



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE
PERCLOROETILENO Y TRICLOROETILENO
EN LA ZONA SATURADA DE DOS TIPOS
DE SUELO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – SUELO Y AGUAS SUBTERRÁNEAS
P R E S E N T A :

MINERVA HERÁNDEZ PUENTES

TUTOR:

DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Georgina Fernández Villagómez
Secretario:	Dra. Frida María León Rodríguez
Vocal:	Dra. Rosario Iturbe Argüelles
1 ^{er} . Suplente:	Dra. Rosa María Ramírez Zamora
2 ^{do} . Suplente:	M. en I. Ana Elisa Silva Martínez

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosario Iturbe Argüelles

AGRADECIMIENTOS

A mis padres María Guadalupe y Antonio, mis héroes, que me han ofrecido el mundo sin importar lo que tengan que sacrificar.

A mi hermana María Fernanda por su cariño incondicional y por ser mi mejor amiga.

A mi novio Flavio por su amor y porque siempre estuvo conmigo sin importar la distancia.

A mi tutora Dra. Rosario Iturbe Argüelles por su valioso apoyo y magnífico ejemplo tanto como profesionista y como ser humano.

A la “Maestra Lydia”, M. en C. Esteban Puentes, Lic. Adriana Ramírez, M. en C. Guillermina Pérez y a la Dra. Rosa María Flores que me alentaron a terminar este trabajo, por sus consejos, enseñanzas y amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ingeniería y al CONACyT.

Ante toda su ayuda mi silencio vale oro. Sólo quiero decirles: GRACIAS

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Descripción de la problemática	1
1.2	Objetivo.....	3
1.3	Objetivos particulares.....	3
1.4	Alcances	4
2	ANTECEDENTES.....	5
2.1	Situación en el país.....	5
2.2	Propiedades de los COC.....	6
2.2.1	Propiedades	7
2.3	Tricloroetileno (TCE).....	8
2.3.1	Efectos en la salud.....	9
2.4	Percloroetileno (PCE)	10
2.4.1	Efectos en la salud.....	10
2.5	Cloruro de Vinilo (CV)	12
2.5.1	Efectos sobre la salud.....	12
3	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	14
3.1	Transporte de contaminantes.....	14
3.1.1	Ecuación general de Transporte	15
3.2	Advección	16
3.2.1	Porosidad.....	16
3.2.2	Ley de Darcy	17
3.3	Dispersión y Difusión.....	18
3.4	Sorción	21
3.4.1	Determinación del K_d	22
3.4.2	Retardo	24
3.4.3	Materia Orgánica.....	25
3.5	Transformaciones	25
3.5.1	Biológicas.....	26
3.5.2	Abióticas	28
3.6	Líquidos No Acuosa.....	29

3.6.1	DNAPL	29
3.7	Experimentos en columnas.....	31
4	EXPERIMENTACIÓN.....	34
4.1	Materiales.....	34
4.1.1	Compuestos Orgánicos Clorados	34
4.1.2	Suelo.....	35
4.1.3	Columnas.....	37
4.2	Metodología	38
4.2.1	Isotermas de adsorción	38
4.2.2	Experimento en columnas	40
4.2.1	Curvas de avance.....	41
4.2.2	Degradación de los COC.....	42
4.3	Análisis de las muestras	42
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
5.1	Isotermas de adsorción	44
5.1.1	Determinación del coeficiente de distribución (K_d)	47
5.1.2	Retardo	52
5.2	Curvas de avance.....	53
5.3	Degradación de los COC.....	66
6	CONCLUSIONES	69
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

CG	=	Cromatógrafo de gases
COC	=	Compuestos orgánicos clorados. En el presente trabajo se refiere específicamente al percloroetileno y tricloroetieno.
CV	=	Cloruro de Vinilo
DNAPL	=	Líquidos inmiscibles y más densos que el agua que forman una fase no acuosa (dense non-aqueous phase liquid)
DTP	=	Distribución del tamaño de poro
LNAPL	=	Líquidos inmiscibles y menos densos que el agua que forman una fase no acuosa (light non-aqueous phase liquid)
LOAEL	=	Dosis más baja que puede causar efectos adversos detectables (Lowest Observable Adverse Effect Level)
NAPL	=	Líquidos inmiscibles en agua que forman una fase no acuosa (non-aqueous phase liquid)
NOAEL	=	Dosis a la que no se registran efectos adversos a la salud (Non Observed Adverse Effect Level)
PCE	=	Percloroetileno
TCE	=	Tricloroetileno
ppm	=	Partes por millón
ppb	=	Partes por billón
OSHA	=	Occupational Safety and Health Administration
EPA	=	Environmental Protection Agency

