en suelos, así como los lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación.

El Programa Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales, tiene como primer objetivo detener y revertir la contaminación de los recursos naturales, agua, aire y suelo, con el propósito de garantizar su conservación para las generaciones futuras.

Los derrames de hidrocarburos, por las sustancias que involucran, pueden poner en peligro los lugares donde se producen, la integridad de los ecosistemas, así como la preservación de los recursos naturales.

Cuando un derrame de hidrocarburos permanece sin ser atendido puede causar daños constantes y crecientes al suelo y a otros recursos naturales.

La falta de especificaciones ambientales para la restauración de suelos contaminados por derrames de hidrocarburos constituye uno de los principales factores de incertidumbre sobre la efectividad de los resultados de la remediación. <sup>[45]</sup>

Con el propósito de dar certidumbre en las acciones de caracterización y remediación a los causantes de la contaminación se expidió la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNATSSA1-2012.

Su objetivo es establecer los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en todo el territorio nacional para quienes resulten responsables de la contaminación con hidrocarburos en suelos. <sup>[45]</sup>

#### *1.1.2.7.1 Límites máximos permisibles.*

Los productos asociados a los derrames de hidrocarburos para los que se establecen límites máximos permisibles de contaminación en suelos se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 1.7. Hidrocarburos que deberán analizarse en función del producto contaminante.

[45]

| Producto<br>Contaminante                                 | Hidrocarburos   |                |       |                 |      |
|--|-----------------|----------------|-------|-----------------|------|
|  | Fracción pesada | Fracción media | HAP's | Fracción ligera | BTEX |
| Mezclas de productos desconocidos derivados del petróleo | X               | X              | X     | X               | X    |
| Petróleo crudo   | X               | X              | X     | X               | X    |
| Combustóleo  | X               |                | X     |                 |      |
| Parafinas  | X               |                | X     |                 |      |
| Petrolatos   | X               |                | X     |                 |      |
| Aceites  | X               |                | X     |                 |      |
| Gasóleo  |                 | X              | X     |                 |      |
| Diesel   |                 | X              | X     |                 |      |
| Turbosina  |                 | X              | X     |                 |      |
| Queroseno  |                 | X              | X     |                 |      |
| Creosota   |                 | X              | X     |                 |      |
| Gasavión   |                 |                |       | X               | X    |
| Gasolvente   |                 |                |       | X               | X    |
| Gasolinas  |                 |                |       | X               | X    |
| Gasnaftas  |                 |                |       | X               | X    |

Los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos se presentan a continuación:

Tabla 1.8. Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo. [45]

| Fracción de hidrocarburos | Uso del suelo predominante.<br>(mg kg-1 base seca) |             |            |
|---------------------------|--|-------------|------------|
|                           | Agrícola   | Residencial | Industrial |
| Ligera                    | 200  | 200         | 500        |
| Media                     | 1200   | 1200        | 5000       |
| Pesada                    | 3000   | 3000        | 6000       |

Tabla 1.9. Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo. [45]

| Hidrocarburos<br>específicos         | Uso del suelo predominante.<br>(mg kg <sup>-1</sup> base seca) |                          |            |
|--------------------------------------|--|--------------------------|------------|
|                                      | Agrícola <sup>2</sup>  | Residencial <sup>3</sup> | Industrial |
| Benceno                              | 6  | 6                        | 15         |
| Tolueno                              | 40   | 40                       | 100        |
| Etilbenceno                          | 10   | 10                       | 25         |
| Xilenos (suma de isómeros)           | 40   | 40                       | 100        |
| Benzo[a]pireno                       | 2  | 2                        | 10         |
| Dibenzo[a,h]antraceno <sup>4</sup>   | 2  | 2                        | 10         |
| Benzo[a]antraceno <sup>4</sup>       | 2  | 2                        | 10         |
| Benzo[b]fluoranteno <sup>4</sup>     | 2  | 2                        | 10         |
| Benzo[k]fluoranteno <sup>4</sup>     | 8  | 8                        | 80         |
| Indeno (1,2,3-cd)pireno <sup>4</sup> | 2  | 2                        | 10         |

1. Para usos de suelo mixto, deberá aplicarse la especificación al menor valor de los usos de suelo involucrados.

2. Agrícola incluye suelo forestal, recreativo y de conservación.

3. Industrial incluye comercial.

4. La determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos deberá realizarse únicamente en los casos que se pretende demostrar que se está cumpliendo con los límites máximos permisibles.

### 1.1.3. Tecnologías de remediación de suelos.

La bibliografía establece para el caso de remediación para suelos contaminados que las técnicas de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios: estrategia de remediación; lugar en que se realiza el proceso de remediación, y tipo de tratamiento. Es importante mencionar que cada una de estas clasificaciones proporciona diferente información acerca de las tecnologías de remediación. <sup>[44]</sup>

Son tres estrategias básicas que pueden usarse separadas o en conjunto, para remediar la mayoría de los sitios contaminados.

- ) Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.
- ) Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).
- ) Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

#### *1.1.3.1 Lugar de realización del proceso de remediación.*

En general, se distinguen dos tipos de tecnología:

- ) In situ. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- ) Ex situ. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio o fuera de él.

En la tabla 1.10 se describen las ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación descritas anteriormente.

Tabla 1.10. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación in situ y ex situ. [44]

|             | In situ  | Ex situ  |
|-------------|--|--|
| Ventajas    | Permiten tratar el suelo sin necesidad de excavar ni transportar.                              | Menor tiempo de tratamiento.   |
|             | Potencial disminución en costos.   | Más seguros en cuanto a uniformidad: es posible homogeneizar y muestrear periódicamente. |
| Desventajas | Mayores tiempos de tratamiento.  | Necesidad de excavar el suelo.   |
|             | Pueden ser inseguros en cuanto a uniformidad: heterogeneidad en las características del suelo. | Aumento en costos e ingeniería para equipos.   |
|             | Dificultad para verificar la eficacia del proceso.   | Debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminan.    |

### 1.1.3.2 Tipo de tratamiento.

Esta clasificación se basa en el principio de la técnica de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento: [44]

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

A continuación, en la tabla 1.11 se observan las diferentes técnicas de remediación, según la naturaleza de esta.

Tabla 1.11. Ventajas y desventajas de las técnicas de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento. <sup>[44]</sup>

|                             | Ventajas   | Desventajas  |
|-----------------------------|--|--|
| Tratamientos biológicos     | Son efectivos en cuanto a costos                                       | Requieren mayores tiempos de tratamiento<br><br>Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos<br><br>No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano   |
|                             | Son tecnologías más benéficas para el ambiente                         |  |
|                             | Los contaminantes generalmente son destruidos                          |  |
|                             | Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior                   |  |
| Tratamientos fisicoquímicos | Son efectivos en cuanto a costos                                       | Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos.<br><br>Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación |
|                             | Pueden realizarse en periodos cortos                                   |  |
|                             | El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería |  |
| Tratamientos térmicos       | ----   | Es el grupo de tratamientos más costoso  |

### 1.1.3.3 Técnicas de remediación fisicoquímicas.

Los tratamientos fisicoquímicos 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 periodos cortos, en comparación con las técnicas 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. <sup>[44]</sup>

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 las técnicas fisicoquímicas para tratamiento in situ, se encuentra la remediación electrocinética (RE), el lavado de suelos (LS), la extracción por solventes (ES), la extracción de vapores (EV) y la solidificación/estabilización (S/E).<sup>[44]</sup>

#### *1.1.3.4 Metodos de remediación más utilizados en México.*

Bioremediación por biopilas a un lado del sitio: El suelo contaminado es excavado y colocado en una celda de tratamiento, el material es homogenizado y se adicionan soluciones que pueden contener mezclas de microorganismos adaptados por métodos tradicionales, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y tensoactivos. El material apilado es aireado por medios mecánicos. El establecimiento de las condiciones óptimas en las biopilas induce a que los microorganismos autóctonos del suelo realicen la degradación de los contaminantes. Este método se utiliza principalmente para la eliminación de hidrocarburos y es el más utilizado en México.

Extracción de vapores del suelo y/o bioventeo: Consiste en la colocación de pozos de extracción e inyección en el sitio contaminado. Una fracción del número total de pozos instalados se utiliza para la extracción de los vapores de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) y semivolátiles (COSV's) del suelo. La otra fracción del número total de pozos se aplica para inyectar al suelo aire con lo cual se induce la degradación de los COV's y COSV's a través de los microorganismos autóctonos del suelo. Los vapores extraídos son incinerados o adsorbidos en carbón activado.

Estabilización en el sitio: Cuando se trata de contaminantes no biodegradables como pueden ser metales pesados o hidrocarburos de la fracción pesada pueden reducirse los riesgos a través de su estabilización en una matriz estable y su confinamiento en celdas de

estabilización en el sitio. Se aplica principalmente para contaminantes de baja toxicidad o cuando no es viable otra alternativa de remediación. <sup>[43]</sup>

#### **1.1.4 Electrorremediación.**

##### *1.1.4.1 Fundamento del proceso de remediación electrocinética de suelos.*

La remediación electrocinética de suelos se encuadra dentro de las tecnologías de tratamiento físico-químico in situ. Esta técnica de remediación engloba a diferentes procesos que tienen lugar en un suelo cuando se aplica una diferencia de potencial entre un conjunto de electrodos posicionados en el mismo. <sup>[16-18]</sup>

Estos procesos pueden ser de naturaleza física, electroquímica o electrocinética, y los principales son:

- ) El calentamiento eléctrico, que tiene como consecuencia una elevación de la temperatura en el suelo, más importante en las proximidades de los electrodos, y que se produce debido a las caídas óhmicas generadas por las elevadas resistencias iónicas (baja conductividad iónica) del suelo.
- ) Procesos de electrolisis, que incluye a los procesos reactivos que ocurren sobre la superficie de los ánodos y cátodos que se han posicionado en el suelo, bien directamente o bien en el seno de una disolución de electrolito en contacto con dicho suelo. Los más importantes son la oxidación del agua sobre la superficie anódica, y la reducción del agua o la electrodeposición de metales sobre la catódica.
- ) La electromigración, que consiste en el movimiento de los iones contenidos en el suelo, atraídos por los electrodos de signo opuesto, mediante la acción del campo eléctrico generado entre ánodo/s y cátodo/s.
- ) La electroforesis, que consiste en el movimiento de las partículas cargadas contenidas en el suelo (o adicionadas para favorecer su tratamiento) por acción del mismo campo eléctrico.
- ) La electroósmosis, que engloba al movimiento del agua contenida en el suelo. Esta agua puede ser el agua subterránea, o una disolución acuosa añadida al suelo para favorecer el movimiento de contaminantes en el interior del suelo. El movimiento del líquido depende principalmente de la naturaleza del suelo a tratar. <sup>[16-18]</sup>

1.1.4.1.1. Proceso de electroósmosis en el tratamiento de suelos.

La electroósmosis está causada por la suma de dos fenómenos:

La acumulación de una carga eléctrica neta sobre la superficie de un sólido que está en contacto con una disolución de electrolito y, la acumulación de contraiones en una capa de pequeño espesor de este líquido que está alrededor de la superficie del sólido.

Es importante destacar que más allá de esta pequeña capa, el fluido electrolítico es eléctricamente neutro (Figura 1.5.). Sin embargo, esta pequeña capa en contacto con la superficie del sólido (denominada doble capa eléctrica o capa de Debye) tiene una carga neta y, como consecuencia, es atraída por cargas de signo contrario y repelida por cargas del mismo signo. [46]

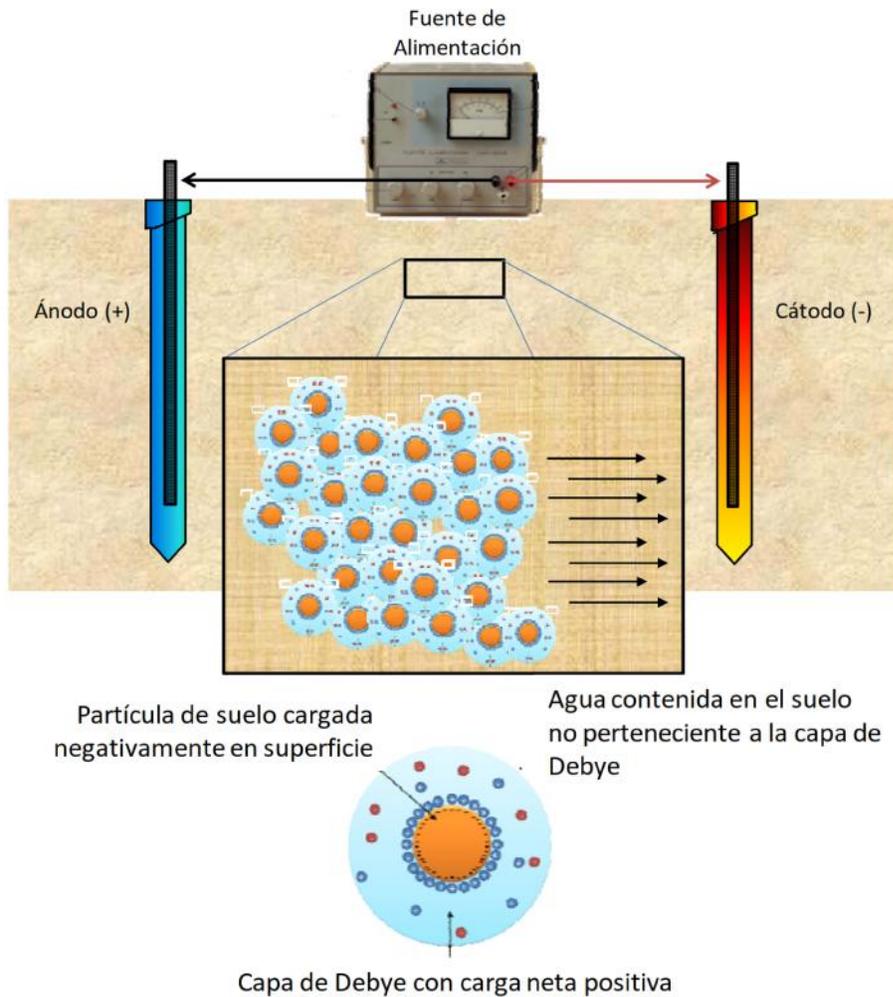


Figura 1.5. Fundamentos del proceso de electroósmosis en suelos. [18, 46]

#### 1.1.4.1.2. Proceso de electromigración en el tratamiento de suelos.

Los procesos de electromigración engloban al movimiento de iones contenidos en el agua (bien por qué se hayan adicionado externamente o bien por que correspondan con sustancias liberadas del suelo al agua) y los que se generan en las reacciones electrónicas de oxidación ( $H^+$ ) y reducción del agua ( $OH^-$ ), por acción del campo eléctrico (Figura. 1.6.). Este movimiento es independiente del flujo electroosmótico o del flujo hidráulico y, por tanto, se tienen que considerar todas las contribuciones para determinar la magnitud del movimiento de los iones. [47]

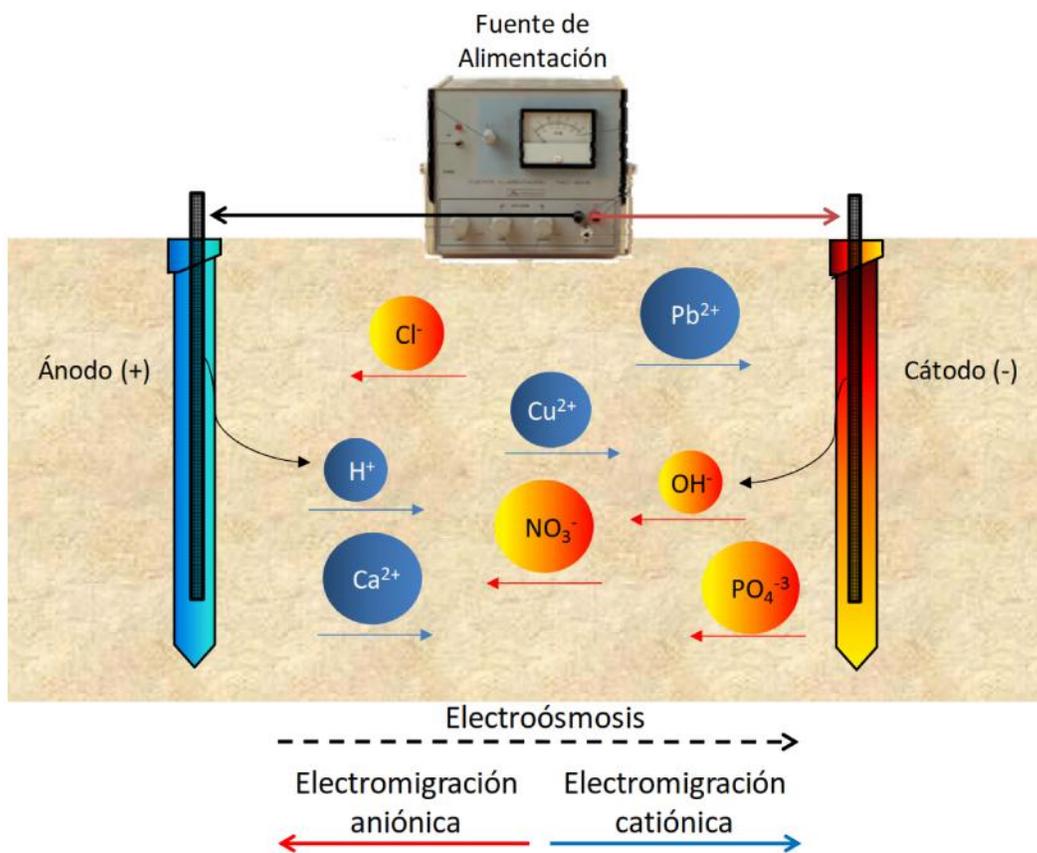


Figura 1.6. Fundamentos del proceso de electromigración en suelos. [18, 47]

#### 1.1.4.1.3. Proceso de electroforesis en el tratamiento de suelos.

La electroforesis engloba el transporte de coloides, micelas cargados (o de partículas sólidas de mayor tamaño) por acción del campo eléctrico generado en el suelo. El sentido

del movimiento dependerá de la carga superficial de estas especies y obviamente se movilizarán hacia el electrodo de carga opuesta.

En relación al flujo electroforético, es importante destacar que en un suelo las partículas se comportan de forma distinta en función de su tamaño: partículas de tamaño similar o mayor al tamaño de poro, que se encuentran inmóviles en el interior del suelo sin posibilidad de transportarse a través de él, y aquellas que tienen un tamaño inferior y pueden moverse en el interior del suelo, desplazando consigo a los contaminantes que contengan adsorbidos (en el caso de ser componentes minerales del propio suelo).<sup>[47]</sup>

Es importante matizar que estas pequeñas partículas también pueden ser arrastradas por el flujo electroosmótico, por lo que en la justificación del movimiento global de las mismas habrá que considerar ambos procesos (al igual que ocurría con el movimiento electromigratorio).

#### *1.1.4.1.4 Proceso de electrolisis en el tratamiento de suelos.*

Un proceso electrolítico es un proceso de conversión de energía eléctrica en energía química, en el que se utiliza una corriente eléctrica para provocar una determinada reacción química. La extensión de estos procesos es directamente proporcional a la intensidad de corriente que circula entre ánodos y cátodos en una celda electroquímica.

La principal reacción que tiene lugar en la/s superficie/s anódica/s es la oxidación del agua para formar oxígeno (Ecuación 1.1.).

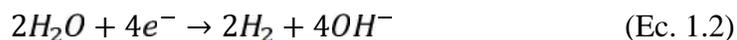


Desde el punto de vista del tratamiento del suelo<sup>[48]</sup>, esta reacción tiene como principal consecuencia la formación de un “frente ácido” que, debido a procesos de convección (arrastrado por parte del flujo electroosmótico o hidráulico), difusión y especialmente a los procesos de electromigración se irá desplazando hacia el cátodo. En este sentido es importante enfatizar que, generalmente, el suelo tiene más afinidad por protones que por metales pesados y que el frente ácido puede ser utilizado para liberar estas especies del suelo, y permitir su tratamiento<sup>[49]</sup>. Obviamente la concentración de protones será mayor

en las proximidades de las superficies anódicas e irá disminuyendo conforme nos alejamos de las mismas.

Por otro lado, en el cátodo la principal reacción que tiene lugar es la reducción del agua para dar origen a la generación de hidrógeno e iones hidroxilo (Ecuación 1.2.).

El hidrógeno generado es difícil de valorizar, debido a la pequeña cantidad en la que se genera y a la dificultad para recolectarlo.