SÍMBOLOGÍA

\bar{v}	=	Velocidad lineal promedio del agua subterránea
C	=	Concentración
C_l	=	Concentración del compuesto en fase líquida o en solución
C_o	=	Concentración inicial
C_s	=	Masa del compuesto adsorbido por masa de suelo
D	=	Coefficiente de dispersión
D^*	=	Coefficiente de dispersión molecular efectivo
D_L	=	Coefficiente de dispersión mecánica longitudinal
D_T	=	Coefficiente de dispersión mecánica transversal
f	=	Fracción de suelo responsable de la sorción
i	=	Gradiente hidráulico
J	=	Flujo másico por dispersión
k	=	Conductividad hidráulica
K_d	=	Coefficiente de distribución
K_F	=	Constante de Freundlich
K_L	=	Constante de Langmuir
K_{oc}	=	Coefficiente de distribución carbono orgánico
K_{ow}	=	Coefficiente de distribución octanol - agua
L	=	Longitud
m	=	Masa
n	=	Porosidad
R	=	Factor de retardo
t	=	Tiempo
V_p	=	Volumen de poro
U	=	Número de volumen de poro alimentados
v_L	=	Velocidad lineal del agua subterránea
V	=	Volumen
V_T	=	Volumen de total
V_v	=	Volumen de vacíos
ρ	=	Densidad
ρ_b	=	Densidad aparente del suelo
μ	=	Micro

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción de la problemática

El suelo constituye un recurso natural difícilmente renovable que se encuentra integrado al escenario donde ocurren los ciclos biogeoquímicos e hidrológico, que junto con las redes tróficas, lo convierten en un sistema dinámico cuya composición y propiedades varían en función del lugar de procedencia. Por lo tanto el comportamiento de un contaminante está determinado en gran medida por las condiciones de este medio. Así, es de esperarse que para el entendimiento de los procesos que intervienen en el transporte de cualquier compuesto se requiera de amplia experimentación.

La sobreexplotación de los recursos naturales en las actividades humanas ha resultado en el deterioro progresivo del medio ambiente. La contaminación del suelo es un ejemplo de este fenómeno. Durante años, residuos de diversa naturaleza y peligrosidad han tenido como destino final los suelos sin considerar las afectaciones de la infiltración de estos compuestos; extendiendo la problemática a la contaminación del agua subterránea, provocada por la filtración de los contaminantes a través del suelo.

Para garantizar la calidad del agua subterránea, ésta es monitoreada y los criterios de evaluación y estándares de limpieza están en función de las políticas y recursos de cada país. En México, la evaluación de la calidad del agua, tanto superficial como subterránea, se lleva a cabo utilizando principalmente tres indicadores: la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Suspendidos Totales (SST), lo que permite tener un panorama general del estado del cuerpo de agua en cuestión, pero impide identificar los contaminantes y determinar el grado de contaminación de los 653 acuíferos existentes en el país. Las estadísticas indican que 17 de ellos tienen problemas de salinidad y 104 fueron reportados como sobreexplotados en 2006. Se considera que el 60% del agua subterránea para todos los usos provienen de estos 104 cuerpos de agua (CONAGUA, 2007).

Por el contrario, en los países más desarrollados los estándares y criterios de muestreo para determinar la calidad del agua se han perfeccionado y los compuestos detectados han ido en aumento. Por ejemplo, a principios de los años setenta, en Estados Unidos de América, se empezó a analizar la presencia de compuestos orgánicos en el agua subterránea encontrando compuestos orgánicos clorados (COC) en un alto porcentaje de los sitios que estaban contaminados. La fuente de esta contaminación eran descargas de tipo industrial (Artiola y Ramírez, 2006).

CAPÍTULO 1

Lo anterior se debe a que los COC han sido usados en una gran variedad de procesos, no sólo en Estados Unidos de América sino a nivel internacional. Algunas de las industrias en las que el uso de los COC es intenso son: la industria de la pintura, la industria química donde se utilizan como intermediarios, en la industria electrónica y diversas áreas de ingeniería donde son usados como solventes, en la industria petrolera durante la refinación del crudo e incluso en tintorerías para remover manchas en el lavado en seco.

Los COC son altamente tóxicos incluso a muy bajas concentraciones, por lo que el liberar pequeñas cantidades al medio puede resultar en la contaminación de grandes volúmenes de suelo y de recursos de agua subterránea, además, al tratarse de compuestos de baja solubilidad son fácilmente atrapados por la materia orgánica del suelo y pueden permanecer ahí por largos periodos. Además también sufren transformaciones de deshalogenación que, por lo general, tienen como producto final compuestos como el cis-dicloroetileno y el cloruro de vinilo que son sustancias aún más tóxicas que las originales.

La preocupación a nivel internacional sobre las implicaciones ambientales y de salud con respecto a los COC ha resultado en un gran número de regulaciones para limitar el uso de estas sustancias. En México, los compuestos orgánicos clorados se encuentran en las listas de las Normas Oficiales Mexicanas referentes a sustancias peligrosas y residuos peligrosos. No obstante, todavía no existe regulación referente a los límites máximos permisibles o niveles de referencia para estos contaminantes en suelo o agua.

En México, durante el año 2001, 87% de las emergencias ambientales reportadas a nivel nacional impactaron predominantemente al suelo; las sustancias peligrosas comúnmente involucradas son: petróleo y sus derivados, agroquímicos, gas LP y gas natural. Se estima que entre el 70% y 80% de la contaminación en suelos en México es originada por la liberación de hidrocarburos (Álvarez-Manilla, et al., 2002).

De lo anterior se puede concluir que la presencia de COC en suelos mexicanos es evidente y aunque existe bibliografía y teorías respecto al comportamiento de estos compuestos, aún es necesario ampliar estas investigaciones para poder adaptar este conocimiento a los diferentes tipos de suelo que existen en México.

1.2 Objetivo

Evaluar la adsorción y transporte de percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) en la zona saturada de dos tipos de suelo.

1.3 Objetivos particulares

- a. Obtener los coeficientes de distribución y factor de retardo para el percloroetileno y para el tricloroetileno en dos tipos de suelo por medio de un experimento en lote de isotermas de adsorción.
- b. Obtener, por medio de un experimento en columnas saturadas con agua, las curvas de avance del percloroetileno y del tricloroetileno con respecto a un trazador no reactivo, en un tipo de suelo variando la condición de esterilidad.
- c. Evaluar la transformación del percloroetileno y del tricloroetileno en función del tiempo por medio de un experimento en laboratorio en columnas saturadas con una solución de agua, metanol y compuesto, en un tipo de suelo variando la condición de esterilidad.

1.4 Alcances

1. Se trabajará con dos compuestos orgánicos clorados: percloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE) en dos tipos de suelo en un experimento tipo batch de isotermas de adsorción.
2. Se trabajará con dos compuestos orgánicos clorados: percloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE) en columnas saturadas con agua en condiciones estériles y en suelo sin esterilizar.
3. El arreglo experimental consta de 8 columnas empacadas además de sus duplicados para un total de 16 columnas experimentales.
4. El suelo de la experimentación será obtenido en campo, sus propiedades serán determinadas en laboratorio.
5. Los parámetros a evaluar son la sorción y las transformaciones ocurridas durante el transporte de los compuestos a través de la columna empacada, limitándose a la zona saturada.
6. Para la determinación de la concentración de cada muestra se utilizarán las técnicas analíticas de cromatografía de gases y espectrometría de masas.

2 ANTECEDENTES

2.1 Situación en el país

En México la actividad petrolera ha sido un factor importante para el desarrollo económico y social a lo largo de la historia. Actualmente cerca del 88% de la energía primaria que se consume proviene del petróleo (INEGI, 2006). Petróleos Mexicanos (PEMEX) es la compañía paraestatal encargada de la explotación del petróleo y gas en el territorio nacional.

En 2006 PEMEX reportó una producción diaria de 3.6 millones de barriles de crudo de los cuales 1.8 millones eran exportados al día, esto representó un ingreso de 97,647 millones de dólares (PEMEX, 2007). No obstante estos beneficios no compensan el deterioro ambiental causado por el proceso productivo del petróleo. A pesar de los indicios de contaminación, hasta 1970 no se aplicaba ningún criterio de protección ambiental. En México, PEMEX y la Comisión Federal de Electricidad (CFE) son los principales responsables de la contaminación del suelo en México, particularmente el debido a derrame de hidrocarburos. (Iturbe, et al., 1998).

La producción anual de cloruro de vinilo en el mundo se estimó en 13'600,000 toneladas para el año de 1985, en el caso del tricloroetileno la estimación fue de 390,000 toneladas en 1984 y para el percloroetileno se estimó una producción de 650,000 toneladas en 1993 (University of Arizona, 2008).

Por su parte, PEMEX reportó una producción de 224,317 toneladas de cloruro de vinilo y 10,810 toneladas de percloroetileno en el año de 1992, se puede esperar que la mayor contaminación por estos compuestos se dé en los sitios cercanos a petroquímicas o cercanos a industrias que utilizan como insumos estos compuestos. Sin embargo, la creciente demanda por parte de la población de productos como limpiadores, desengrasantes, adhesivos, tintas de impresión y solventes, entre otros, ha incrementado el riesgo de contaminación en sitios de disposición final, en especial cuando se trata de tiraderos que no cuentan con los criterios de diseño para prevenir la contaminación del suelo y el agua subterránea, los cuales, por desgracia, abundan en México (García, 1996).

Dentro de la información nacional contenida en el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) publicado en 2004, se reporta la emisión de 17 toneladas de 1,2 dicloroetileno pero no se identificó contaminación al suelo por alguno de los dos contaminantes sujetos a estudio en la presente tesis (SEMARNAT, 2004). En 2007 en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) el 90% de las emisiones se debían a 18 contaminantes, dentro de los cuales se encontraban el tricloroetileno y el percloroetileno con un estimado de 6,950 toneladas para TCE durante el 2006 y 3119 toneladas para PCE en el 2004 (SMA D.F., 2007). En 2007 se estimó en 367,725 toneladas el consumo anual de solventes orgánicos por la población del Distrito Federal con lo cual se generaron cerca de 67 mil toneladas de compuestos orgánicos volátiles (Gobierno del D.F., 2008).

Con relación a la normatividad vigente para COC, a nivel federal existen tres normas que regulan los compuestos orgánicos volátiles y establecen límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera en función de una actividad productiva; estas normas son la *NOM-123-SEMARNAT-1998* en la fabricación de pinturas, la *NOM-121-SEMARNAT-1997* en operaciones de recubrimiento de carrocerías y la *NOM-075-SEMARNAT-1995* en el proceso de separadores agua-aceite de las refinerías de petróleo. Sin embargo, todavía no existen niveles de referencia relativos a la emisión de estos compuestos al suelo o al agua a pesar de ser considerados constituyentes que hacen a un residuo peligroso en concentraciones muy pequeñas: 0.2, 0.5, 0.7 mg/L para CV, TCE y PCE respectivamente (Diario Oficial de la Federación, 2006).

2.2 Propiedades de los COC

Los COC se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente. Una vez liberados, su elevada presión de vapor hace que un alto porcentaje se volatilice, migrando a la atmósfera, mientras que el resto tiene la capacidad de penetrar la zona no saturada del suelo, alcanzando los cuerpos de agua subterránea.