Al igual que en el caso de la reacción anódica, la principal consecuencia de la reducción del agua es la formación de un frente básico <sup>[48]</sup>, en el que los iones hidroxilo se mueven por convección (arrastrados por flujo electroosmótico), por difusión y por migración, principalmente hacia el ánodo (Figura 1.7.). El frente básico tiene un efecto contrario al ácido y provoca la fijación de especies contaminantes en el suelo por precipitación o por intercambio iónico. <sup>[49]</sup> Por este motivo, cuando no interesa favorecer estos procesos hay que añadir al suelo reactivos ácidos, con la precaución de que la naturaleza del reactivo y su concentración no perjudiquen los resultados del tratamiento.

Otra de las reacciones que puede ocurrir en el cátodo es la electrodeposición de metales sobre la superficie catódica (Figura 1.7.). Así, cuando los metales no son fijados por el frente básico (es decir, cuando se añaden reactivos ácidos que eviten su precipitación o su fijación por intercambio con los componentes del suelo), algunos de ellos pueden ser fijados sobre la superficie catódica (Ecuación 1.3.). <sup>[16-17]</sup>



Esta reacción es muy interesante, ya que permite recuperar los iones metálicos contaminantes contenidos en el suelo en su forma más valiosa, es decir como elementos metálicos.



- electrónica desde el punto de vista termodinámico y el segundo para que la velocidad del proceso sea adecuada.
- J) Potencial y sobrepotencial de semicelda catódico. Que tienen el mismo significado, esta vez para el desarrollo del proceso catódico. Obviamente, en una celda ocurren simultáneamente los procesos anódicos y catódicos. Por este motivo, para que ocurra un proceso en una celda electroquímica se debe tener en cuenta la suma de las contribuciones de los procesos anódicos y catódicos.
  - J) Potencial necesario para vencer resistencias eléctricas e iónicas. Cuando a través de un material conductor se hace circular una corriente eléctrica, este material se calienta (efecto Joule –Thompson). Este calentamiento es proporcional a la intensidad de corriente que circula externamente al suelo (entre ánodos y cátodos), y a la resistencia del suelo, y puede ser modelado a través de la Ley de Ohm. En una celda electroquímica, como la que resulta al disponer electrodos para tratar un suelo, existen varios tipos de resistencias. Por una parte, están las resistencias asociadas a los electrodos, elementos conductores y suministradores de corriente. Por otro lado, está la resistencia iónica ofrecida por el suelo, y que dependerá de su hidratación y de la presencia de especies conductoras en el agua contenida en el mismo. <sup>[16-17]</sup>

#### *1.1.4.1.6. Tecnología del proceso de remediación electrocinética de suelos.*

Los diferentes procesos involucrados en la eliminación de contaminantes dentro de un tratamiento de remediación electrocinética de suelos se producen paralelamente.

Por este motivo, la utilización de estos procesos para remediar un suelo contaminado, y la modificación de variables para potenciar su eficacia, son puntos de interés para conseguir una solución técnicamente eficiente ante un problema concreto de remediación electrocinética de suelos. En este contexto, conviene tener en cuenta que la velocidad de descontaminación de un suelo por técnicas electrocinéticas va a depender, fundamentalmente, de tres parámetros. <sup>[51-53]</sup>

La naturaleza, concentración y uniformidad en la distribución de los contaminantes en el suelo contaminado.

La velocidad de transporte de contaminantes motivada por los diferentes procesos, entre los que se incluyen los flujos (hidráulico y electroosmótico) que mueven al líquido en su totalidad, y a los mecanismos no convectivos de transporte de una especie química (difusión, migración o electroforesis). Esta velocidad es función de la interacción entre las especies contaminantes y el suelo, y puede ser mayor o menor en función de los procesos de adsorción/desorción, complejación, precipitación, disolución, etc.

Los posibles efectos sinérgicos derivados de la combinación del tratamiento electrocinético con otros tipos de tratamiento orientados a eliminar en mejores condiciones un contaminante concreto.

Asimismo, se tienen variables que determinan la eficacia de un proceso de remediación: el material, número y disposición de los electrodos empleados en el proceso, la inyección de fluidos de mejora que aumenten el rendimiento de eliminación de contaminantes, el calentamiento del suelo y el pH del medio. <sup>[54-56]</sup>

#### *1.1.4.2 Electroodos: Materiales y su configuración.*

En un proceso de remediación electrocinética, todos los aspectos relacionados con los electrodos son de gran importancia, desde el tipo de material electródico empleado, hasta su geometría y configuración en el suelo.

A nivel de investigación, se suelen utilizar electrodos de metales nobles (platino, plata y oro) y de grafito. Estos materiales son inertes y garantizan que, por su disolución, no se generen en el medio de reacción iones que puedan influir en los resultados obtenidos. A nivel de aplicación real, el uso de electrodos basados en metales nobles es inviable y se utilizan otros tipos de materiales de coste inferior como el acero, materiales poliméricos o el titanio, además del grafito. <sup>[16]</sup>

El titanio solo se debe emplear como cátodo, ya que en su utilización como ánodo se pasiva <sup>[57]</sup>. Este hecho limita de forma importante su empleo, ya que impide revertir el sentido de la corriente eléctrica, y aprovechar las ventajas derivadas de este procedimiento. Con respecto al acero, hay que tener en cuenta que este material puede disolverse en el suelo, dando lugar a la liberación de iones de hierro y generando un descenso significativo

del frente ácido, ya que el proceso de electrodisolución de hierro compite directamente con el proceso de oxidación del agua.

Respecto a la geometría de los electrodos, suelen utilizarse en forma de planchas o de cilindros. Tanto en un caso como en otro, los electrodos pueden ser macizos o huecos. Los electrodos huecos permiten inyectar o extraer un fluido, generando la circulación a través del sistema en tratamiento de un fluido de lavado <sup>[58-59]</sup>. Independientemente de su geometría, los electrodos pueden ubicarse directamente en el suelo a tratar <sup>[54, 60-61]</sup>, o posicionarse en el interior de pozos de electrolito excavados en dicho suelo <sup>[16, 52-53]</sup> (Figura 1.8. (a)). En el primer caso, el flujo electroosmótico está favorecido, sin embargo, la resistencia derivada del contacto del electrodo con el suelo puede ser muy elevada, por lo que hay que tener en cuenta que el suelo tenga un contenido mínimo de agua para garantizar una óptima conductividad iónica que permita el desarrollo de los procesos electrocinéticos. En el segundo caso, los electrodos están en contacto con un electrolito líquido contenido en pozos que garanticen la conductividad iónica y, por tanto, permiten el desarrollo de los procesos electrocinéticos. Este segundo caso ofrece ventajas importantes, en tanto que los pozos actúan como elementos en los que se concentran los contaminantes, posibilitando el tratamiento in situ o su extracción y tratamiento ex situ. Asimismo, estos pozos pueden ser empleados para la adición de fluidos de mejora que aumenten la eficacia de los procesos, obteniéndose posteriormente una mejor distribución de los mismos en el suelo en tratamiento. El uso de pozos en los que se ubica un electrodo es la configuración más utilizada.

Otro aspecto referente a los electrodos a tener en cuenta es su configuración en el suelo a tratar. Existen un gran abanico de disposiciones, pero todas basadas en dos: (Figura 1.8. (b)).

- ) Electrodos/Hileras de electrodos enfrentados
- ) Sistema de ánodos rodeando a cátodo (o viceversa)

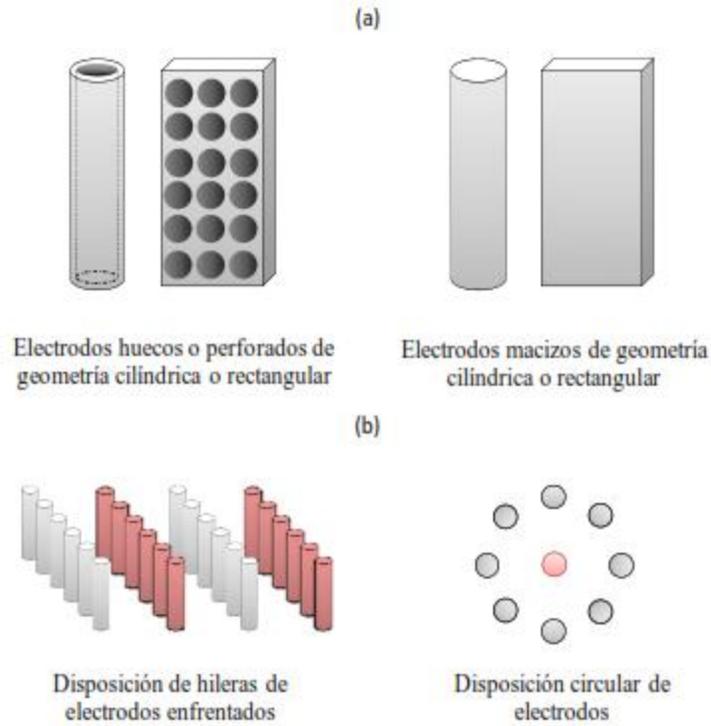


Figura 1.8. (a) Tipos y geometría de electrodos. (b) disposición de electrodos en procesos de remediación electrocinética de suelos. <sup>[18]</sup>

La configuración en hileras enfrentadas, se emplea cuando se acoplan varias tecnologías de tratamiento in situ y se trata de hacer circular el agua en los dos sentidos durante repetidas ocasiones. La configuración circular parece aportar algunas mejoras cuando se intenta aprovechar el flujo electrosmótico para el lavado del suelo con vistas a un posterior tratamiento de los efluentes generados. El espaciado utilizado entre los electrodos es muy variable y depende de la escala en la que se aplica en tratamiento.

## Referencias bibliográficas.

- 1) *Las actividades económicas en México. Serie manuales de información básica de la nación.* (1980).
- 2) Pérez Casimiro, G., Iturbe Argüelles, R., & Flores Serrano, R. M. (2009). Cambio en las propiedades físicas de un suelo contaminado con hidrocarburos debido a la aplicación de una tecnología de remediación. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica.*
- 3) CENAPRED. (s.f.). Contaminación de suelos. Recuperado el 8 de octubre de 2010, de <http://www.cenapred.unam.mx/es/Investigacion/RQuimicos/ContaminacionSuelos>
- 4) Ortíz Brito, O., & Ize, I., & Gavilán, A. (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta Ecológica*, (69), 83-92.
- 5) Linares, L. C. F. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados: Instituto Mexicano del Petróleo.
- 6) Medina R. J. A., Vallejo A. S. A y Rocha J. M. (2001). Bases políticas para la prevención de la contaminación del suelo y su remediación. SEMARNAT.
- 7) YB. Acar and A. Alshawabkeh. (1993). *Envir Sci and Technol.*, 27, 2638.
- 8) Rutigliano L, Fino D, Saracco G, Specchia V, and Spinelli P, *J Appl Electrochem.* 38, 1035 (2008).
- 9) Martínez Gilbón, A.J., (2001). Electroremediación de suelos contaminados con Hidrocarburos., Universidad Autonoma Metropolitana: México, D.F. p. 47.
- 10) Hamed, J., Acar, Y. B., & Gale, R. J. (1991). Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(2), 241-271. doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:2(241)
- 11) De la Rosa Pérez, D., M. Teutli Leon, and M. Ramirez Islas, (2007). Electroremediación de Suelos Contaminados, una Revisión Técnica para su Aplicación en Campo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23.

- 12) Servicio Geológico Mexicano. (2011). Atlas de Riesgos del Estado de Tamaulipas. 2011, de Protección civil de Tamaulipas Sitio web: <http://proteccioncivil.tamaulipas.gob.mx/wp-content/uploads/2012/03/ATLAS-DE-RIESGOS-DEL-ESTADO-DE-TAMAULIPAS.pdf> .
- 13) Ibáñez, J.J. and F.J. Manríquez Cosío, (2011). Vertisoles (WRB, 1998). <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2011/10/06/140062> (in Spanish).
- 14). NRCS, Soil Classification. Natural Resources Conservation Service, (2009). Washington, DC. <http://www.soils.usda.gov/>.
- 15) Pérez Corona, M., y col., (2013) Electroremediation of hydrocarbons contaminated vertisol type soil employing different electrode configurations. Sustainable Environment Research, 2013.23(4): p. 285 288.
- 16) Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation—critical overview. Sci. Total Environ. 289: 97-121.
- 17) Saichek, R.E., Reddy, K.R. (2005).Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review. Environ. Sci. Technol. 35:115-192.
- 18) Rubén López-Vizcaíno López. (2013). Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha.
- 19) Teutli L. M (2003). Modelación matemática de la remediación electroquímica de suelos. Tesis Doctoral UAM-I.
- 20) Hau W. W. Trau W. D. Sucher J. N. Wong M. y Zohar Y. (2003). Surface- Chemistry technology for microfluidics. Journal Micromechanic Microengeneri. 13,272-278.
- 21) Marinava K. G. Alargova R. G. Denkov N. D. Velev O. D. Petsev D. N. Ivanov I. B y Borwankar R. P (1996) Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions Langmuir. 12,2045-2051.

- 22) Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. (1991). Electroosmotic removal of gasolina hydrocarbons and TCE from clay. *Journal of Environmental Engineering*. 118 (1) 68-83.
- 23) Saphiro, A. P., y Probstein, R. F. (1993). Removal of contaminants from saturated clay by electroósmosis. *Environmental Science and Technology*. 27 (2) 283-291.
- 24) Yang, G. C., y Long, Y. W. (1999). Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and fenton-like process. *Journal of hazardous materials*. 69 (3) 259-271.
- 25) Murillo-Rivera, B., I. Labastida, J. Barron, M.T. Oropeza-Guzman, I. González and M.M.M. Teutli-Leon, (2009). Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation. *Electrochim. Acta*, 54(7), 2119-2124.
- 26) Pérez Corona, M., y col., (2013). Evaluation of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti electrodes employed during the electroremediation of hydrocarbon-contaminated soil. *Sustain. Environ. Res.*, 23(4), 279-284.
- 27) Pérez Corona, M., y col., (2016). The Electrokinetic Treatment of Polluted Soil by Hydrocarbon: From Laboratory to Field. Chapter from the book. *Soil Contamination - Current Consequences and Further Solutions*. p. 290 305.
- 28) Aadnoy, Looyeh. (2011). *Petroleum rock mechanics mechanics: drilling operations and well designg*. Gulf Professional Publishing.
- 29) Chow-Pangtay S., (1998). *Petroquímica y sociedad*, Fondo de cultura económica, Cd. De México, México.
- 30) Wauquier J.P., (1991). *El refinio del petróleo*. Instituto Francés del Petróleo. Technip Editions, Paris, Francia.
- 31) Instituto Mexicano del Petróleo. Gobierno federal SENER. (2011) Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/>.

- 32) Jiménez S., (2012). Recuperación secundaria en campos de petróleo. E.T.S.I Minas, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- 33) Chow-Pangtay S., (1998). Petroquímica y sociedad, Fondo de cultura económica, Cd. De México, México.
- 34) Salager J. L., Briceño M. I., Bracho C. L., (2001). Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, pags. 455-495, Mérida, Venezuela.
- 35) Ortiz Brito O., Ize lema I., Gavilán García A. (2005). “La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México”. <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/422/restauracion.html>.
- 36) CEDRSSAR. (s.f.). Elementos para la definición de una política pública en México. Recuperado 12 de mayo de 2015 de <http://www.cedrssa.gob.mx/?doc=3046>.
- 37) Domínguez, J. M., & Schifter, I. (1992). Las arcillas: el barro noble: Fondo de Cultura Económica.
- 38) Fripiat, J. J. (1982). Advanced techniques for clay mineral analysis: invited contributions from the symposium held at the 7th International Clay Conference, September 6-12, 1981, Bologna and Pavia, Italy: Elsevier Scientific Pub. Co.
- 39) Tailleur, R.J. (1990). Low Surface Tension Oil Emulsion Drilling Fluids Gulf Research And Development Company.
- 40) Grim R.E. (1953). Clay Mineralogy. McGraw-Hill. Nueva York.
- 41) Déribéré M. Y Esme A. (1952). La bentonita: arcillas coloidales y sus usos. Ed. Aguilar S.A., Madrid.
- 42) Hevia, R. (2007). Bentonitas. Propiedades y usos industriales., Proyecto INTI-SEGEMAR.
- 43) Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados. Publicado noviembre de 2010 D. R. © SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

Subsecretaría de Gestión para la Protección Ambiental (SGPA) Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas (DGGIMAR) Esta publicación está disponible en la página de Internet de Semarnat <http://www.semarnat.gob.mx>.

44) Volke Sepúlveda, T. y Velasco Trejo, J. A. (2002). Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).

45) Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNATSSA1-2012. 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.

46) Yeung, A.T., Hsu, C., Menon, R.M. (1997). Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *J. Hazard. Mater.* 55: 221-237.

47) Pomès, V., Fernández, A., Houi, D. (2002). Characteristic time determination for transport phenomena during the electrokinetic treatment of a porous medium. *Chem. Eng. J.* 87: 251-260.

48) Popov, K., Yachmenev, V., Kolosov, A., Shabanova, N. (1999). Effect of soil electroosmotic flow enhancement by chelating reagents. *Colloids Surf. A.* 160: 135-140.

49) Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W. (2005). Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution. *Eng. Geol.* 77: 191-201.

50) Matson, E.D., Bowman, R.S., Lindgren, E.R. (2002). Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing. *J. Contam. Hydrol.* 54: 99-120.

51) Baraud, F., Tellier, S., Astruc, M. (1997). Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation. *J. Hazard. Mater.* 56: 315-332.

52) Baraud, F., Fourcade, M.C., Tellier, S., Astruc, M. (1998). Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 68: 105-121.

53) Al-Shaharani, S.S., Roberts., E.P.L. (2005). Electrokinetic removal of caesium from kaolin. *J. Hazard. Mater.* 122: 91-101.

- 54) Acar, Y.B., Alshawabkeh, A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Envir. Sci. Technol.* 27: 2638–2647.
- 55) Alshawabken, A.N., Gale, R.J., Ozsu-Acar, E., Brika, R.M. (1999) Optimization of 2D-D electrode configuration for electrokinetic extraction. *J. Soil Contamin.* 8: 617-635.
- 56) Chang, J.H., Liao, Y.C. (2006). The effect of critical operational parameters on the circulationenhanced electrokinetics. *J. Hazard. Mater.* 129: 186–193.
- 57) Badawy W.A., Ismail K.M. (1995). Stability of titanium and its passive films in acidic and neutral solutions. *Indian J. Chem. Technol.* 2: 93-98.
- 58) Lindgren E.R., Mattson E.D. (1995): United States Patent: 5435895.
- 59) Clarke R.L., Lafeman R., Pool W., Clarke S.R. (1998): United States Patent: 5846393.
- 60) Sogorka, D.B., Gabert, H., Sogorka, B.J. (1998). Emerging technologies for soils contaminated with metals electrokinetic remediation. *Hazard. Ind. Wastes.* 30:673-685.
- 61) Reddy, K., Donahue, M., Sasaoka, R. (1990). Preliminary assessment of electro-kinetic remediation of soil and sludge contaminated with mixed waste. *J. Air Waste Managem. Assoc.* 49: 823-830.

## **CAPÍTULO 2**

### ***Desarrollo experimental***

---

## 2.1. Parámetros de diseño y materiales.

Actualmente, el desarrollo de celdas de electroquímicas ha logrado despertado un particular interés, debido a su aplicación para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo. Esta tecnología ha probado ser factible en aplicaciones a nivel laboratorio y pruebas a nivel piloto; sin embargo, no existen celdas estandarizadas que permitan investigar los efectos de una gran variedad de parámetros que contribuyen en la optimización del proceso de extracción electrocinética en suelos. <sup>[1]</sup>

El término “celda electrocinética” es utilizado para definir un dispositivo que consiste de dos electrodos (conductores electrónicos) cada uno en contacto con una solución electrolítica (conductor iónico). Los electrodos están separados por una interfase permeable. Donde cabe mencionar que para producir una reacción en las soluciones electrolíticas hay que implementar la circulación de una corriente eléctrica externa (proceso no espontáneo). Como consecuencia se genera una diferencia de potencial eléctrico que induce los fenómenos electrocinéticos. <sup>[2]</sup>

### 2.1.1 Parámetros de funcionalidad de una celda electrocinética.

La simplicidad, determina que un diseño debe ser simple y cumplir con los requerimientos mínimos necesarios que demanda el proceso en estudio.

El diseño de celda debe facilitar el proceso de operación de rutina, incluyendo ensamble y manejo del dispositivo, inserción de muestras, extracción de productos (sólidos, líquidos y gases), mantenimiento del dispositivo, inspección, limpieza y reemplazo de electrodos. De igual manera se debe contemplar que el conjunto de elementos permita controlar el mayor número de variables del sistema en estudio mediante su monitoreo. <sup>[3]</sup>

Es esencial mantener el control visual de los cambios que puedan presentarse durante el proceso de electroremediación.

Las investigaciones hasta ahora realizadas, indican que los aparatos utilizados en electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, varían en forma, tamaño, materiales, variables de monitoreo, materiales de electrodo, accesorios y adaptaciones

efectuadas en la celda. Para el caso presentado en esta tesis se consideraron los siguientes parámetros.

### 2.1.2. Materiales para construcción de la celda.

En general, los materiales empleados para la construcción de celdas de electroremediación han preferido el vidrio [4- 6], el acrílico [7- 9] el plexiglás [10- 12] y policarbonato para su elaboración.

En el presente trabajo se utilizó una celda de acrílico transparente de  $\frac{1}{2}$  pulgada de espesor y cuyas dimensiones se establecieron en 20 cm de longitud, 9 cm de largo, y 10 cm de ancho. Así mismo cuenta con dos ranuras por medio de las cuales se insertan los electrodos Figura 2.1.

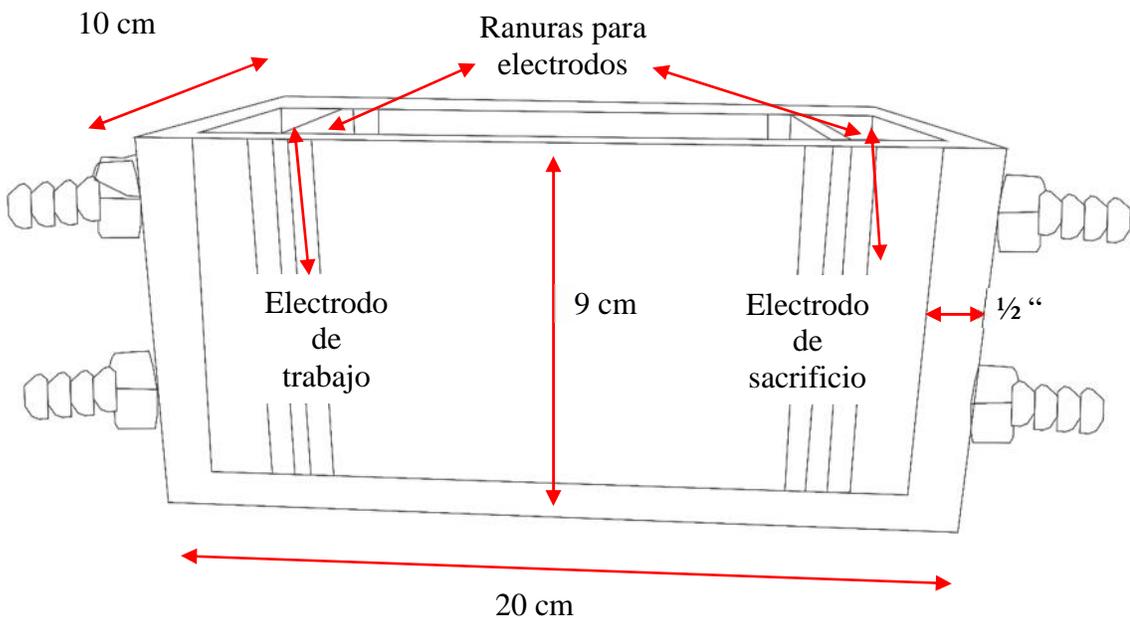


Figura 2.1. Celda electroremediación de dos electrodos.

### 2.1.3 Materiales de electrodos.

Dentro de los materiales más adecuados y comúnmente utilizados por los investigadores se han propuesto el grafito, acero al carbón, acero inoxidable, platino, oro y plata <sup>[5, 13]</sup>; mientras que en aplicaciones de campo o estudios a nivel planta piloto, es más apropiado el uso de materiales más baratos, pero confiables como el acero inoxidable, el titanio y el titanio con recubrimientos electrocatalíticos de mezcla de óxidos.

) El electrodo de trabajo utilizado fue de carbón vítreo reticulado de 65 ppi, el cual es un material de esponja de poro abierto compuesto únicamente de carbón vítreo reticulado. Es una forma de carbón tipo vidrio, el cual combina algunas de las propiedades del vidrio con algunas de las propiedades del carbón industrial normal. Presenta un alto volumen de vacío (97%), un área superficial alta combinada con una rigidez de soporte, baja resistencia al flujo de fluidos y resistencia elevada a las altas temperaturas en ambientes no oxidantes. <sup>[14]</sup>



Figura 2.2 Carbón vítreo reticulado. <sup>[15]</sup>

) El electrodo de sacrificio utilizado fue de acero el cual, a nivel de aplicación real, es muy utilizado por ser considerado un material de costo inferior <sup>[13]</sup>. El electrodo es de una lámina de acero al carbón calibre 18, perforado para facilitar el flujo de una sustancia electrolítica a través del sistema. <sup>[16]</sup>



Figura 2.3 Electrodo de acero

La importancia en la elección de los materiales de electrodo, radica principalmente en que afecta directamente la velocidad de la reacción de electrodo, pero la limitación en la práctica es por consideraciones de costos, su facilidad de manufactura y tamaño. <sup>[14-15]</sup>

#### 2.1.4 Reactivos, materiales y equipos.

En la siguiente Tabla 2.1 se menciona los componentes principales de la arcilla comercial bentonita sódica.

Tabla 2.1. Especificaciones de la bentonita sódica comercial. <sup>[22]</sup>

| Especificaciones                                |        |                      |
|---|--------|----------------------|
| Análisis de Bentonita comercial (Na) fundición. |        |                      |
| Componentes                                     | % Masa | PM ( $\frac{g}{g}$ ) |
| SiO <sub>2</sub>                                | 63.59  | 60.08                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 21.43  | 101.96               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 3.78   | 159.69               |
| CaO   | 0.66   | 56.1                 |
| MgO   | 2.03   | 40.30                |
| Na <sub>2</sub> O                               | 2.7    | 61.97                |
| K <sub>2</sub> O                                | 0.31   | 94.2                 |
| Agua ligada                                     | 5.5    | 31.58                |
| Total   | 100    | 605.88               |

Como agente contaminante se tienen como sustancia de interés los HTP's, los cuales poseen las siguientes las siguientes características:

- ) Densidad: 0.9696 g/cm<sup>3</sup>.
- ) 14.40 grados API.
- ) 21.66% Saturados, 30.57% Aromáticos, 24.35% Resinas y 23.41% Asfaltenos.

En las Tabla 2.2, 2.3, 2.4 se enlistan los reactivos, equipos utilizados y materiales en el desarrollo del proyecto respectivamente.

Tabla 2.2 Reactivos empleados en el proyecto.

| Reactivo                  |   | Pureza | Marca             | CAS       |
|---------------------------|---|--------|-------------------|-----------|
| Solventes                 | Acetona   | 99.9%  | Sigma-Aldrich     | 67-64-1   |
|                           | Heptano   | 95%    | Sigma-Aldrich     | 142-82-5  |
|                           | Ciclohexano   | 99%    | Sigma-Aldrich     | 110-82-7  |
| Electrolitos              | NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 12 H <sub>2</sub> O | 99%    | Productos Q. Mty. | 7784-25-1 |
|                           | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 99%    | FERMONT           | PQ63901   |
| Indicador de pH           | Azul de bromofenol  | 99%    | Sigma-Aldrich     | 115-39-9  |
| Preparación de soluciones | Agua desionizada  | 99.5%  | Sigma-Aldrich     | 7732-18-5 |

Tabla 2.3 Equipos empleados en el proyecto.

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Eliminador de 1.5 a 12 Vcc,   ELI-055 | Convertidor de voltaje, Marca: Steren<br>Especificaciones: 110/220 V, 60/50 Hz.                              |
| Multímetro   MUL-285                  | Medidor profesional auto rango, Marca: Steren  |
| Celda electrocinética                 | Fabricada en acrílico transparente $\frac{1}{2}$ pulgada, 20 cm de longitud, 9 cm de altura y 10 cm de ancho |
| Bomba peristáltica                    | MASTERFLEX precision tubing with Model 77200-60. PPS/SS, 6-600 rpm   |
| Electrodo para la medición de pH      | Medidor de pH/mV de mesa. Modelo SM-25CW   |
| Extractor soxhlet                     | Sistema de extracción de vidrio marca pyrex, integrado con mangueras de látex, con parrilla de calentamiento |
| Espectrofotómetro UV-VIS              | Marca: Agilent Technologies CARY -60 UV-VIS  |
| Espectrofotómetro FT-IR               | Marca: Perkin Elmer Modelo: FT-IR  |

Tabla 2.4 Materiales en el proyecto.

|   |  |
|---|--|
| Electrodos de trabajo                   | Carbón vítreo reticulado 65 ppi                |
| Electrodo de sacrificio                 | Lámina perforada de acero al carbón calibre 18 |
| Electrodo para la medición de pH        | Medidor de pH/mV de mesa. Modelo SM-25CW       |
| Electrodo para medición de pH en suelos | Soil Survey Instrument pH                      |

## 2.2. Metodología para el proceso electrocinético.

A continuación, se presentan algunas de las variables a considerar dentro de los parámetros físicos del sistema experimental de remediación electrocinética.

### 2.2.1 Humedad.

En cuanto al porcentaje de humedad contenido en el sustrato, es recomendable determinar la cantidad de humedad que un suelo retiene contra la gravedad. De tal manera que cuando se deja drenar libremente y principalmente cuando se trata de suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo. Por lo que la medición de humedad se realiza sólo en función del porcentaje de agua que retiene este tipo de suelos.

La técnica analítica utilizada para esta medición es por vía gravimétrica <sup>[17]</sup>, para así determinar únicamente la cantidad de agua contenido en los suelos. La humedad del suelo se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda, y después de haberse secado en la estufa hasta obtener un peso constante. Por lo tanto, se utilizó la siguiente fórmula para encontrar el porcentaje de humedad contenido en el sustrato a analizar.

$$\%H = \frac{(P_{ir} - P_f)}{P_{in}} * 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Obteniendo que un  $\pm 43\%$  de humedad es ideal para tratar el sustrato en la celda, con el fin de conseguir que el sustrato cambie de su forma granular seca, y sea un conglomerado húmedo por el cual se pueda favorecer la aplicación de la técnica electrorremediación y así favorecer el transporte de especies por los mecanismos de electroósmosis, electroforesis.

### 2.2.2 pH.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a un suelo mojado, el gradiente de pH generado y las variaciones espaciales debido a la descomposición del agua por electrólisis, afectan directamente propiedades superficiales del suelo como: la capacidad de intercambio catiónico, la capacidad de adsorción de iones (cationes y aniones).<sup>[18,19]</sup>

### 2.2.3 Tiempo.

Los experimentos reportan tratamientos electroquímicos con una gran variedad de tiempos, mismos que van desde unas pocas horas hasta varios meses<sup>[20]</sup>. Para el presente trabajo se consideró un intervalo de 6 y 24 h como intervalos mínimo y máximo de aplicación de tratamiento de electroremediación.

### 2.2.4. Sistema general de electroremediación.

El presente estudio involucró la implementación de un sistema experimental, con el cual se le dio tratamiento a un suelo del tipo arcilloso (bentonita sódica) dopado con presencia de hidrocarburos. En cuanto al sistema de electroremediación, se utilizó una configuración de dos electrodos, el electrodo de trabajo y el electrodo de sacrificio. Para el electrodo de trabajo se utilizó carbón vítreo reticulado (CVR) de 65 ppi, y para el electrodo de sacrificio se utilizó lámina de acero al carbón perforada calibre 18.

Se han reportado intervalos que van desde 40-200 V<sup>[18,20]</sup> para la aplicación de potencial en celdas electrocinéticas. Sin embargo, para evitar los efectos adversos debido al incremento en la temperatura y teniendo en cuenta el rango del eliminador de 1,5 a 12 Vcc, 500 mA ELI-055 se le suministró una diferencia de potencial de 9 V indicándolo en el selector del equipo.

Así mismo se adaptó a la celda de acrílico una bomba peristáltica Cole-Parmer. En cuanto a los pozos catódico y anódico se conectaron por una manguera de plástico ¼ in de diámetro interior para así mantener el flujo de iones por medio de peristaltismo. Por otra parte, el flujo de la bomba se estableció una velocidad de 150 rpm equivalente a 425 ml/min con el cual se recircula el electrolito soporte al sistema. En términos generales se ejemplifica el sistema descrito anteriormente en la Figura 2.4. En la siguiente lista se enumeran los componentes del sistema electrocinético:

- |                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1.-Bomba peristáltica.                | 5.-Pozo catódico      |
| 2.-Manguera de plástico transparente. | 6.-Celda de acrílico  |
| 3.-Electrodo de trabajo               | 7.-Pozo anódico       |
| 4.-Electrodo de sacrificio            | 8.-Eliminador ELI-055 |

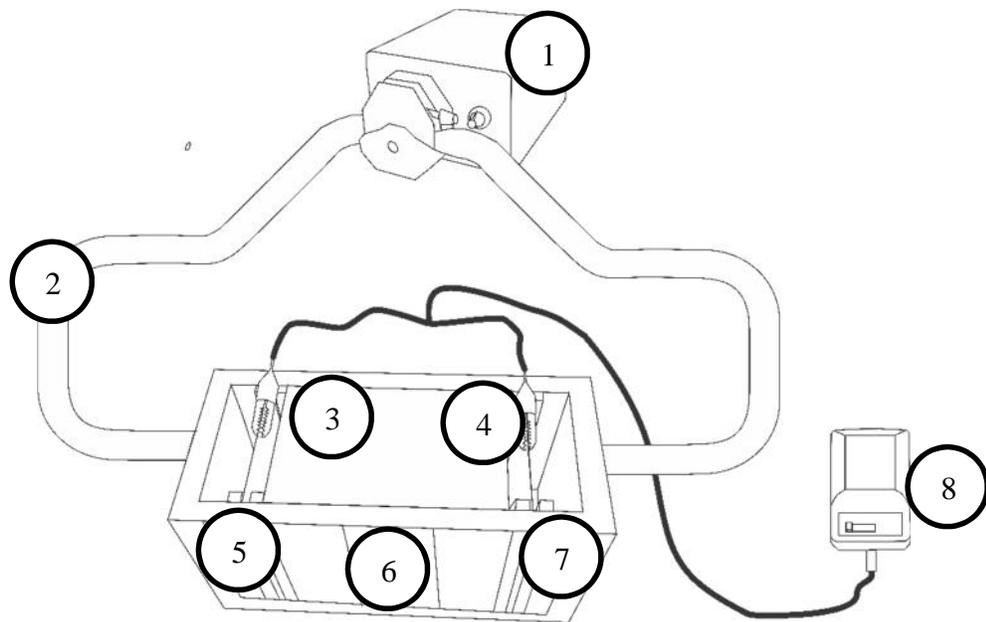


Figura 2.4. Sistema de electrocinético de dos electrodos.

#### 2.2.5. Preparación del sustrato de estudio.

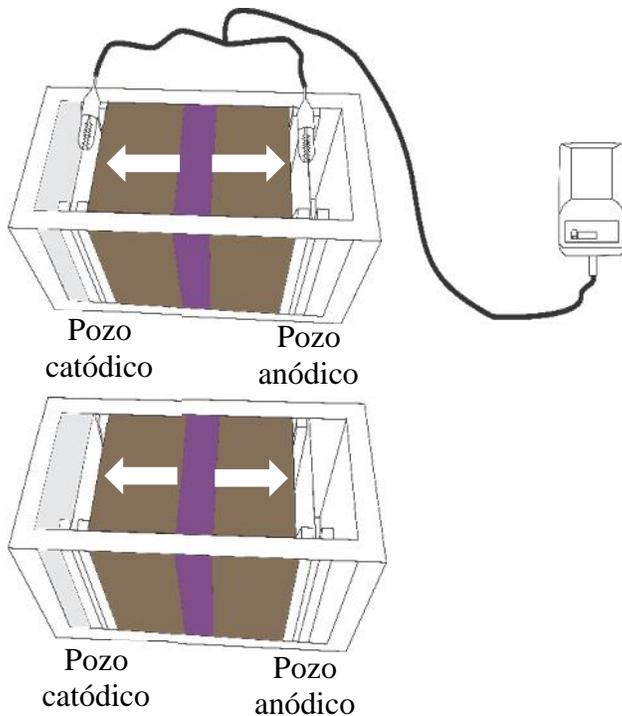
Para demostrar que es posible la implementación de la técnica de remediación en contaminantes de tipo orgánico, se incorporó el uso del trazador azul de bromofenol. Por lo tanto, se empleó este colorante debido a que es un compuesto orgánico de alto peso

molecular y cuyas variaciones de coloración comprenden dentro del rango de pH (3-4,6), teniendo así un tono amarillo en el rango ácido y un tono azul en el rango alcalino, su estructura se observa en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Estructura de trazador azul de bromofenol.

En cuanto a la adición del trazador, se mezclaron 0.3 g de colorante con 100 g de sustrato ya tratado al 40% de humedad. En cuanto al análisis de la migración del trazador a través del sustrato, se registró el comportamiento en el pozo catódico para cada uno de los casos de estudio (Figura 2.6) mediante a la toma de muestras de la solución contenida en este, llevada a cabo por periodos de una hora, a su vez se analizó mediante espectrofotometría UV-Vis para así obtener el dato de concentración correspondiente al trazador, de igual manera se realizó el monitoreo de manera visual para así corroborar que existe migración por la muestra de sustrato que está sujeta a análisis. El compuesto orgánico azul de bromofenol es capaz de indicar a través de su coloración hacia donde están migrando las especies contenidas en el sistema, dependiendo del tipo de estructura que posean y su capacidad disociación en iones al aplicarse corriente eléctrica. Se elaboró la curva de calibración a diferentes concentraciones del trazador, a una longitud de onda de 590 nm.



Caso de estudio (a).  
Migración del Azul de bromofenol hacia el pozo catódico con aplicación de corriente eléctrica.

Caso de estudio (b).  
Migración del Azul de bromofenol hacia el pozo catódico sin aplicación de corriente eléctrica.

Figura 2.6. Evaluación del trazado azul de bromofenol en la celda electrocinética.

Por otra parte, para analizar el proceso electrocinético a través del sustrato de estudio, es necesario el uso de un electrolito soporte como fluido de locomoción. Es importante destacar que la elección del electrolito soporte está en función del tipo de sustrato a tratar, por lo tanto, se prepararon soluciones de  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.1 M en relación (1:1) para recircular en la celda de tratamiento electroquímico. Ambas soluciones se prepararon con agua desionizada de 18 grado HPLC.