El PCE, TCE y CV son alquenos halogenados. Los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 o hibridación trigonal que da lugar a 3 orbitales idénticos (sp^2) y un electrón en un orbital puro. El carbono hibridado sp^2 da lugar a la serie de alquenos, moléculas que presentan enlaces dobles, lo que provoca que los átomos de carbono estén más cercanos entre sí (1.34 Å) en comparación con las moléculas que tienen un enlace sencillo (1.54 Å). El doble enlace impide la libre rotación de la molécula que forma un plano con ángulos de enlace de 120° .

La Figura 2-1 muestra la relación en tamaño de los diferentes átomos que componen las moléculas de los COC, así como la distancia de sus enlaces que es de 1.10 Å para los enlaces carbono-hidrógeno, de 1.80 Å para los enlaces cloro-carbono y 1.34 Å para los enlaces carbono-carbono (Fox y Whitesell, 2000).

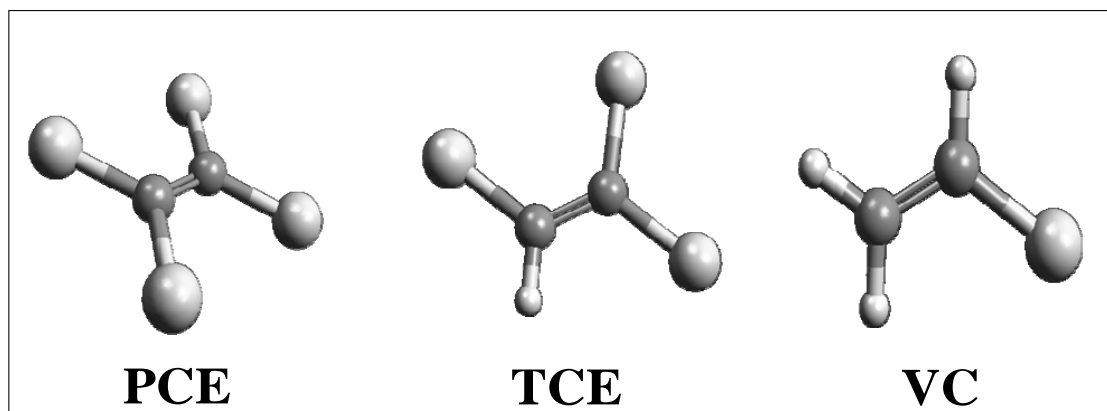


Figura 2-1 Representación tridimensional de las moléculas de los COC (Thompson, 2006)

2.2.1 Propiedades

La densidad de la mayoría de los COC se encuentran dentro del rango de 1,100 a 1,600 kg/m³ y su viscosidad se ubica entre 0.57 a 1.0 Cp lo que los convierte en compuestos más densos y viscosos que el agua y por lo tanto poco solubles en ella. Por estas características se les conoce como DNAPL (dense non aqueous phase liquid) que son compuestos inmiscibles y más densos que el agua. Estos compuestos también se caracterizan por tener valores bajos de K_{oc}, indicando que su velocidad de migración no se verá significativamente retardada en relación a la velocidad de flujo del acuífero (Kueper, et al., 2003). Las propiedades físicas y químicas más relevantes de estos compuestos, se encuentran en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1 Propiedades físicas y químicas de los COC

CARACTERISTICAS	PCE	TCE	CV
Fórmula empírica	C ₂ Cl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ H ₃ Cl
Peso molecular	165.83	131.39	62.50
Apariencia y olor	Líquido incoloro, olor etéreo	Líquido incoloro, olor dulce, cloroformo	Líquido incoloro, olor dulce
Límite de olor en agua	2.035 E-03 mg/L	s.d.*	8.840 E-03 mg/L
Límite de olor en aire	6.780 mg/m ³	546 mg/m ³	7,800 mg/m ³
Punto de fusión	-19.0 °C	-87.1 °C	-153.8 °C
Punto de ebullición	1,21.2 °C	87.2 °C	-13.4 °C
Viscosidad	0.90 cP	0.57 cP	0.25 cP a -10°C
Constante Ley de Henry	0.0592 atm·m ³ /mol	0.0196 atm·m ³ /mol	0.022 atm·m ³ /mol
Coefficientes de distribución			
Log K _{oc}	2.42	2.02	0.39
Log K _{ow}	2.53	2.37	0.60
Coefficiente de difusión en aire	7.20 E-02 cm ² /s	7.90 E-02 cm ² /s	1.06 E-01 cm ² /s
Coefficiente de difusión en agua	8.20 E-06 cm ² /s	9.10 E -06 cm ² /s	1.23 E-05 cm ² /s
Solubilidad en agua a 20°C	275 ppm	1,235 ppm	2,763 ppm
Solubilidad en agua a 25°C	150 ppm	1,366 ppm	1,100 ppm
Solventes orgánicos	Soluble en etanol, cloroformo, hexano, benceno y el resto de solventes volátiles	Soluble en solventes orgánicos comunes (éter, alcoholes y cloroformo)	Soluble en hidrocarburos, aceite, alcohol, solventes clorados
Densidad a 20 °C	1.623 g/mL	1.461 g/mL	0.911 g/mL
Densidad de vapor	6.78 g/L	5.37 g/L	2.86 g/L
Presión de vapor			
a 25 °C	18.47 mmHg	74 mmHg	2,300 mmHg
a 40 °C	41 mmHg	146.8 mmHg	5.94 atm
Límite de inflamabilidad	No inflamable	8.0 % – 10.5 %	3.6 % - 33 %

* s.d. = SIN DATOS

Como se tratan de compuestos volátiles se originan vapores contaminantes en la zona no saturada o en cuerpos de agua como ríos y lagos donde la mayor parte de los COC vertidos se pierden por volatilización. Estos compuestos también son lipofílicos, por lo que son fácilmente sorbidos en suelos con alto contenido de materia orgánica.