En cuanto a la preparación del sustrato de estudio, en la Figura 2.7 se ejemplifica el diagrama de la metodología usada en este proyecto, la cual abarca la preparación de la bentonita sódica en la celda con los agentes contaminantes. De tal manera que el indicador azul de bromofenol y los HTP's tienen una concentración superior al límite máximo permisible establecido por la NOM-138-SEMARNATSSA1-2012. <sup>[21]</sup>

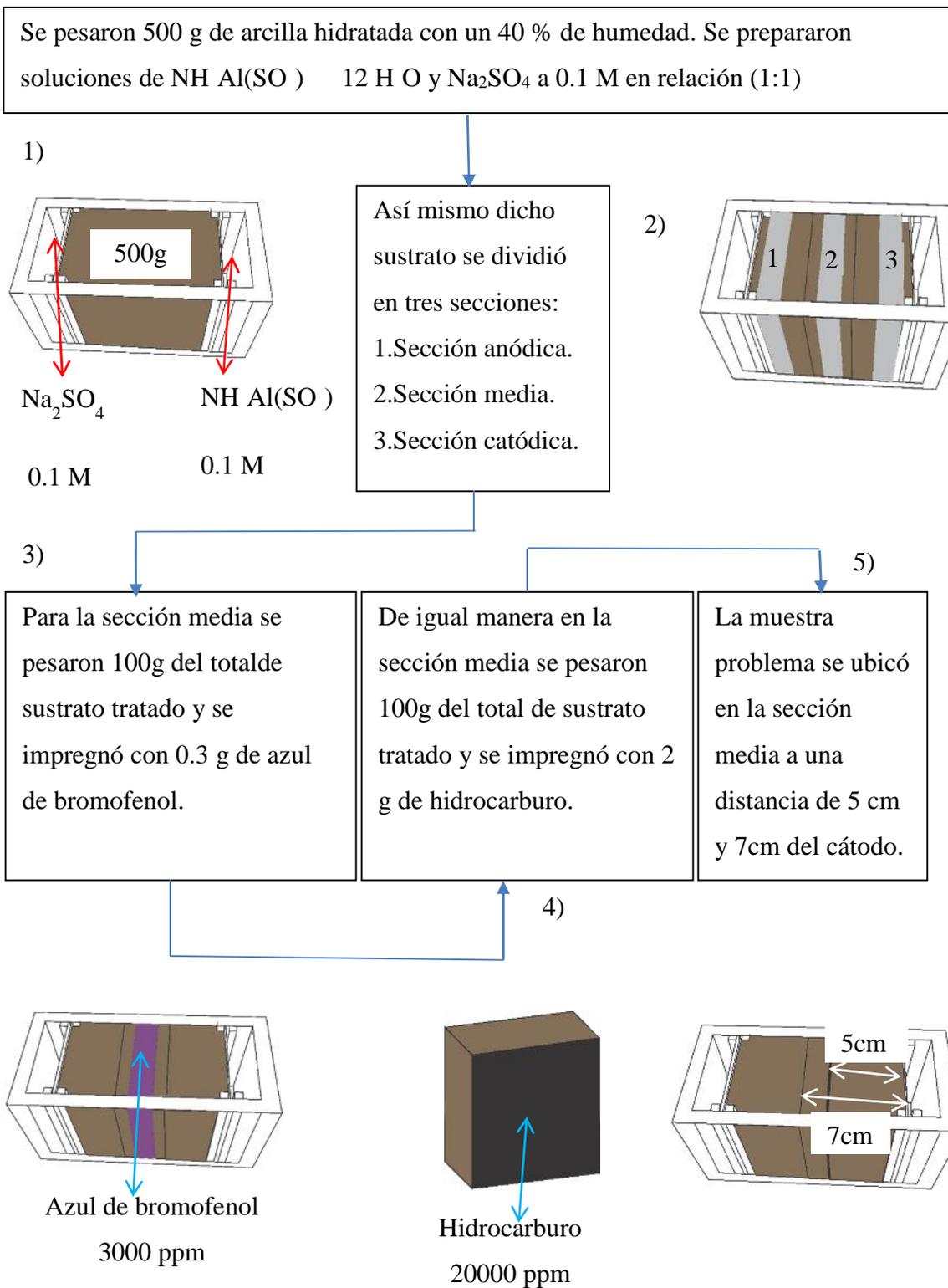


Figura 2.7. Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.

2.2.6. *Monitoreo y consideraciones en el estudio de las variables del proceso electrocinético.*

Con el objetivo de registrar la variación de los factores que están involucrados en los fenómenos electrocinéticos, fue necesario llevar a cabo la distribución de los puntos de medición, con el cual se obtuvieron los datos necesarios para el monitoreo de las variables que interfieren en el proceso de electrorremediación (pH, voltaje, amperaje). Se realizó el monitoreo dichas variables, ubicando un instrumento de medición específico (multímetro de autorango, y medidor de pH soil survey), en cada uno de los puntos establecidos en el sistema de coordenadas.

En la siguiente Figura 2.8 se observa la distribución de puntos en base a un sistema de coordenadas isométrico en una cuadrícula de 12 x 8 cm, correspondientes al área comprendida entre los dos electrodos dentro de la celda.

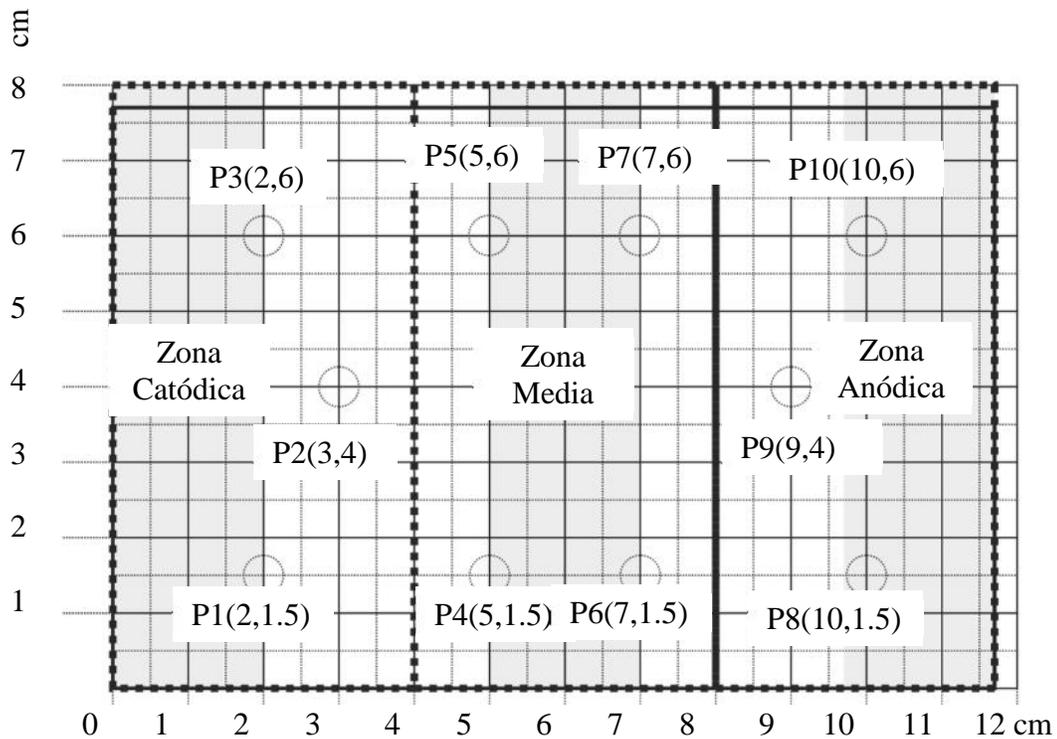


Figura 2.8. Sistema de coordenadas puntuales para la medición de las variables.

. La ubicación de puntos de medición de las variables involucradas en el proceso de remediación se realizó en tres zonas que corresponden a la zona catódica, cuyo rango

comprende entre 0-4 cm, la zona media con un rango de 4-8 cm y la zona anódica en el intervalo de 8-12 cm. Se estableció un sistema de coordenadas para cada punto, esta distribución es la mínima permitida por el programa para crear los diagramas de isonivel y para así obtener un mapeo de datos mediante el software Surfer 8 (Anexo 1).

En la siguiente Figura 2.8 se observa la distribución de puntos de medición, ya con el sistema de coordenadas acoplado a la celda de acrílico.

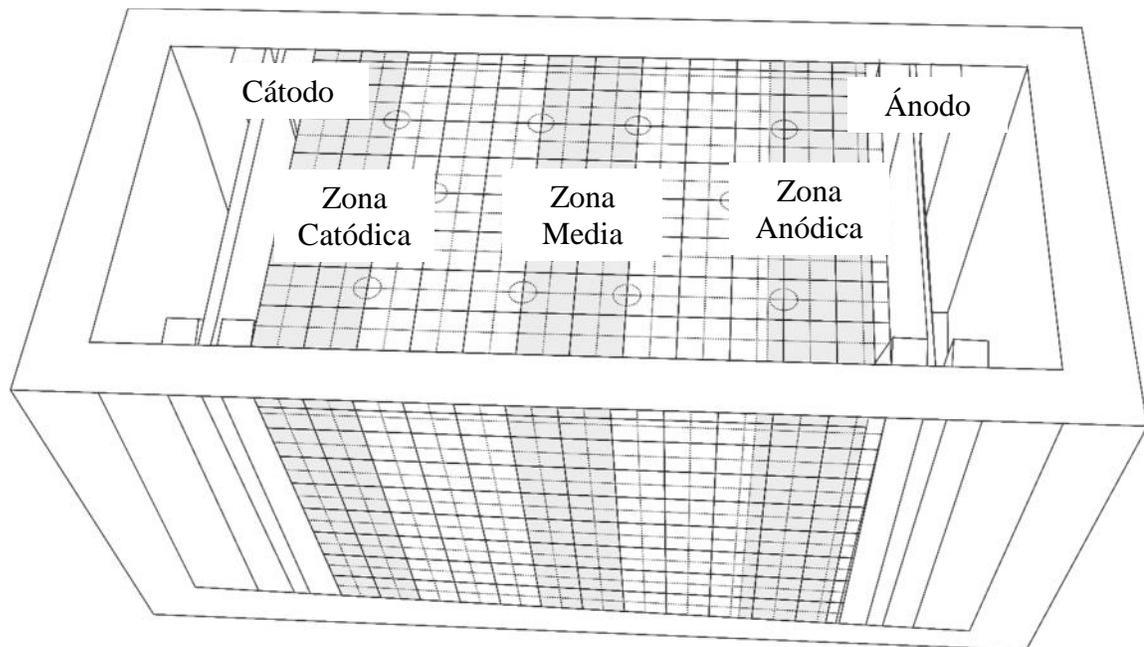


Figura 2.8. Vista posterior de la celda de acrílico.

#### 2.2.7. Extracción y determinación de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de suelo.

Para extraer los hidrocarburos de suelos contaminados se utiliza el método de refluo con equipo Soxhlet. El método de extracción consiste calentar a temperatura de ebullición (34°C-35°C) del solvente éter etílico, para que al evaporarse alcance el refrigerante. El éter etílico se condensa hasta donde se encuentra el cartucho con 5 g de muestra, de donde extrae y regresa al matraz de bola con hidrocarburos totales del petróleo extraídos. El proceso se repite y continua por un periodo de 8 h.

En la siguiente Figura 2.9 se observa la metodología para la extracción de hidrocarburos totales del petróleo.

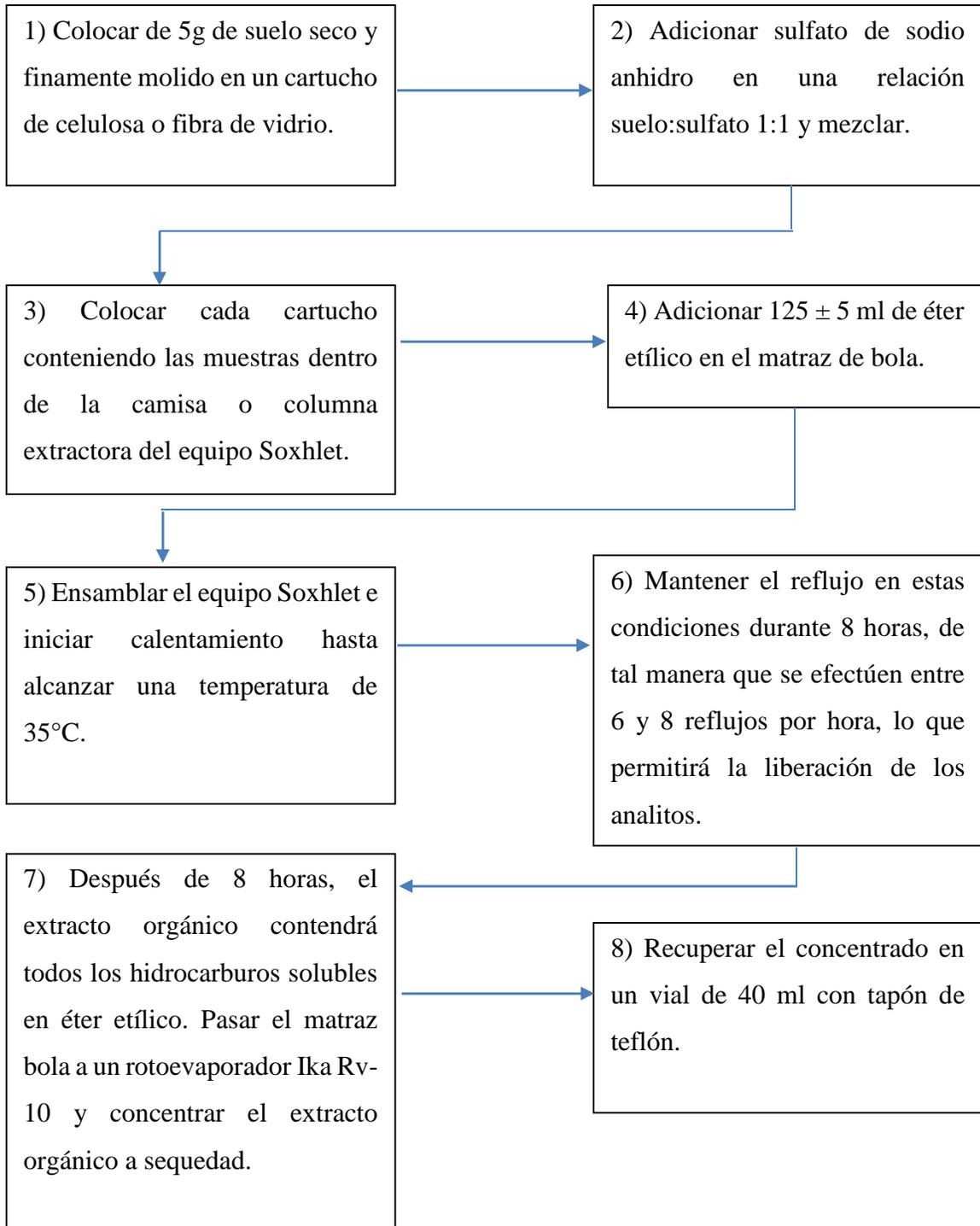


Figura 2.9 Metodología para la extracción de HTP's con equipo soxhlet.

En la siguiente Figura 2.10 se observa la representación gráfica del equipo soxhlet empleado para la extracción de hidrocarburos totales del petróleo.



Figura 2.10 Equipo soxhlet.

Para la determinación gravimétrica de las 9 muestras de sustrato tratadas por electroremediación, se utilizó la diferencia en peso que corresponde al contenido total de HTPs. Para hacer el cálculo de concentración de hidrocarburos totales del petróleo provenientes de la muestra, se consideró la cantidad de sustrato que se pesó para la extracción, así como la humedad de la muestra. El resultado se expresa en mg de HTP/kg de suelo seco, y se calcula de la siguiente manera:

$$H \left( \frac{m}{k} \right) s_1 = \frac{(R - R_0) * (F)}{(P * F)} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

HTPs (mg kg<sup>-1</sup> de s.s.) = hidrocarburos totales del petróleo en mg/ kg de suelo seco.

RA= peso (mg) del recipiente vacío a peso constante.

RB = peso (mg) del recipiente con el extracto orgánico concentrado.

P = cantidad de suelo extraído (g).

FH = factor de corrección de humedad (1-(%humedad/100)).

FC = factor de corrección para transformar a kg de s.s. = 1 000.

#### 2.2.8. *Espectroscopia UV-Vis.*

A través de la espectroscopia UV-vis la cuantificación de contaminantes por compuestos orgánicos en sustratos. El método de espectroscopia UV-Vis es una de las técnicas más amplia y frecuentemente utilizada para la caracterización de compuestos orgánicos en sustratos.

Se elaboró la curva de calibración con los datos de absorbancia máxima obtenidos, para el compuesto orgánico azul de bromofenol, se utilizó una solución patrón con una concentración que va desde los 5 ppm hasta 40 ppm. <sup>[13]</sup>

Para visualizar el comportamiento de migración y electromigración en el sistema electrocinético se seccionó el estudio en dos partes, la primera que corresponde al estudio de migración del trazador azul de bromofenol, sin aplicación de corriente y la segunda sección con aplicación de corriente.

*1) Uso de trazador sin aplicación de corriente eléctrica*

*2) Uso de trazador con aplicación de corriente eléctrica.*

Para observar la migración (con aplicación de corriente eléctrica y sin aplicación de corriente eléctrica) del trazador azul de bromofenol se tomaron lecturas (solución de indicador en el pozo catódico con la solución de electrolitos) cada hora en el pozo catódico para cuantificar de manera ex situ por medio del espectrofotómetro UV-Vis CARY 60, Teniendo como periodo máximo 24 h y un monitoreo cada hora en un periodo de 6 h. (Anexo 2).

#### 2.2.9. *Espectrometría de infrarrojo (FTIR).*

Para analizar el contenido de las muestras y corroborar la presencia de los grupos funcionales de hidrocarburos, se empleó la técnica de espectrometría de infrarrojo con un espectrofotómetro Perkin – Elmer, sobre un cristal de KBr (Anexo 3).

### Referencias bibliográficas.

- 1) Yeung, A.T., Scott, T. B., Gopinath, S., Menon, R. M., y Hsu, C. “Desing, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies” *Geotechnical Testing Journal*. 1997a, 20 (2) 199-210.
- 2) Brown, T.L., LeMay, H. E., y Bursten, B. E. “Química La Ciencia Central”, 1991, 5<sup>a</sup> Ed. Prentice Hall.
- 3) Oyanader, R. M. “Physicochemical and hydrodynamics aspects of electrokinetics in soil remediation” Doctor of Philosophy, 2004. Florida State University.
- 4) Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. “Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay” *Journal of Environmental Engineering*. 1991, 118 (1) 68-83.
- 5) Yang, G. C., y Long, Y. W. “Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and fenton-like process” *Journal of Hazardous Materials*. 1999, 69 (3) 259-271.
- 6) Ko, S. O., Schlauman, M. A., y Carraway, E. R. ”Cyclodextrin enhanced electrokinetic removal of phenantrene from a model clay soil. *Environmental Science and Technology*” 2000. 34 (8) 1535-1541.
- 7) Saphiro, A. P., y Probststein, R. F. “Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis” *Environmental Science and Technology*. 1993, 27 (2) 283-291.
- 8) Kim, S-O., Moon, S-H., y Kim, K-W., “Enhanced electrokinetic soil remediation for removal organic contaminants” *Environmental Technology*. 2000, 21, 417-426.
- 9).Maini, G., Sharman, A. K., Knowles, C. J., Sunderland, G. y Jackman, S. A. “Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2000, 75, 657-664.

- 10) Li, A., Cheung, K. T., y Reddy, K. R., "Cosolvent - enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene" *Journal of Environmental Engineering*. 2000, 126 (6) 527-533.
- 11) Jackman, S. A., Maini, G., Sharman, A. K., Sunderland, G. y Knowles, C. J. "Electrokinetic movement and biodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in silt soil" *Biotechnology and Bioengineering*. 2000, 71 (1) 40-48.
- 12) Sang, L. H., y Lee, K. "Bioremediation of diesel-contaminated soil by bacterial cells transported by electrokinetics" *Journal Microbiology and Biotechnology*. 2001, 11 (6) 1038-1045.
- 13) Virkutyte, J., Sillanpaa, M., y Latostenmaa, P. "Electrokinetic soil remediation-critical overview" *The Science of the Total Environment*. 2002, 289, 97-121.
- 14) <http://www.ch.ic.ac.uk/kucernak/research/electrocatalysis.html>. Julio 1997
- 15) Ferrari, P. E. - "Obtenção e caracterização de carbono vítreo reticulado", São José dos Campos, Instituto tecnológico da Aeronáutica, 109p., (Mestrado) (1996).
- 16) Gregory DP (1990). En: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol 21, White RE, Bockris JO'M, Conway BE (eds) Plenum Press, NuevaYork, pgs 239-28
- 17) Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. Instituto Mexicano del Petróleo Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- 18) Probst, R. F. y Hicks, R. E. "Removal of contaminants from soils by electric fields" *1993 Science.*, 260, 498-503.
- 19) Dzenitis, J. M., "Soil chemistry effects and flow prediction in electroremediation of soils". *Environmental Science and Technology*. 1997, 31, 1191-1197.
- 20) Page, M. M., y Page, C. L. "Electroremediation of contaminated soils" *Journal of Environmental Engineering*. 2002, 128 (3) 208-218.

- 21) Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNATSSA1-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) (Secretaría de Salud)  
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/32/1/mx/normatividad.html>  
[www.profepa.gob.mx/innovaportal/.../nom-138-semarnat.ssa1-2012.pdf](http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/.../nom-138-semarnat.ssa1-2012.pdf)
- 22) [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5567/pm\\_bentonita\\_2014.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5567/pm_bentonita_2014.pdf)

# **CAPÍTULO 3**

## ***Resultados y Evaluación del proceso electrocinético***

---

### 3.1 Resultados y evaluación del proceso electrocinético.

Para alcanzar el primero de los objetivos parciales, se ha establecido un diseño de celda electro química como sistema experimental, cumpliendo con los requerimientos establecidos de los principios fundamentales aplicados en electroquímica. [1, 2]

#### 3.1.1 Diseño de la celda.

Desde el punto de vista de la electroquímica este diseño de celda cuenta con la facilidad del ensamble y fácil adecuación del dispositivo, motivos por los cuales se facilita el proceso de operación, de tal manera que en la Figura 3.1. se observan sus características.

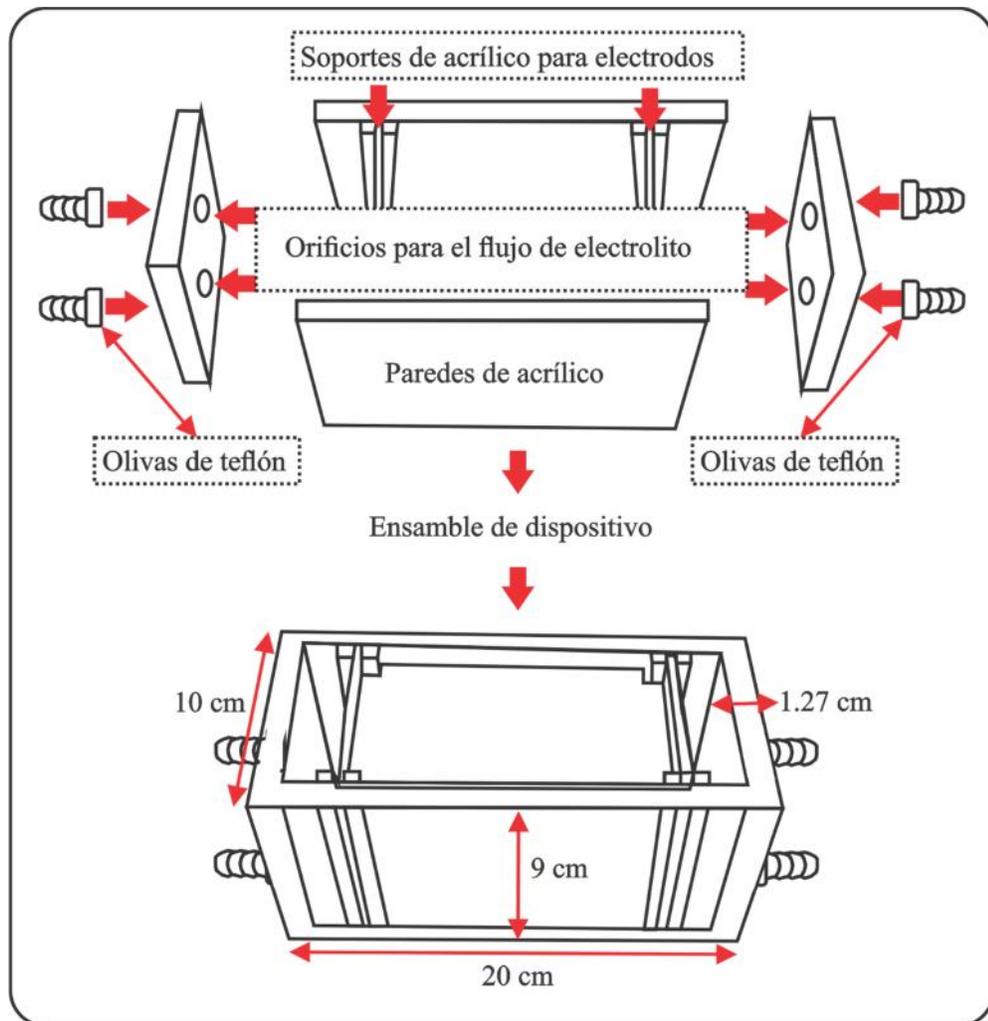


Figura 3.1. Características del dispositivo de celda.

Actualmente no existe un único dispositivo estandarizado que posea los parámetros ideales para llevar a cabo una electroremediación, por lo que las investigaciones hasta ahora realizadas <sup>[3-15]</sup>, indican que los dispositivos utilizados en electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, varían en forma, tamaño, materiales, variables de monitoreo, materiales de electrodo, accesorios y adaptaciones efectuadas en la celda. En la Figura 3.2 se observa el dispositivo de celda utilizada para este proyecto.



Figura 3.2. Dispositivo de celda en el proyecto.

Para alcanzar el segundo y tercero de los objetivos parciales se han llevado a cabo ensayos a escala de laboratorio. Se observaron los comportamientos de migración y electromigración de los compuestos orgánicos en el sustrato de estudio registrándose los siguientes resultados.

### *3.1.2 Resultados de pruebas experimentales de migración y electromigración de compuestos orgánicos en el sustrato de estudio.*

En primer lugar, se evaluó el estudio de la migración del trazador azul de bromofenol, sin aplicación de corriente eléctrica de los cuales se observaron los siguientes resultados en las Tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3.1 Condiciones iniciales del uso de trazador en la celda.

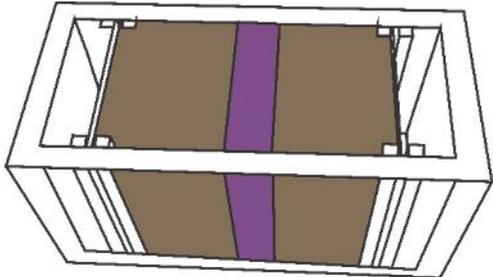
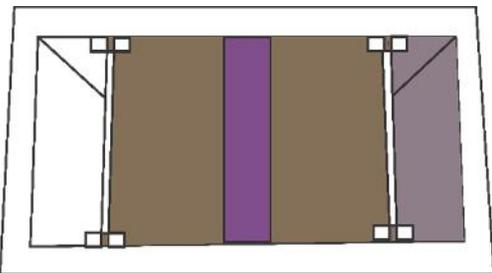
| Imagen real  | Esquema representativo   |
|--|--|
|  <p data-bbox="331 558 456 594">Ánodo (-)</p> <p data-bbox="646 558 787 594">Cátodo (+)</p> |  <p data-bbox="911 558 1036 594">Ánodo (-)</p> <p data-bbox="1230 558 1372 594">Cátodo (+)</p> |

Tabla 3.2 Condiciones finales del uso de trazador en la celda.

| Imagen real   | Esquema representativo  |
|---|---|
|  <p data-bbox="371 1161 496 1197">Ánodo (-)</p> <p data-bbox="688 1161 829 1197">Cátodo (+)</p> |  <p data-bbox="915 1161 1040 1197">Ánodo (-)</p> <p data-bbox="1230 1161 1372 1197">Cátodo (+)</p> |

Por lo tanto, la Tabla 3.1 muestra las condiciones iniciales de la celda con el trazador, en la cual la celda fue preparada tal como se ha descrito en el capítulo dos y en la Tabla 3.2 se observa el resultado visual de la migración del trazador a través de la celda, desde la sección media hasta la zona catódica correspondiendo al comportamiento descrito en la literatura. <sup>[3-5]</sup>

En la siguiente Tabla 3.3 se observa el registro de la migración del trazador azul de bromofenol al pozo catódico a partir de la sección media de la celda sin la aplicación de corriente. El análisis se realizó por medio de espectroscopia UV-Vis donde se encontraron señales en la longitud de onda de 590 nm correspondiente a dicho compuesto orgánico.

Tabla 3.3. Lecturas máximas de absorbancia del trazador en el pozo catódico.

| Tiempo (h) | Concentración (mgL-1) |
|------------|-----------------------|
| 1          | 3.10                  |
| 2          | 2.12                  |
| 3          | 24.96                 |
| 4          | 21.65                 |
| 5          | 9.11                  |
| 24         | 40.61                 |

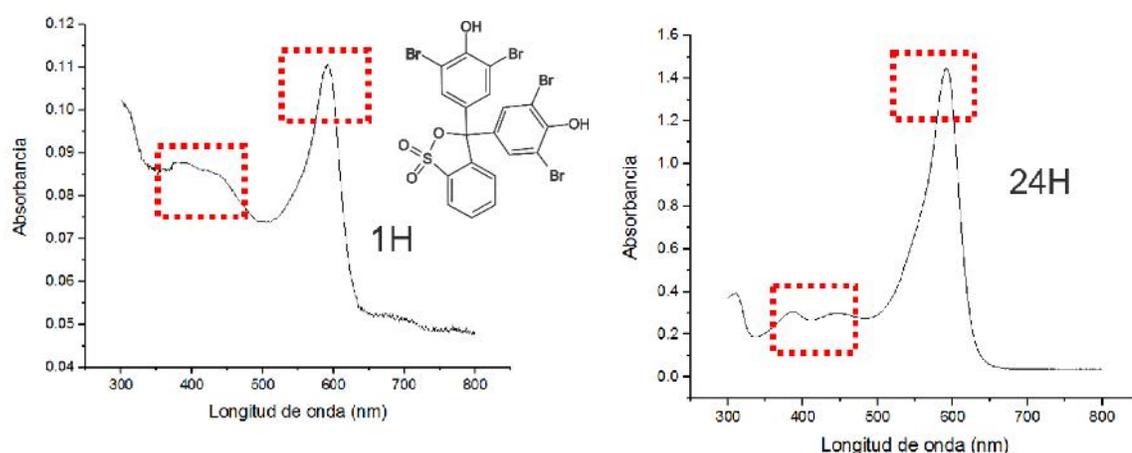


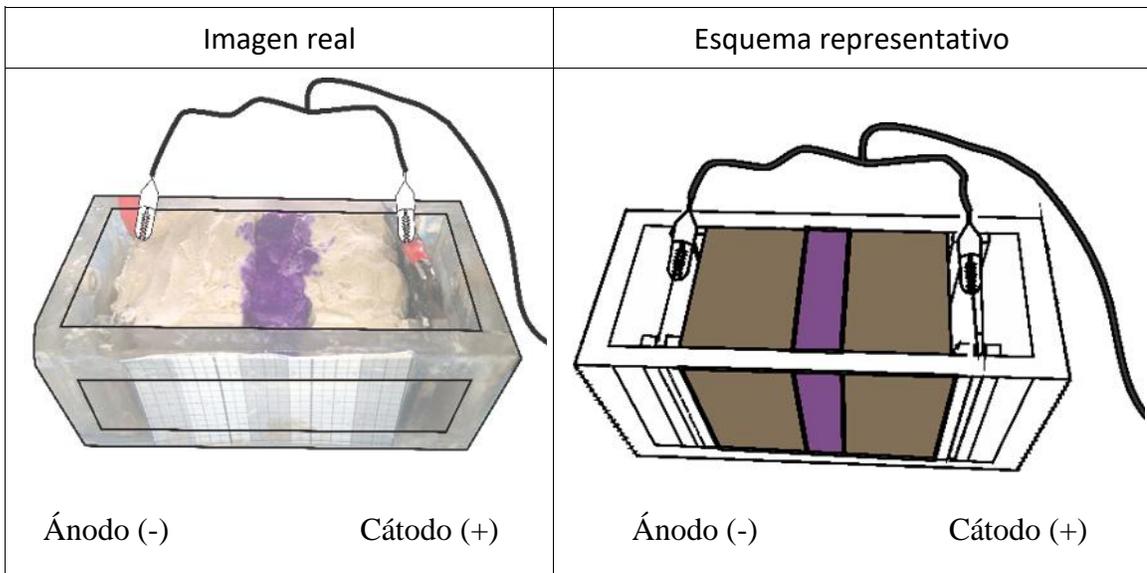
Figura 3.3. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol sin aplicación de corriente eléctrica.

Es importante destacar que las variaciones de concentraciones del trazador azul de bromofenol que se observaron ponen de manifiesto que existe un transporte del mismo desde la sección media de la celda hasta el cátodo. Esto en respuesta a que obedece al tipo de geometría de la celda electroquímica, el único flujo que puede producirse es unidireccional [3]. Por lo tanto, se tiene que, en ausencia de un campo eléctrico, no se producen variaciones de concentración significativas en el pozo del cátodo hasta que transcurre un periodo de 1 h, así mismo las variaciones de concentración del trazador se produjeron debido a una migración gradual a través de los poros del sustrato. El propósito de este ensayo experimental es corroborar que existe migración en un sistema estacionario con el trazador como indicador, el cual se corrobora desde que transcurre un periodo de 1 h teniendo así que el trazador tiende a precipitarse dentro del pozo catódico. Por estas

razones se registraron lecturas variables de concentración del trazador en los periodos cuantificados (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 24 h). Concluyendo con la lectura de 24h en la cual se registró el pico máximo de concentración del trazador en el pozo catódico.

De igual manera, se evaluó el estudio de la migración del trazador azul de bromofenol, con aplicación de corriente eléctrica, por lo que se consiguieron los siguientes resultados que se observan en las Tablas 3.4. y 3.5.

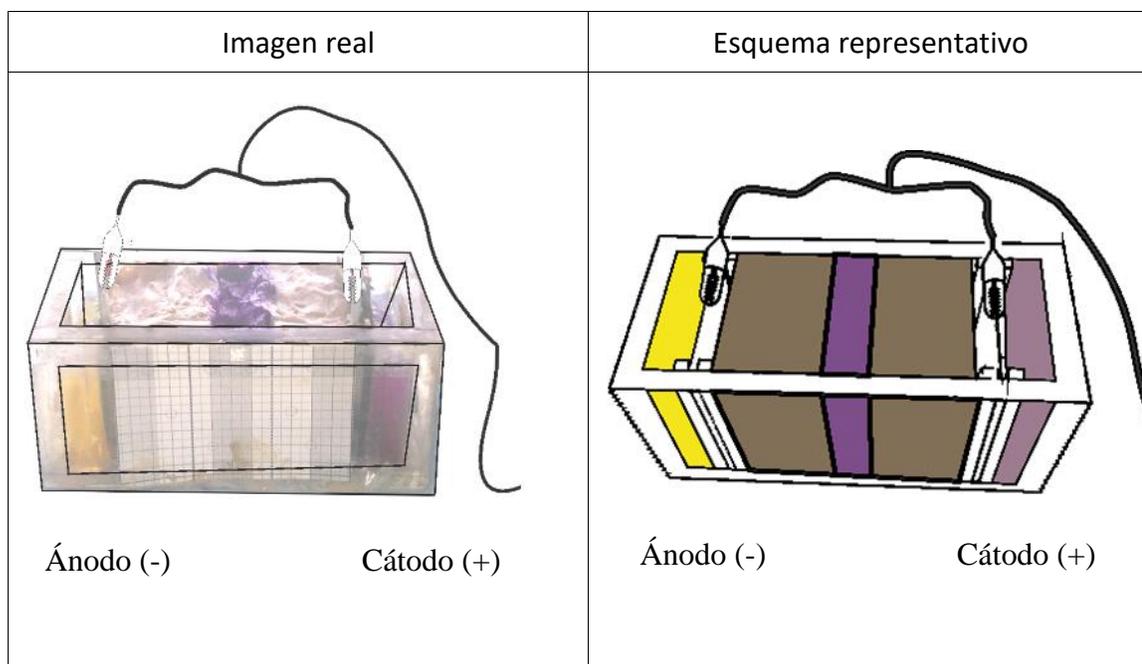
Tabla 3.4. Condiciones iniciales del uso de trazador en la celda con aplicación de corriente eléctrica.



De tal manera que en este resultado se visualiza el cambio de coloración en los pozos anódicos y catódicos, obteniendo así la electromigración de especies tal como se describe en la literatura. [3-5]

En el pozo catódico se observó el color característico del azul de bromofenol para un pH mayor a 6, de igual manera se registró el pozo anódico con el color amarillo para pH menor a 4, teniendo así una diferencia en cuanto a la distribución del pH debido a la aplicación de un diferencial de corriente en los electrodos, corroborando así el comportamiento de migración de especies hacia los electrodos. [3-5]

Tabla 3.5. Condiciones finales del uso de trazador en la celda con aplicación de corriente eléctrica.



En la siguiente Tabla 3.6. se observan los valores obtenidos del comportamiento catódico en función del tiempo.

Tabla 3.6. Lecturas máximas de absorbancia del trazador en el pozo catódico con aplicación de corriente eléctrica.

| Tiempo (h) | Concentración (mg L <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------------------------------------|
| 0.5        | 11.28                               |
| 1          | 42.07                               |

Como resultado del registro de lecturas de absorbancia máxima, los valores obtenidos del comportamiento catódico indican que en un periodo de media hora se alcanzó un valor de concentración de 11.28 mg L<sup>-1</sup>, teniendo así una concentración superior a la de 9.11 mg L<sup>-1</sup> detectada en un periodo de 6 horas para el proceso de migración determinado sin aplicación de corriente eléctrica. El propósito de este ensayo experimental es corroborar que existe migración del trazador en un sistema con aplicación de corriente eléctrica. De tal manera que el resultado indica la viabilidad en la cual un compuesto orgánico como el azul de bromofenol puede migrar dentro de un sustrato poroso. Por lo tanto, el valor

obtenido de concentración de  $42.07 \text{ mg L}^{-1}$  registrado en un periodo de una hora, comprende a un valor de concentración mayor al de  $40.61 \text{ mg L}^{-1}$ , en un periodo de veinticuatro horas de proceso de migración sin aplicación de corriente eléctrica, determinando con esto una disminución considerable de en el tiempo de migración del trazador en el sistema.

En la Figura 3.4. se observan los picos en las longitudes de onda características de 590 nm correspondientes a la estructura del azul de bromofenol, así mismo en el rango de longitud de onda de 350 nm y 450 nm se detectaron señales características de éteres de petróleo, por lo que se determininó que existe presencia de compuestos derivados del mismo trazador empleado en el sistema.

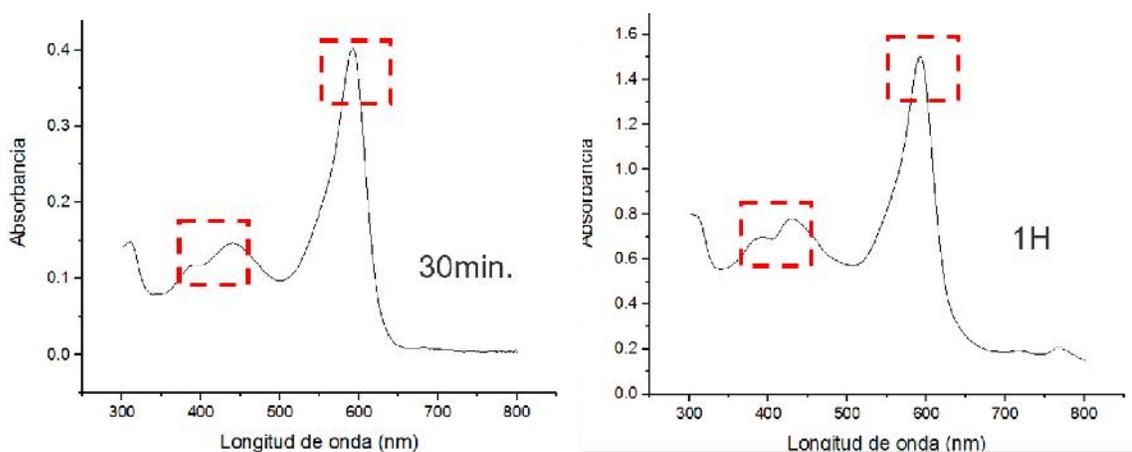


Figura 3.4. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol con aplicación de corriente eléctrica.

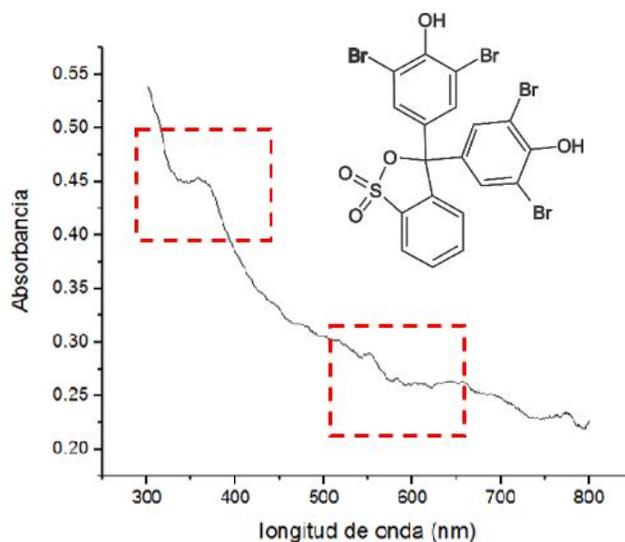


Figura 3.5. Espectrofotogramas del trazador azul de bromofenol con aplicación de corriente eléctrica en un periodo dos horas.