La creciente preocupación internacional por los impactos que estos compuestos ocasionan en el medio, ha propiciado el desarrollo de técnicas para su tratamiento y disposición final, las más utilizadas consisten en: (1) la solidificación del residuo al adsorber el COC en materiales como la vermiculita, arena o materiales similares para después disponerlo en un sitio de confinamiento para residuos peligrosos, (2) la combustión del COC combinándolo con algún líquido combustible a temperaturas por encima de los 450 °C.

Para información referente al manejo de estas sustancias y medidas de seguridad, referirse al Anexo 1 que contiene las hojas de datos de seguridad de estos COC, realizadas conforme a lo establecido en la norma NOM-018-STPS-2000.

2.3 Tricloroetileno (TCE)

El proceso más común para la producción de tricloroetileno consiste en la oxidación-cloración del dicloroetileno, lo que produce TCE y PCE. En 1986 se estimaba que el 80% del TCE producido en Estados Unidos de América era utilizado como desengranaste de piezas metálicas, 5% como intermediario químico, 10% se destinaba a exportación y el 5% era utilizado en usos diversos.

En cuanto a la información relacionada con el comercio de TCE en México, se reporta que durante el año 2010 solamente se exportó un total de 1.15 toneladas a Guatemala, Estados Unidos de América, El Salvador, Panamá y Uruguay por la empresa Cordis de México S.A. de C.V. Las importaciones, por su parte, sumaron un volumen de 731.6 toneladas provenientes de Estados Unidos, Gran Bretaña y Francia, las principales empresas responsables de esta importación son: Brenntag Pacific, Brenntag West S.de R.L. de C.V., Cordis de México S.A. de C.V., Egon Meyer S.A. de C.V., Grupo Dermet S.A. de C.V., SESSA S.A. de C.V. (Secretaría de Economía, 2010).

El TCE es un excelente solvente para la extracción de grasas, aceites, alquitrán y ceras. Se usa en diversos procesos de la industria textil para el tinte en seco y acabado de diversos textiles. En la industria química es utilizado como intermediario en la producción de cloruro de vinilo o en la producción de insecticidas y compuestos alifáticos policlorados, entre otros.

Antes de los 80's, el TCE era utilizado en la elaboración de productos de consumo humano, como la extracción de la cafeína en el café descafeinado o la extracción de especias en diferentes alimentos; también era común su uso como anestésico y desinfectante quirúrgico.

Existe evidencia de muertes asociadas a la inhalación de altas concentraciones de vapores de TCE, ya sean accidentales, principalmente por trabajadores durante operaciones de limpieza con este solvente, o intencionales, al respirar vapores contenidos en productos de limpieza o correctores. También se registraron muertes cuando el TCE era utilizado como anestésico.

La mayoría del TCE utilizado en las actividades humanas es liberado a la atmósfera en donde reacciona con radicales hidroxilo comenzando su degradación, la duración de este proceso es de 7 días por lo que el tricloroetileno no se considera un compuesto persistente. Si la emisión es al agua o al suelo, gran parte del compuesto es volatilizado a la atmósfera, pero si el TCE tiene la capacidad de migrar a la zona saturada, su degradación puede ser lenta (U.S. Department of Health and Human Services, 1997).

2.3.1 Efectos en la salud

Se ha reportado que la exposición crónica a esta sustancia induce daños al sistema nervioso central y también al sistema gastrointestinal provocando pérdida de peso, vómitos, náusea e incluso anorexia. Cuando se está expuesto a vapores de TCE además puede presentarse enrojecimiento y erupciones en la piel, que aparecen varios días después de la exposición.

La exposición aguda al TCE y los productos de su descomposición, como dicloroacetileno, produce neuropatología caracterizada por daños a los nervios que se manifiestan como entumecimiento facial, debilidad en la mandíbula y molestias en el rostro que indican daños en los nervios craneales V y VII que ocasionan la disminución de las funciones psicomotrices; los malestares pueden persistir por varios meses.

Tabla 2-2 Niveles de exposición de referencia TCE en humanos (U.S. Department of Health and Human Services, 1997)

Duración de la exposición/ Frecuencia	Órgano afectado	NOAEL (ppm)	LOAEL (ppm)	
			Menos adversos	Adversos
2.5 h	Corazón	200 M		
5 d 7 h/d	Riñones	200		
	Ojos		200 (irritación)	
Efectos Neurológicos				
5 d 7 h/d			200 (dolor de cabeza, fatiga, mareos)	
< 1 h				3000 M (inconsciencia)
2 h		300 M		1000 M (incapacidad para coordinar)

M = en individuos de sexo masculino, d = días, h = hora

Un estudio en Estados Unidos, relaciona la ingestión de agua contaminada con TCE en concentraciones $> 2.78 \times 10^{-5}$ mg/L con el incremento en los casos de leucemia en niños y mujeres, así como del linfoma no Hodgkin.