En la Figura 3.5. se registró un incremento en la región de longitud de onda entre 300 y 400 nm siendo esta la región designada para los éteres de petróleo, por lo que el trazador azul de bromofenol debido a su estructura y a la aplicación de un diferencial de potencial, se degradó en compuestos menos complejos y afines a su estructura principal. Por lo tanto, a partir de una hora de aplicación de corriente eléctrica se registraron mediciones de concentración diferentes al compuesto trazador azul de bromofenol en el pozo catódico. [3,4]

Este hecho hace indicar que el transporte del trazador está inducido por el gradiente de potencial aplicado. Por lo tanto, se puede afirmar que este flujo del trazador se debe al transporte generado por electroósmosis que tiene como origen el aumento de concentración de contraiones en una capa de pequeño espesor del agua (capa de Debye) que se encuentra alrededor de la superficie del sustrato. [3]

Normalmente, la carga de las partículas minerales que conforman un suelo de baja permeabilidad es negativa, esto quiere decir que las porciones de agua existentes en las capas de Debye están cargadas positivamente. Por este motivo, el sentido normal del

movimiento de agua por electroósmosis, cuando se aplica una diferencia de potencial entre electrodos posicionados en un suelo, es del ánodo al cátodo. [3-6]

### 3.2. Evaluación de la migración de HTP's en el proceso electrocinético.

#### 3.2.1 Monitoreo del proceso electrocinético.

Para establecer un control en los avances de los frentes ácidos y alcalinos desarrollados durante la experimentación se utilizó un medidor de pH/mV de mesa “science-med”, como electrodo se utilizó “Soil Survey Instrument pH” para inmersión en sólidos, colocados sobre la superficie del suelo, así como en los electrolitos a distintos tiempos. En las siguientes tablas se observan los resultados del monitoreo de pH en el ensayo experimental de electrorremediación efectuado a un sustrato con HTP's.

Tabla 3.7 Perfil de monitoreo de pH en condiciones iniciales.

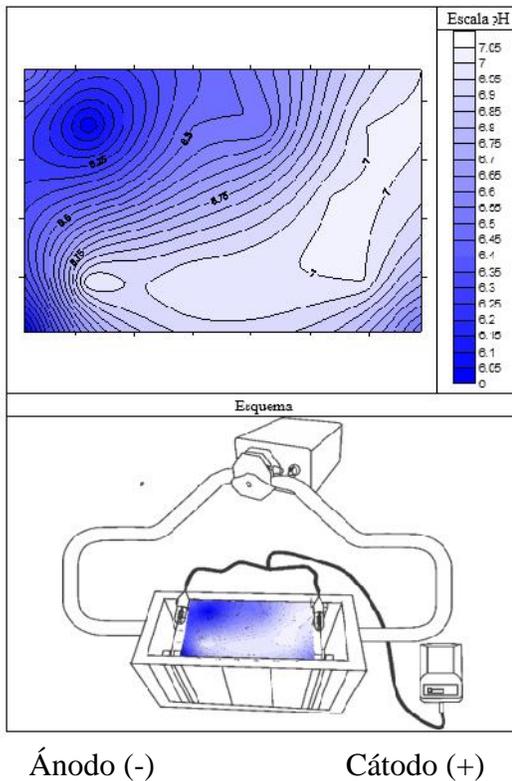
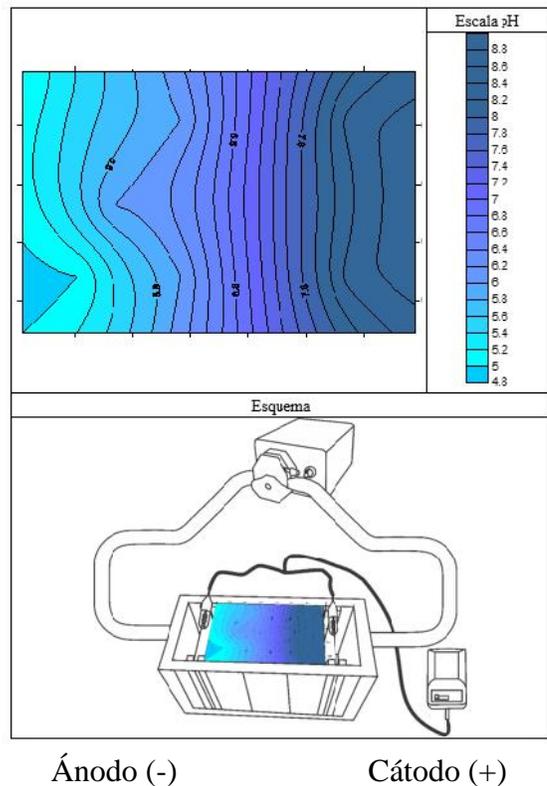


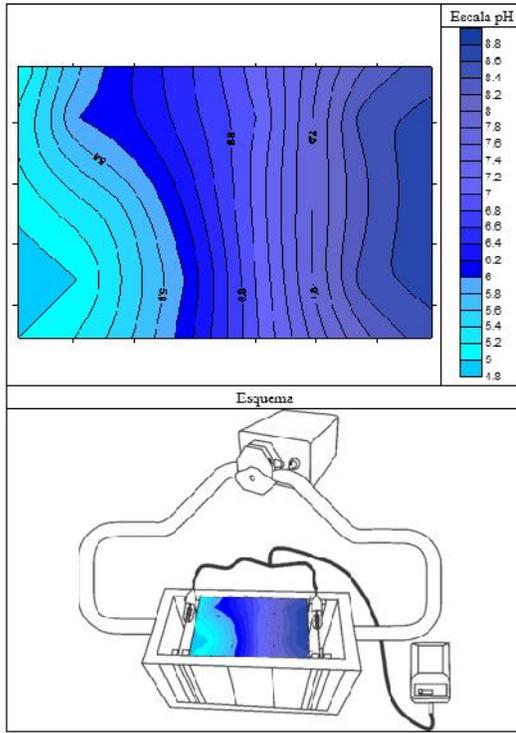
Tabla 3.8 Perfil de monitoreo de pH después de 3h.



El propósito de establecer un monitoreo como el que se presenta en las Tablas 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 es observar la variación del pH en el cátodo, el cual se da de forma rápida durante las primeras 3 horas de experimentación hasta llegar a un valor de 8.8, después de este

tiempo el incremento se va dando de forma paulatina hasta llegar a un valor máximo de 12 en el pozo catódico.

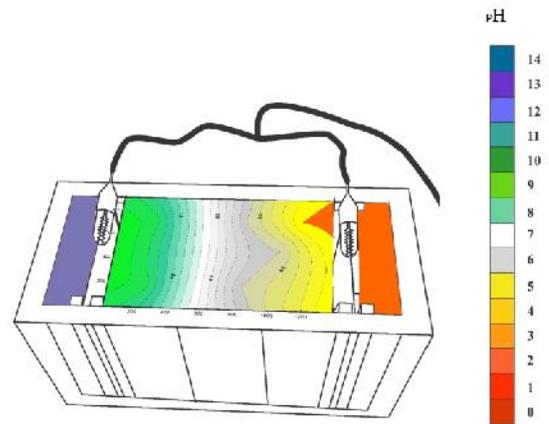
Tabla 3.9 Perfil de monitoreo de pH después de 6h.



Ánodo (-)

Cátodo (+)

Tabla 3.10 Perfil de monitoreo de pH globales.



Cátodo (+)

Ánodo (-)

Durante todos los experimentos se aplicó un potencial constante de 9 V, el potencial aplicado en el sistema se determinó mediante a la consulta de estudios preliminares [3-25], en los que se encontró que, a un potencial de 20 V, no se presentaron incrementos en la corriente y de sobrepotencial. En las Tablas 3.11 y 3.12 se aprecia la distribución que de voltajes y amperajes suministrados al sistema a lo largo de la celda y entre los electrodos acero (ánodo) y CVR (cátodo).

Debido a la aplicación del electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  en el sistema a través de la bomba peristáltica a un flujo de 425 ml / min, se observó un cambio en las condiciones de electrorremediación a lo largo de las 6 h que se aplicó el tratamiento electroquímico a la celda, mismas que se ven reflejadas en el pH.

El potencial se aplicó empleando una fuente de corriente directa con un eliminador ELI-055 de steren, el potencial se monitoreó con un multímetro digital de alta impedancia modelo MUL-285 de steren. En las Tablas 3.11 y 3.12 se observan los perfiles registrados en los ensayos experimentales realizados.

Tabla 3.11 Perfil de monitoreo de voltaje globales.

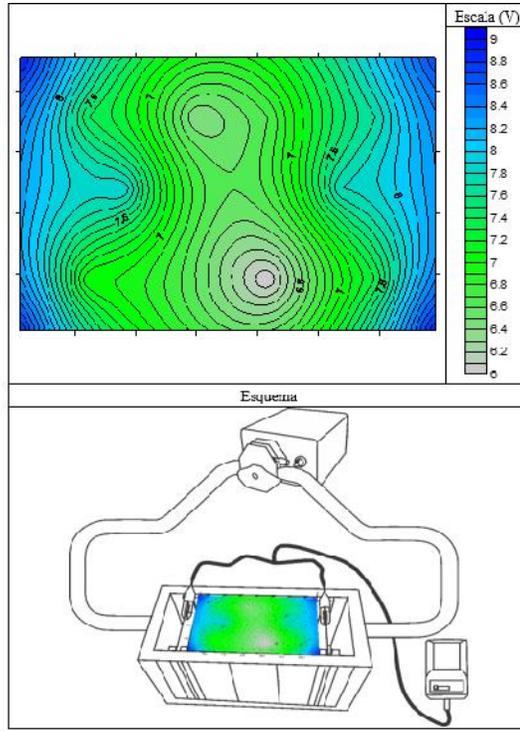
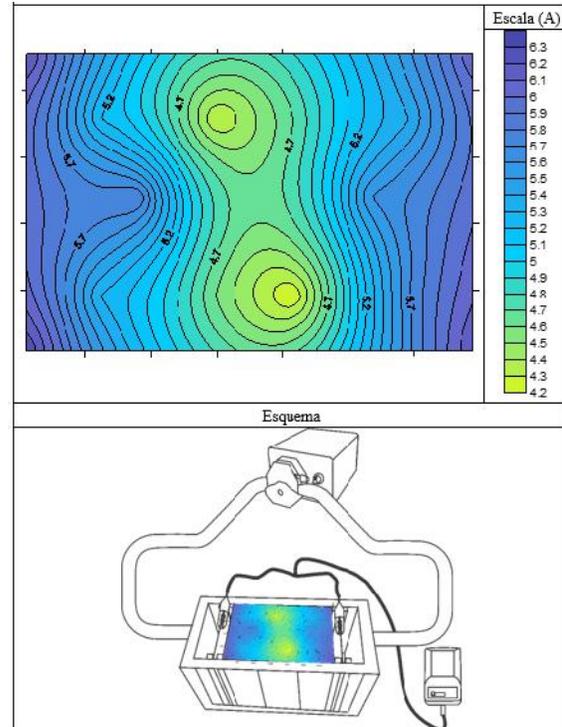


Tabla 3.12 Perfil de monitoreo de Amperaje globales.



Como resultado del monitoreo se aprecia que las soluciones electrolíticas al inicio de los experimentos presentan pH diferentes, pero conforme transcurre el desarrollo de los mismos, la tendencia que presenta el comportamiento de las soluciones electrolíticas es similar para todos los casos, ya que no influyen electrolitos utilizados en los compartimentos en la variación del pH.

En la Tabla 3.10, se muestra la variación del pH inicial comparado con el final registrado en cada una de las secciones de suelo y para todos los experimentos planteados; Se puede observar que, en todos los casos, en los anolitos existe una disminución del pH alrededor de 3 unidades con respecto al valor inicial de 6, presentando un carácter ácido en todos los

experimentos. Por otra parte, la variación inicial y el final del pH en cada una de las secciones son insignificantes con respecto al inicial, mientras que todos los catolitos, presentan tendencias alcalinas, y en algunos se observó un precipitado blanco sobre el electrodo de acero y en las soluciones electrolíticas.

A partir de estos resultados se puede decir que el sustrato de estudio utilizado posee una gran capacidad amortiguadora ya que a pesar de las grandes variaciones de pH que se presentan en los suelos durante el desarrollo los ensayos electrocinéticos, al retirar la imposición del campo eléctrico y darle tiempo al suelo de secarse a temperatura ambiente, este logra estabilizar el pH y solo presenta variaciones de entre 1-1.5 de pH con respecto al inicial, por lo tanto se considera que no se alteran las propiedades fisicoquímicas del sustrato después de un tratamiento de electrorremediación, y que las variaciones de pH sufridas se podría compensar con algún aditivo.

Para alcanzar el cuarto y quinto de los objetivos parciales se han realizado las extracciones de los HTP's en los 3 ensayos experimentales a escala de laboratorio más representativos, los cuales se cuantificaron y se caracterizaron.

### 3.2.2. Extracción de hidrocarburos

En la siguiente Tabla 3.12 se observan los valores obtenidos de la cuantificación por gravimetría en las diferentes pruebas de electrorremediación realizadas.

Tabla 3.12. HTP's extraídos por soxhlet (mg/kg suelo seco).

| Ensayo experimental   | Sección Catódica (mg/kg, ppm) | Sección Anódica (mg/kg, ppm) |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Electrorremediación 1 | 257.45                        | 269.16                       |
| Electrorremediación 2 | 362.38                        | 288.65                       |
| Electrorremediación 3 | 307.68                        | 298.60                       |

Con estos resultados se observa que existió migración de los componentes orgánicos (HTP's) en el sistema de celda electroquímica, para una muestra representativa de 5 g por sección de celda cuantificada entre los electrodos. En las Figuras 3.6, 3.7, 3.8 se observan

los porcentajes cuantificados en la sección anódica y catódica de cada una de las pruebas electrocinéticas realizadas.

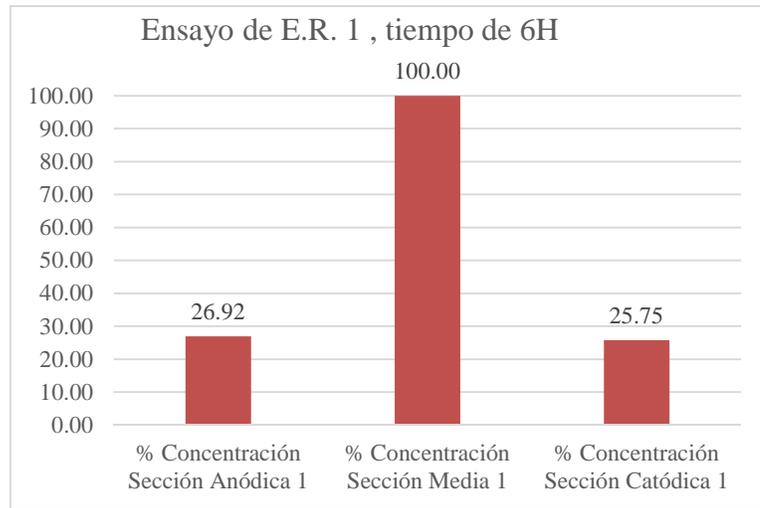


Figura 3.6. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 1.

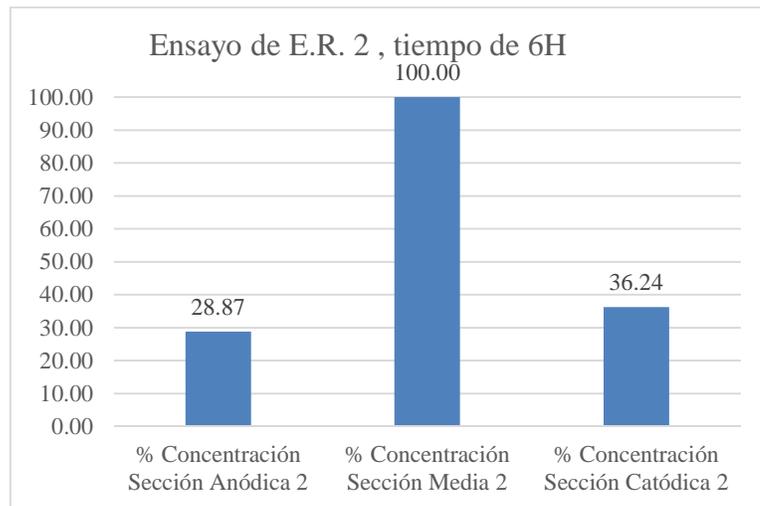


Figura 3.7. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 2.

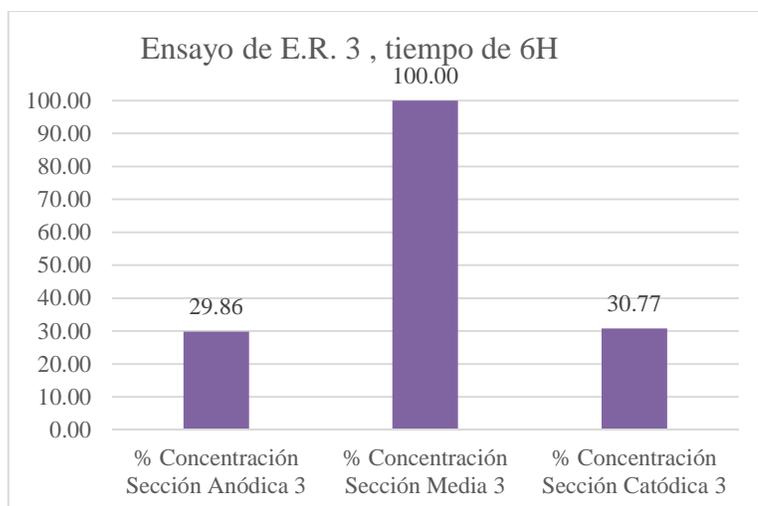


Figura 3.8. Resultados de los HTP's extraídos en la electroremediación 3.

Por lo tanto, se corrobora que existe un flujo electrosmóótico en dirección unidireccional desde el anolito hasta el catolito, el cual se soporta en la inducción del flujo de recirculación por medio de la bomba peristáltica.

Se puede observar que la concentración total de los HTP's, disminuye para todos los experimentos y en todas las secciones de suelo, pero se aprecia una mayor remoción para la electroremediación 2, teniéndose una migración de compuestos orgánicos con una concentración de 362.4 ppm de las 1000 ppm de concentración inicial de los HTP's en el suelo en 5g de muestra que representa el 36.24% de compuestos orgánicos contenidos en la zona cátodica, hacia la cual ocurre el flujo electrosmotico del proceso electrocinético.

### 3.2.3 *Análisis de los hidrocarburos en el sustrato de estudio por espectroscopia FT-IR.*

A continuación, se observan los resultados de los análisis de las muestras de sustrato tratadas por espectroscopia FTIR. Para determinar la elucidación de los espectros de FTIR se logró usando el libro "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" de Pretsch E., Clerc T., Seibl J. y Simon.<sup>[26]</sup>

En cuanto al análisis de la estructura de grupos funcionales en las muestras analizadas se tiene en las Figura 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 los espectros de FTIR de las secciones de la prueba de electroremediación 1, 2, y 3.

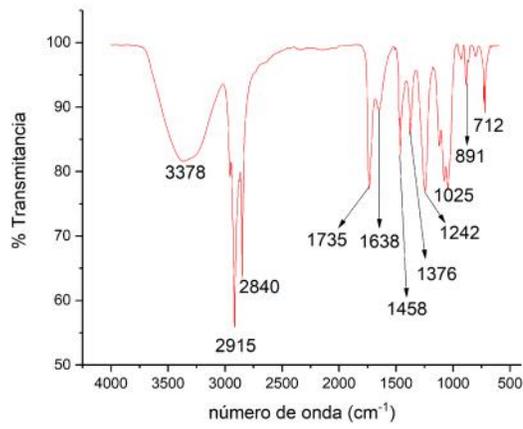


Figura 3.9 Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.1.

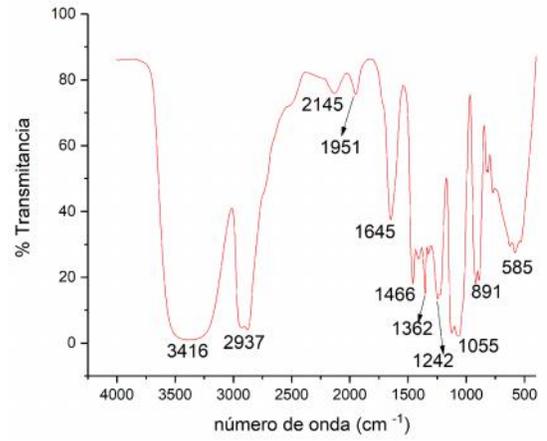


Figura 3.10 Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.1.

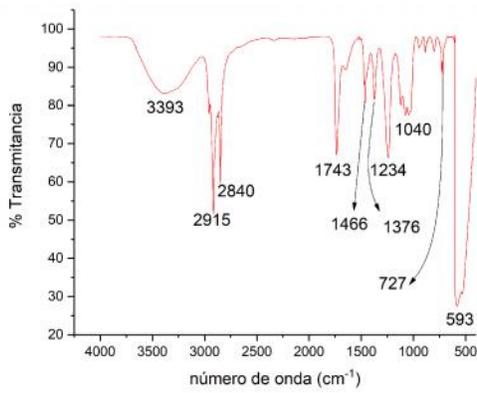


Figura 3.11 Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.2.

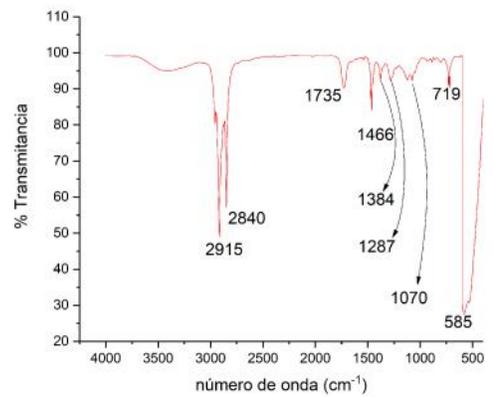


Figura 3.12 Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.2.

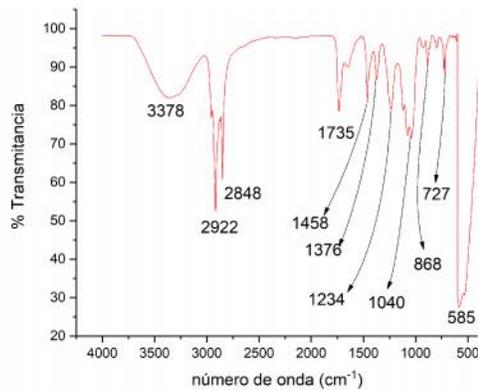


Figura 3.13 Espectro FTIR de sección Anódica de la E.R. no.3.

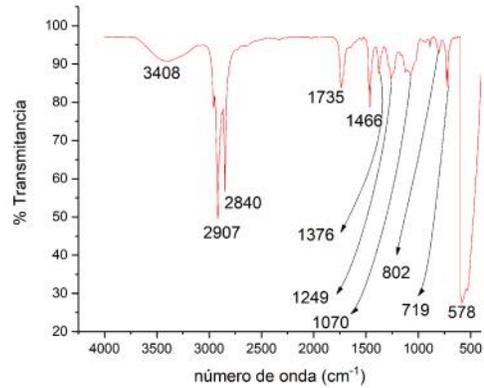


Figura 3.14 Espectro FTIR de sección Catódica de la E.R. no.3.

Los principales grupos funcionales que se muestran en la Figura 3.9, son los observados en la banda de  $3378\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a estiramientos O-H debido al electrolito  $\text{NH}_4\text{AL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $2915$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a  $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-C aromáticos a  $1458\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $1378\text{-}1242\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-O a  $1025\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a  $712$  y  $891\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup>

De igual manera con el espectro de FTIR de la sección catódica de la prueba de la electroremediación no.1 se muestra en la Figura 3.10, se observa una banda a  $3416\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos O-H debido al electrolito  $\text{NH}_4\text{AL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $2937\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a  $1645\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-C aromáticos a  $1466\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $1362\text{-}1242\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-O a  $1055\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a  $585$  y  $891\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son bandas características de los HTP's.<sup>[26]</sup>

Para el espectro de FTIR de la sección anódica de la prueba de la electroremediación no.2 se muestra en la Figura 3.11, se observa una banda a  $3393\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos O-H debido al electrolito  $\text{NH}_4\text{AL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $2915$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a  $1743\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-C aromáticos a  $1466\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $1376\text{-}1234\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-O a  $1040\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a  $593\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup>

Para el espectro de FTIR de la sección catódica de la prueba de la electroremediación no.2 se muestra en la Figura 3.12, se registraron estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a 2915 y 2840  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a 1735  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{C}$  aromáticos a 1466  $\text{cm}^{-1}$ , flexiones  $\text{C}-\text{H}$  a 1384-1287  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{O}$  a 1070  $\text{cm}^{-1}$  y corroborando así la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a 719-585  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup>

No obstante en el espectro de FTIR de la sección Anódica de la prueba de la electroremediación no.3 se muestra en la Figura 3.13, en el que se observa una banda a 3378  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos  $\text{O}-\text{H}$  debido al electrolito  $\text{NH}_4\text{AL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a 2922 y 2848  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a 1735  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{C}$  aromáticos a 1458  $\text{cm}^{-1}$ , flexiones  $\text{C}-\text{H}$  a 1376-1234  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{O}$  a 1040  $\text{cm}^{-1}$  y la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a 585  $\text{cm}^{-1}$ , detectando así los grupos funcionales de interés.<sup>[26]</sup>

Por último en el espectro de FTIR de la sección Catódica de la prueba de la electroremediación no.3 se muestra en la Figura 3.14, se observa una banda a 3408  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos  $\text{O}-\text{H}$  debido al electrolito  $\text{NH}_4\text{AL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a 2907 y 2840  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  a 1735  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{C}$  aromáticos a 1466  $\text{cm}^{-1}$ , flexiones  $\text{C}-\text{H}$  a 1376-1249  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{C}-\text{O}$  a 1070  $\text{cm}^{-1}$  y la presencia de cadena lineal de hidrocarburos a 578  $\text{cm}^{-1}$ , por lo tanto se detectaron los grupos funcionales característicos de los compuestos orgánicos presentes en la zona catódica.<sup>[26]</sup>

En términos generales se registraron los grupos funcionales característicos de los HTP's, así como la presencia de  $\text{OH}$ , el cual indica un exceso de hidratación producida por la presencia de la solución de electrolitos. Es importante destacar que de la misma manera que en el ensayo experimental con el trazador azul de bromofenol los HTP's migraron por vía electrocinética hacia a las secciones anódica y catódica.

### Referencias bibliográficas.

- 1) Acar, Y.B., Alshawabkeh, A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Envir. Sci. Technol.* 27: 2638–2647.
- 2) Linares, L. C. F. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados: Instituto Mexicano del Petróleo.
- 3) Rubén López-Vizcaíno López. (2013). Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha.
- 4) De la Rosa Pérez, D., M. Teutli Leon, and M. Ramirez Islas, (2007). Electroremediación de Suelos Contaminados, una Revisión Técnica para su Aplicación en Campo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23.
- 5) Molina Díaz G., E., Palestina Cáliz V., Piedras Pérez J., A., Teutli L. M (2004). Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos contaminados. Tesis Licenciatura UAM-I.
- 6) Teutli L. M (2003). Modelación matemática de la remediación electroquímica de suelos. Tesis Doctoral UAM-I.
- 7) Hamed, J., Acar, Y. B., & Gale, R. J. (1991). Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(2), 241-271. doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:2(241)
- 8) Martínez Gilbón, A.J., (2001). Electroremediación de suelos contaminados con Hidrocarburos., Universidad Autónoma Metropolitana: México, D.F. p. 47.
- 9) Murillo-Rivera, B., I. Labastida, J. Barron, M.T. Oropeza-Guzman, I. González and M.M.M. Teutli-Leon, (2009). Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation. *Electrochim. Acta*, 54(7), 2119-2124.

- 10) Pérez Corona, M., y col., (2013). Evaluation of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti electrodes employed during the electroremediation of hydrocarbon-contaminated soil. *Sustain. Environ. Res.*, 23(4), 279-284.
- 11) Pérez Corona, M., y col., (2016). The Electrokinetic Treatment of Polluted Soil by Hydrocarbon: From Laboratory to Field. Chapter from the book. *Soil Contamination - Current Consequences and Further Solutions*. p. 290-305.
- 12) Pérez Corona, M., y col., (2013) Electroremediation of hydrocarbons contaminated vertisol type soil employing different electrode configurations. *Sustainable Environment Research*, 2013.23(4): p. 285-288.
- 13) Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Sci. Total Environ.* 289: 97-121.
- 14) Saichek, R.E., Reddy, K.R. (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.* 35:115-192.
- 15) Bruell, C. J., Segall, B. A., y Walsh, M. T. (1991). Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay. *Journal of Environmental Engineering*. 118 (1) 68-83.
- 16) Saphiro, A. P., y Probst, R. F. (1993). Removal of contaminants from saturated clay by electroósmosis. *Environmental Science and Technology*. 27 (2) 283-291.
- 20) Popov, K., Yachmenev, V., Kolosov, A., Shabanova, N. (1999). Effect of soil electroosmotic flow enhancement by chelating reagents. *Colloids Surf. A*. 160: 135-140.
- 21) Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W. (2005). Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution. *Eng. Geol.* 77: 191-201.
- 22) Matson, E.D., Bowman, R.S., Lindgren, E.R. (2002). Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing. *J. Contam. Hydrol.* 54: 99-120.
- 23) Baraud, F., Tellier, S., Astruc, M. (1997). Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation. *J. Hazard. Mater.* 56: 315-332.

- 24) Baraud, F., Fourcade, M.C., Tellier, S., Astruc, M. (1998). Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 68: 105–121.
- 25) Reddy, K., Donahue, M., Sasaoka, R. (1990). Preliminary assessment of electro-kinetic remediation of soil and sludge contaminated with mixed waste. *J. Air Waste Managem. Assoc.* 49: 823-830.
- 26) Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon. (1996) *Tablas generales resumidas, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*.

## Conclusiones

En base a las hipótesis y objetivos planteados en esta tesis se concluye lo siguiente:

El dispositivo de celda electrocinética es una herramienta que permite estudiar la electroremediación de suelos contaminados con HTP's y a su vez puede ser utilizada para determinar la influencia de variables como pH, temperatura y tipo de electrolito. La celda diseñada puede ser usada como dispositivo de prueba para cualquier tipo de suelo empleando una gran variedad de electrolitos soporte y permitiendo el seguimiento adecuado de las variables del proceso.

Existe una fuerza propulsora que se manifiesta como un flujo electroosmótico, capaz de desplazar contaminantes no cargados y que se presenta en un sentido, siendo este la dirección ánodo – cátodo.

La corriente aplicada ( $i=0.6A$ ) y los cambios en el pH del medio, generan las condiciones (termodinámicas y químicas) necesarias.

Los experimentos aquí planteados son de tipo preeliminar, sin embargo, esto permitirá crear posibles experimentos de electroquímica futuros y así poder ampliar los estudios fundamentales en este campo.

Existe migración de los HTP's de hacia los dos electrodos debido flujo electroosmótico en dirección unidireccional desde el anolito hasta el catolito, el cual esta inducido por el flujo de recirculación mediante a la bomba peristáltica.

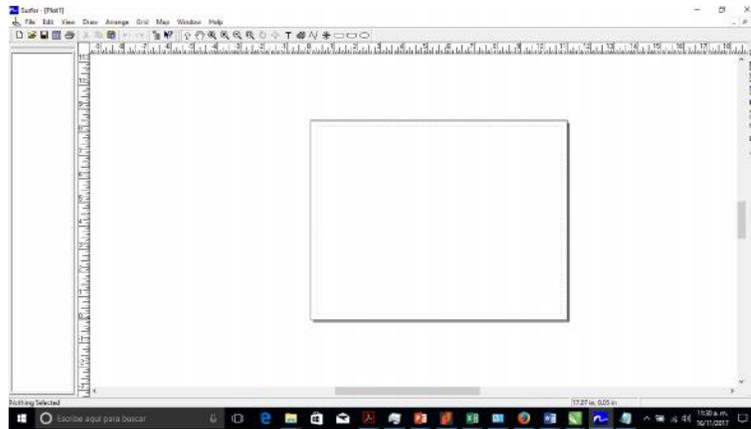
En cuanto a la caracterización, se registraron los grupos funcionales característicos de los HTP's, así como la presencia de OH, el cual indica un exceso de hidratación producida por la presencia de la solución de electrolitos. De tal manera que se puede concluir que la concentración total de los HTP's, en la zona media disminuye para todos los experimentos. Por consiguiente, se apreció una mayor remoción para la electroremediación 2, teniéndose una migración de compuestos orgánicos con una concentración de 362.4 ppm de las 1000 ppm de concentración inicial en la zona media en 5g de muestra de los cuales representa el 36.24% de los compuestos orgánicos contenidos en la zona cátodica, hacia la cual ocurre el flujo electrosmotico del proceso electrocinético.

## Anexo 1.

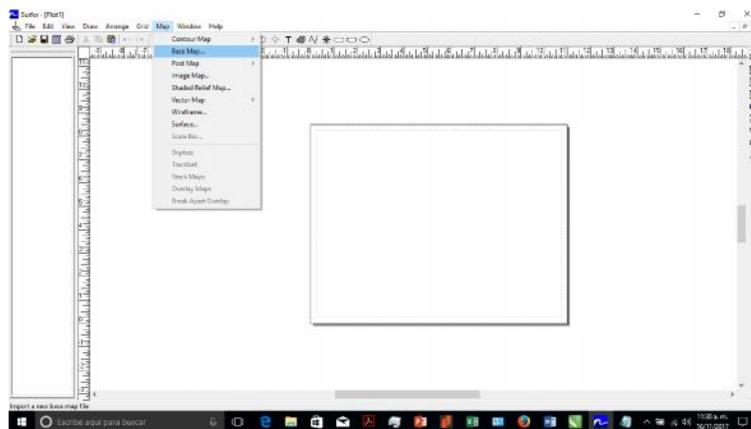
### Software Surfer 8

Es un software que permite interpolar a partir de datos puntuales y generar curvas de nivel representativas del área estudiada. Este programa es bastante empleado en la construcción de modelos digitales del terreno (MED o MDT) y representaciones topográficas. De amplio uso en la ingeniería geológica. Puede trabajar con modelos digitales del terreno, mapas topográficos, cálculos de volúmenes de tierras, etc. [1]

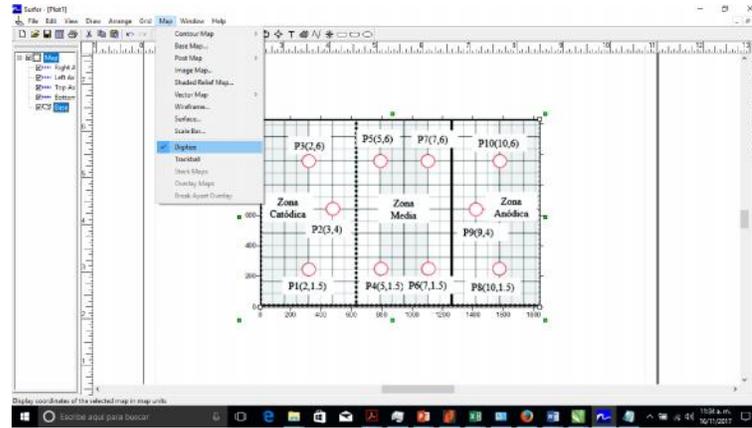
- 1) Como primer paso se abre el espacio de trabajo.



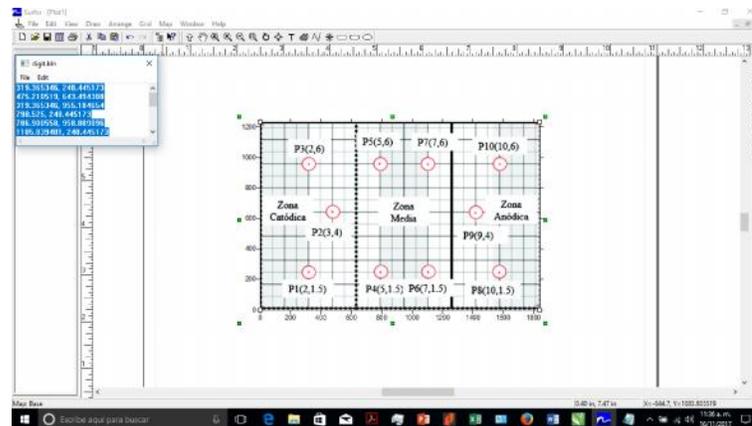
- 2) Se establece un mapa base con un diagrama isométrico estandarizado en la escala de medición real del sistema a emplear.



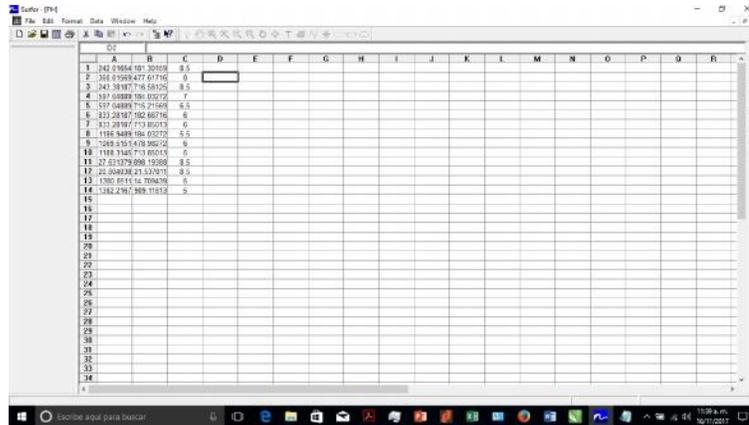
- 3) Se usa el comando “digitize” para determinar las coordenadas del sistema en base al mapa base que posee el diagrama isométrico de interés.



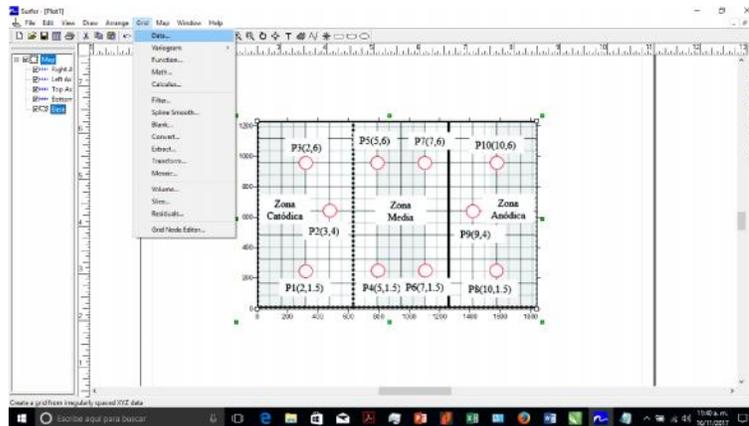
- 4) Se despliegan las coordenadas en un cuadro de texto flotante las cuales se copian a un archivo de hoja de Excel dentro del mismo programa.



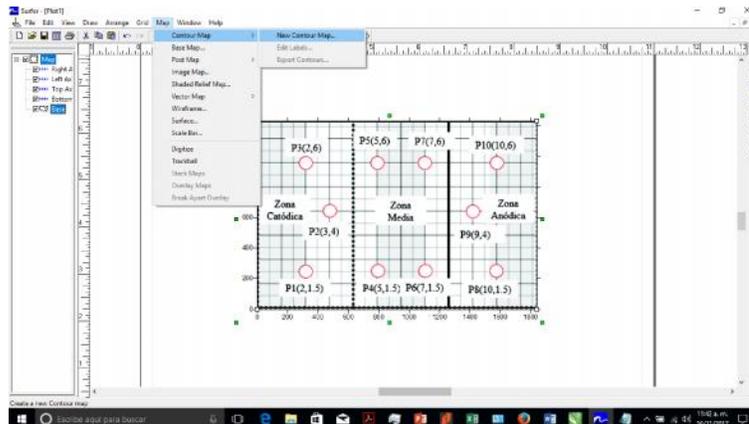
- 5) Se colocan los valores de interés para la coordenada z en la hoja de Excel que provee el software.



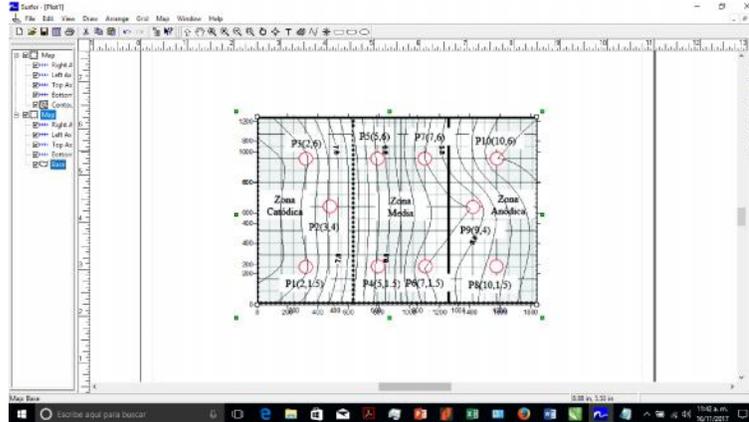
- 6) Se usa el comando data en la pestaña de grid, seleccionando el archivo de hoja de Excel creado con anterioridad, el cual posee las coordenadas x,y,z.