El consumo de alcohol puede afectar el metabolismo del TCE, incrementando la concentración de tricloroetileno en la sangre y por consiguiente en la exhalación (U.S. Department of Health and Human Services, 1997).

2.4 Percloroetileno (PCE)

De los tres compuestos descritos en esta sección, el PCE es el de menor volatilidad y solubilidad en agua. En 1997 se estimaba que el 55% del PCE producido se utilizaba como intermediario químico, 25% como desengrasante, 15% como solvente en tintorerías y el resto se destinaba a usos no especificados; sin embargo, no todo el PCE existente en el medio es antropogénico, algunas algas de climas templados y subtropicales lo producen a una tasa aproximada de 0.0026 a 8.2 ng/g peso húmedo/hora, estas especies también producen TCE a tasas menores (U.S. Department of Health and Human Services, 1997).

En México, durante el año 2010 se exportó en total 231 toneladas a países como Guatemala, Estados Unidos, Malasia, Brasil y Argentina por la empresa Química Delta S.A. de C.V.; en relación a las importaciones, el volumen fue de 8,667 toneladas provenientes de Estados Unidos de América, Gran Bretaña y Alemania. Son 16 las empresas responsables de esta importación entre las que destacan: Brenntag Pacific S.de R.L. de C.V., SESSA S.A. de C.V., RODEQUIN S.A. de C.V., Distribuidora Química Mexicana S.A. de C.V., Grupo Dermet S.A. de C.V. y FORTEQUIM S.A. de C.V. (Secretaría de Economía, 2010).

2.4.1 Efectos en la salud

A pesar de existir estudios en humanos, los efectos del PCE han sido difíciles de determinar porque los individuos sujetos a estudio por lo general son trabajadores de empresas productoras de solventes o de tintorerías en donde están expuestos a otro tipo de compuestos que pueden influir de forma importante en los resultados. Los niveles de exposición se listan en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 Niveles de exposición de referencia PCE en humanos (U.S. Department of Health and Human Services, 1997)

Duración de la exposición/ Frecuencia	Órgano afectado	NOAEL (ppm)	LOAEL (ppm)	
			Menos adversos	Adversos
3 h	Corazón	87		
0.05 – 2 h	Sist. Respiratorio	106	216 (irritación)	930 (irritación severa tolerable por ≤ 2 min)
	Ojos		106 (ligera irritación)	
Efectos Neurológicos				
< 3 h		500	1000 (cambios de estado de ánimo)	2000 (anestesia)
0.05 – 2 h		106	216 (mareo, somnolencia)	280 (incapacidad para coordinar)
Exposición crónica				
20 años promedio	Hígado		15.8 (cambios difusos en el parénquima detectados en ultrasonido)	
10 años ocupacional	Riñón		15 (nefrotoxicidad)	

M = en individuos de sexo masculino, d = días, h = hora

En humanos los efectos más severos por la exposición a PCE se presentan en el sistema nervioso central. Exposiciones agudas (< 2 h) a altas concentraciones de PCE (1,000 a 1,500 ppm) ocasionan cambios radicales en el estado de ánimo y mareos. Exposiciones a 100 ppm por 7 horas producen dolor de cabeza, mareos, dificultad para hablar y somnolencia. También se han reportado daños al hígado y/o riñón.

Dosis de 108 mg/kg/día en humanos causa inconsciencia; a concentraciones mayores de 1,000 ppm, el percloroetileno actúa como un anestésico ocasionando el colapso, pérdida de la conciencia y finalmente la muerte que puede deberse al paro del sistema respiratorio o a una arritmia cardiaca.

La principal ruta de exposición es por inhalación y es en la que se presentan los efectos más severos; aunque la ingestión de esta sustancia también ocasiona daños neurológicos agudos como somnolencia, vértigo y alucinaciones.

Algunos estudios sugieren una relación entre la exposición crónica a percloroetileno y el incremento en el riesgo de cáncer, en especial el cáncer gastro-intestinal, cáncer cervical y el linfoma no Hodgkin (U.S. Department of Health and Human Services, 1997).

Tanto la OSHA como la U.S. EPA clasifican al PCE dentro del grupo B, probable cancerígeno humano, que incluye a todos aquellos compuestos en los que la evidencia obtenida de estudios epidemiológicos es limitada pero en estudios con animales es concluyente la aparición de cáncer producto de la exposición a esta sustancia (U.S. Environmental Protection Agency, 2008).

2.5 Cloruro de Vinilo (CV)

En la década de los 30's se inició la producción comercial del cloruro de vinilo mediante la reacción del ácido clorhídrico con acetileno. Actualmente el proceso productivo consiste en la cloración de etileno, ya sea de forma directa o por oxiclорación, teniendo como producto 1-2 dicloroetano (DCA) el cual es expuesto a altas presiones (2.5 – 3.0 MPa) y temperaturas entre 500 a 550 °C, obteniendo así el monómero de cloruro de vinilo y ácido clorhídrico (Co., 1963).

En el proceso de producción de CV se generan aguas residuales con altas concentraciones de 1,2 dicloroetano (DCE). Se estima que las emisiones al ambiente de este compuesto y otros volátiles orgánicos se encuentran en el rango de 0.02 a 2.5 kg/t de producto (Martínez, et al., 2002).

En el año 2001, la demanda mundial de cloruro de vinilo era de 6.7 millones de toneladas, cifra que aumentó a 7.2 millones en 2002. En 2006 la demanda había alcanzado 8.1 millones de toneladas. Actualmente, el cloruro de vinilo es uno de los compuestos más producidos a nivel mundial. Cerca del 98% es utilizado para la fabricación de PVC que después se convierte en partes automotrices, empaques de productos, tuberías, muebles y material de construcción, entre otros (U.S. Department of Health and Human Services, 1996).

En México, para 2001, se estimaba que la producción anual era de 200,000 toneladas (Martínez, et al., 2002). También se sabe que durante el año 2009 se exportaron en total 87,444 toneladas, todas ellas a Colombia. Por otro lado el volumen de importaciones fue de 310 toneladas provenientes de Estados Unidos de América. Empresas como PEMEX petroquímica, polímeros de México S.A. de C.V., Grupo Primex S.A. de C.V. y Polycyd S.A. de C.V. representan el 80% del comercio nacional (Secretaría de Economía, 2010).

2.5.1 Efectos sobre la salud

El cloruro de vinilo liberado al ambiente es degradado por radicales hidroxilo presentes en la atmósfera por lo que no es común encontrarlo en el aire. Su concentración suele ser menor a 0.0104 mg/m³.

Los humanos se exponen al CV por inhalación o ingestión, ya que este compuesto no es absorbido por la piel. El hígado es el órgano más sensible al ataque de este compuesto por las dos principales rutas de exposición, esto se debe al metabolismo del CV en el que intervienen oxidasas que forman metabolitos altamente reactivos que pueden unirse al ADN y a las proteínas hepatocelulares.

Estudios ocupacionales han mostrado de forma consistente daños al hígado en personas expuestas a cloruro de vinilo. Entre los efectos no cancerígenos se encuentran la hipertrofia, hiperplasia de los hepatocitos y degeneración celular. Por su parte, como efectos cancerígenos se encuentra la aparición de angiosarcoma, que es un tipo de cáncer que comienza en las células que revisten los vasos sanguíneos o los vasos linfáticos. También se han observado daños neurológicos como mareos, fatiga, dolor de cabeza, euforia, irritabilidad, nerviosismo, disturbios del sueño, alteraciones de la vista y del

oído, náuseas y hasta pérdida del conocimiento, los cuales se presentan cuando la exposición es por inhalación.

Tanto la Administración Ocupacional de Seguridad y Salud (OSHA) como la Agencia de Protección Ambiental (U.S. EPA), ambas de los Estados Unidos de América, clasifican al cloruro de vinilo dentro del grupo A, cancerígeno humano, que incluye a todos aquellos compuestos en los que la evidencia obtenida de estudios epidemiológicos es contundente para asociar la exposición al agente con la aparición de cáncer (U.S. Environmental Protection Agency, 2008).

No existen muchos estudios en humanos sobre los efectos del CV debido a su alta toxicidad y su relación con la aparición de cáncer. La Tabla 2-4 presenta los niveles de exposición de referencia para este compuesto, indicando la dosis a la que no se registran efectos adversos a la salud (NOAEL) y la dosis más baja que puede causar efectos adversos detectables (LOAEL).

Tabla 2-4 Niveles de exposición de referencia, CV en humanos (U.S. Department of Health and Human Services, 1996)

Duración de la exposición/ Frecuencia	Órgano afectado	NOAEL (ppm)	LOAEL (ppm)	
			Menos adversos	Adversos
Efectos Neurológicos				
3 d 5 min	Cerebro	4000	8000 (mareos)	

d = días

En la tabla anterior, los niveles LOAEL están clasificados en dos categorías en función de la magnitud del daño: “adversos” y “menos adversos”. Los efectos “adversos” son los que provocan una falla en algún sistema biológico y pueden provocar alguna patología o incluso la muerte. Por otro lado, los efectos “menos adversos” son aquéllos en los que no se ocasiona algún daño permanente al organismo o no provocan la muerte (U.S. Department of Health and Human Services, 1996).

3 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

El suelo es el medio en el que se sustenta la vida y el elemento de enlace entre los factores bióticos y abióticos; al aprovecharlo de forma sustentable puede ser considerado un recurso renovable. Sin embargo las actividades humanas han ocasionado que la tasa de pérdida y contaminación de este recurso superen, por mucho, la velocidad de su formación ocasionando así el deterioro de este medio y por ende la recarga y disponibilidad de los acuíferos.

Para el cuidado y el control de la contaminación, tanto del suelo como de los acuíferos, es necesario conocer sus características y entender los procesos que intervienen cuando se contaminan. La magnitud del problema de contaminación dependerá de las características hidrogeológicas del sitio, el tipo de contaminante presente y las condiciones de la zona (saturada o no saturada) (Iturbe y Silva, 2002).

3.1 Transporte de contaminantes

Dentro de las características del suelo que influyen de manera importante en el transporte de los contaminantes se encuentran el tipo de suelo, el contenido de materia orgánica, la profundidad del nivel freático, la permeabilidad y la porosidad. Por ejemplo, la migración de los contaminantes se favorece en suelos de granos gruesos que corresponden a suelos de media a alta permeabilidad como arenas, gravas, rocas porosas, etc. El suelo también está constituido por organismos o biota formada por bacterias, hongos, algas y micro fauna que influyen de manera importante en sus propiedades físicas y químicas; estos organismos también tienen la capacidad de transformar los contaminantes que ingresan al medio.