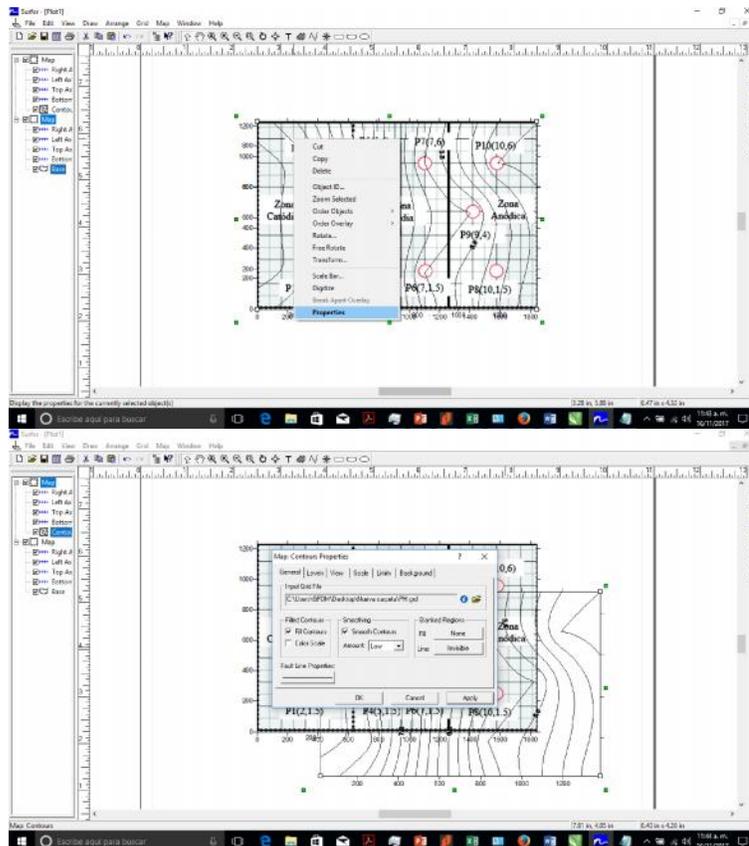
- 7) Se emplea el comando contour map para establecer los valores en base a los datos ingresados y procesados por el comando data.

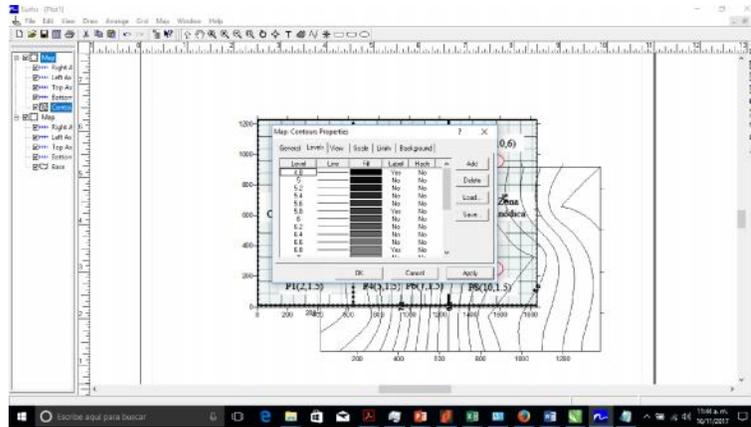


- 8) Aparece el mapa creado a partir de las coordenadas ingresadas en la escala que se usó para estandarizar la medición.

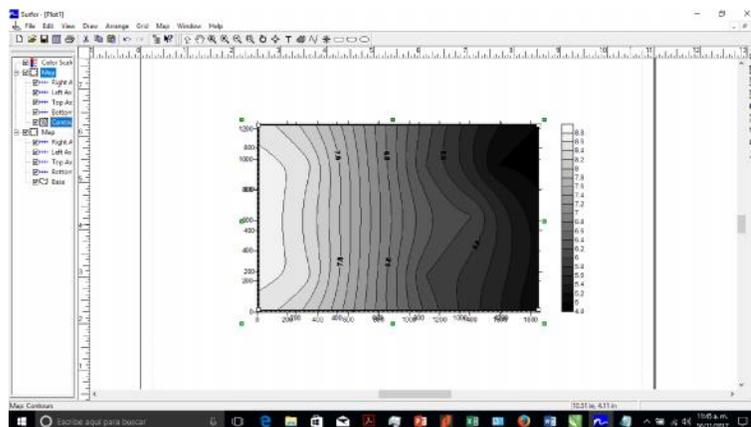
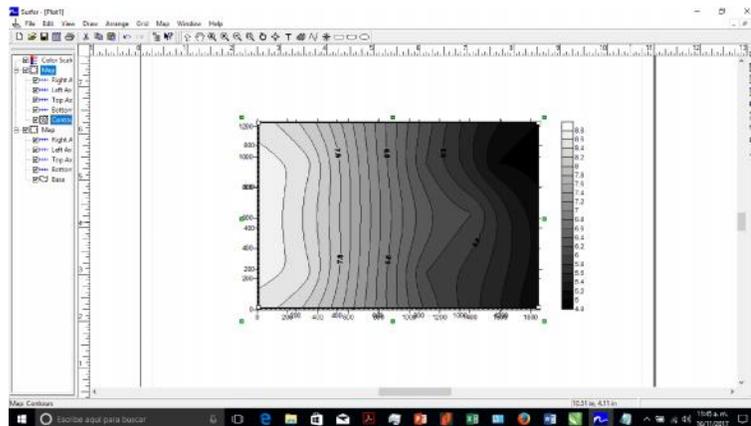


- 9) Se le da el formato al mapa en el apartado de properties donde se establecen las opciones de llenado de color las escalas, seleccionando la casilla fill color y color scale.





10) Se obtiene el mapa de distribución de isonivel de interés en el cual se desea trabajar y analizar.



## Referencias bibliográficas

- 1) [http://gis.fns.uniba.sk/vyuka/DTM\\_ako\\_sucast\\_GIS/Kriging/2/Surfer\\_8\\_Guide.pdf](http://gis.fns.uniba.sk/vyuka/DTM_ako_sucast_GIS/Kriging/2/Surfer_8_Guide.pdf)

## Anexo 2.

### Espectroscopia UV-Vis

Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una longitud de onda (  $\lambda$  ) del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta (  $1-400$  nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas. <sup>[1]</sup> la figura A 2.1 muestra las diferentes longitudes de onda.

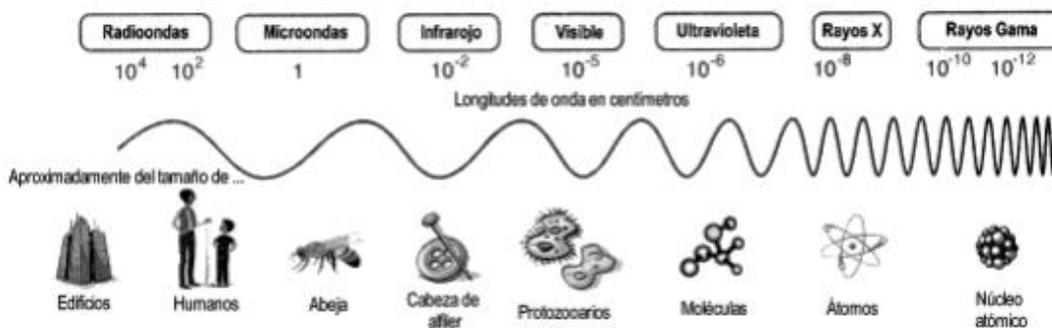


Figura A 2.1 Longitudes de onda

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X, pasando esta al estado excitado,  $X^*$ , el resto de radiación es transmitida (figura A 3.2). Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

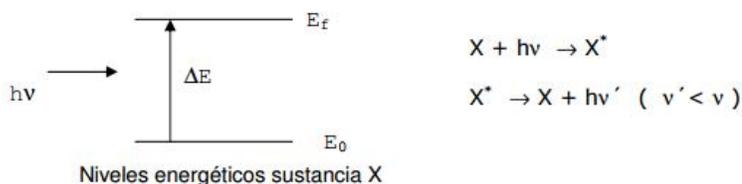


Figura A 2.2 Niveles energéticos sustancia X.

$$E = E_f - E_0 = h\nu$$

Es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además, la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo. La proporcionalidad ente intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer. [2] [3]

#### *Ley de Lambert-Beer*

Es el resumen de dos leyes que nos permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. Si tenemos un haz de luz monocromática, “ $I_0$ ”, que pasa a través de un material de espesor, “ $L$ ”, la disminución de la intensidad de luz transmitida, “ $I_t$ ”, será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, “ $c$ ”.

$$I = I_0 e^{-\epsilon * L * c}$$

El factor de proporcionalidad, “ $\epsilon$ ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis. Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon * L * c$$

donde “ $\log I_0/I$ ” se denomina absorbancia (A).

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella. [4]

#### *Espectrofotómetro*

Es el equipo que utilizamos para medir la absorción o transmisión de luz por parte de una muestra. Consta de los siguientes partes (figura A 2.3):

- ) Fuente de luz: suele ser una lámpara que emite una luz (por incandescencia de un filamento) policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades,  $I_0$ .
- ) Sistema óptico: a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- ) Compartimiento muestra: es donde se coloca la muestra, con un espesor conocido, normalmente disuelta y en una cubeta de 1cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática
- ) Sistema óptico: recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda
- ) Detector: recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

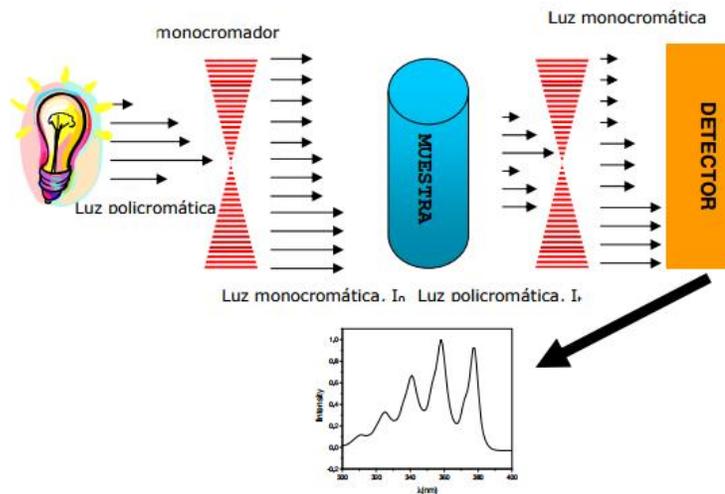


Figura A 2.3 Partes de un espectrofotómetro

Para realizar un espectro de una muestra determinada se conecta la fuente de luz que como ya hemos dicho emite luz policromática, a través del sistema óptico voy irradiando la muestra con luz en un intervalo de  $\lambda$  y detectando cuanta de esa luz incidente  $I_0$ , es transmitida,  $I$ , por la muestra a cada  $\lambda$ . [1] [2]

#### *Recta de calibrado*

Seleccionando la longitud de onda máxima a la que absorbe mi sustancia y utilizando unas muestras patrón, de concentración conocida puedo obtener los datos de

absorbancia frente a concentración,  $A$  vs  $[\ ]$ , que debidamente representados dan lugar una recta (Ec. Lambert-Beer) de calibrado como se muestra en la figura A 2.4.

A través de una recta de calibrado este método nos sirve como análisis cuantitativo de una sustancia determinada. Para una muestra de concentración desconocida tan solo hay que medir su absorbancia a la longitud de onda del máximo y extrapolar en la curva de calibrado el valor de la concentración. <sup>[3]</sup>

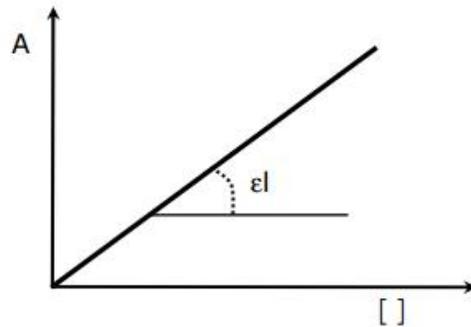


Figura A 2.4 Recta de calibrado

*Curva de calibración del trazador azul de bromofenol.*

) Azul de bromofenol

Se elaboró la curva de calibración con los datos de absorbancia máxima obtenidos, (Figura A.2.5) para el compuesto orgánico azul de bromofenol, y se encontró su respectiva ecuación (Tabla A.2.1).

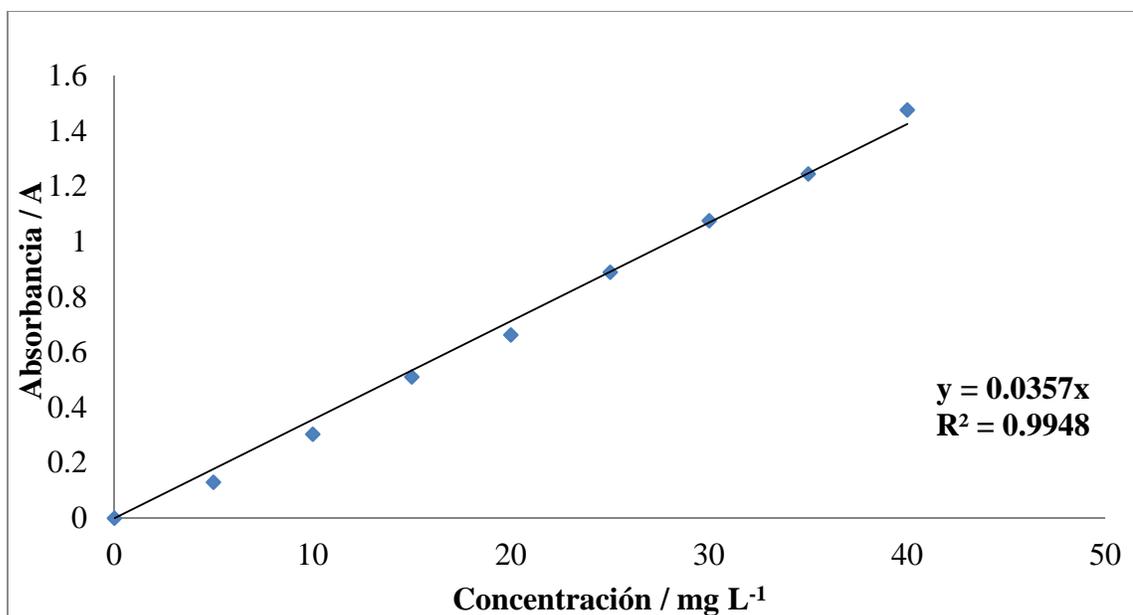


Figura A.2.5 Curva de calibración del trazador azul de bromofenol.

Tabla A.2.1 Ecuación de la recta de absorbancia máxima.

| Señal              | Ecuación      |
|--------------------|---------------|
| Azul de bromofenol | $y = 0.0357x$ |

A partir de la ecuación de calibrado donde  $y$  es la absorbancia y  $x$  la concentración en mg L-1 se determinó la concentración de un conjunto de muestras reales.

Se realizaron las lecturas de las absorbancias a una longitud de onda de 590 nm, a diferentes concentraciones del trazador.

De las ecuaciones obtenidas a partir de la curva de calibración, se resolvieron para obtener el valor de  $x$ , obteniendo la ecuación A.2.1.

$$x = \frac{y}{0.0357} \quad (\text{Ec. A.2.1})$$

El valor de  $x$  obtenido al resolver las ecuaciones representa la concentración de las muestras en mg L-1.

### Referencias bibliográficas

- 2) F.C. Jentoft, *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy* Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004.
- 3) Levine, I. *Fisicoquímica*. 3a. ed. McGraw-Hill Interamericana de España, S.A., 1991.
- 4) Torres S., *Técnicas instrumentales: Manual de laboratorio* Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2006, pp. 75.
- 5) Dosal M. y Villanueva M. A., “*Curvas de Calibración en los métodos analíticos*”. Antología de Quím. Anal. Experimental IUPAC Pure & Appl. Chem, Vol.70, No.4, 2008, pp.993-1014.

### Anexo 3.

#### **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia FTIR detecta la absorción de la radiación electromagnética infrarroja por una sustancia, también se le llama espectroscopía molecular ya que mide las frecuencias de radiación absorbidas por un compuesto y se relacionan estas frecuencias con su estructura molecular.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano:  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  e IR lejano:  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas.<sup>[1]</sup>

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

- ) Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- ) Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- ) Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- ) A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- ) Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.

- ) Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
- ) El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. La más importante diferencia entre los de transformada de Fourier y los dispersivos es el uso de un Interferómetro de Michelson, en lugar de un monocromador de difracción. A continuación, se hará la descripción de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, ya que éste es el tipo de equipo del que se dispone en las instalaciones.

Un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. El interferómetro de Michelson es el componente esencial del espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, este consiste de unos espejos perpendiculares con un divisor de haz entre ellos. Cuando uno de los espejos es trasladado, todas las frecuencias ópticas son convertidas en ondas coseno de intensidad, el resultado es la variación compleja de tiempo de la intensidad llamada interferograma.

En la figura A1.1 se muestra un diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

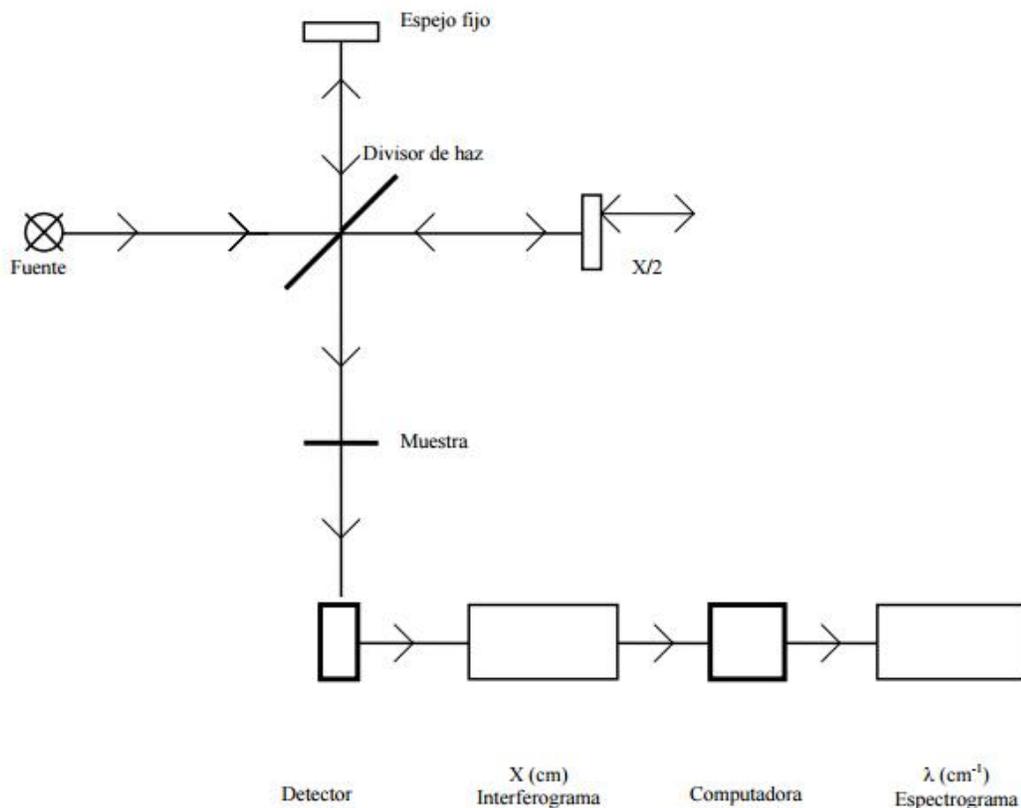


Figura A1.1. Diagrama simplificado de un espectrómetro de FTIR.<sup>[2]</sup>

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma y el espectro es desplegado en la pantalla de una computadora.

Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos<sup>[2]</sup>:

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal “multiplex” porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.
- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.
- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.

Reflectancia total atenuada (ATR) es un accesorio útil para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión. Así, son apropiadas para estudiar sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. El ATR requiere poca o ninguna preparación para la mayoría de las muestras y es una de las técnicas de muestreo más versátiles.

La ATR ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción). La fracción del haz incidente reflejado se incrementa cuando aumenta el ángulo de incidencia. Toda la radiación incidente se refleja en la interfaz cuando el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico (que es función del índice de refracción). El haz penetra una distancia muy pequeña más allá de la interfaz hacia el medio menos denso antes de que suceda la reflexión completa. Esta penetración se llama «onda evanescente» y se produce a una profundidad de unas pocas micras. Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe.

En la práctica, la muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y altamente refractivo. El haz IR se dirige hacia un extremo biselado del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal con una o más reflexiones. Tanto el número de

reflexiones como la profundidad de la penetración decrecen con el incremento del ángulo de incidencia.<sup>[1]</sup>

### **Referencias bibliográficas**

- 1) [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf) (18/05/2015).
- 2) <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf> (18/05/2015).