En el suelo, un contaminante es sometido a procesos que pueden: (1) limitar su movilidad, como la volatilización o adsorción, o (2) favorecer su distribución a lo largo del perfil del suelo e incluso alcanzar el nivel freático a través de la disolución o dispersión, y/o (3) puede ser afectado por reacciones químicas al interactuar con los componentes minerales o biológicos del suelo como la precipitación y la degradación química o biológica.

En resumen, durante la migración de un compuesto a través del suelo intervienen tres tipos de procesos: hidrodinámicos, físico-químicos y bióticos (Figura 3-1) en donde se encuentran los mecanismos de transporte; los más importantes son: volatilización, advección, dispersión, difusión y sorción (Iturbe, 1997).

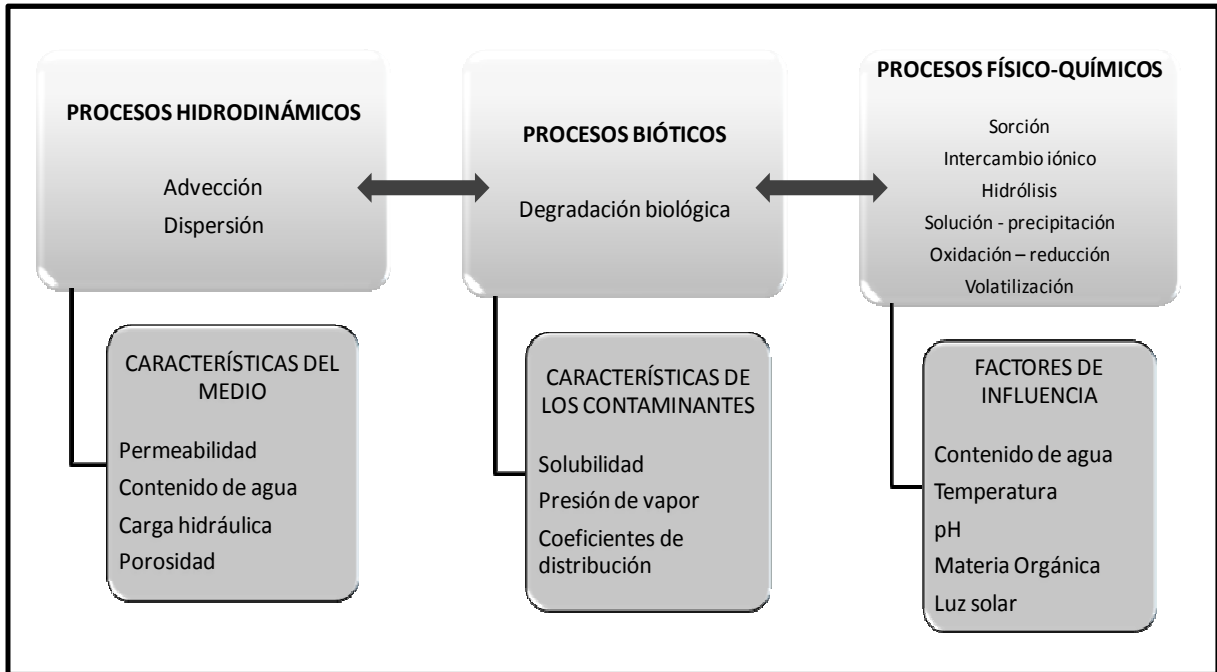


Figura 3-1 Procesos que intervienen en el transporte de un contaminante (adaptado de Iturbe y Silva, 2002)

Conocer la interacción de los COC con el suelo es una herramienta muy útil para predecir su destino final ya que la retención de estos compuestos por sorción es un proceso determinante en su migración y puede relacionarse con el contenido de materia orgánica del suelo (Vilaplana, et al., 2008).

Esta sección tiene la finalidad de presentar los principales patrones de transporte de un contaminante líquido cuando se encuentra en el suelo tanto en la zona no saturada como en el acuífero.

3.1.1 Ecuación general de Transporte

El conjunto de reacciones químicas y biológicas que afectan la concentración de un contaminante durante su migración por el suelo pueden agruparse en seis categorías: reacciones de adsorción-desorción, reacciones de oxidación-reducción, reacciones ácido-base, reacciones de solución-precipitación, formación de complejos y síntesis microbiológicas (Freeze y Cherry, 1979).

El comportamiento y variación en la concentración de un contaminante a lo largo del perfil de un suelo puede predecirse con cierta precisión a través de modelos matemáticos utilizando ecuaciones de balance de materia y energía, la ley de Darcy para un sistema de flujo multifásico, ecuaciones de estado (propiedades del compuesto y el medio) y ecuaciones constitutivas (presión capilar, relación de saturación) (Fernández, 2008).

A manera de simplificación se utiliza la ecuación general de transporte que permite describir el flujo de un contaminante en una dimensión, bajo condiciones de saturación, no consolidación y homogeneidad (Iturbe y Silva, 1992).

Ecuación 3-1

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{V\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\rho_b}{n}\frac{\partial C_s}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_m$$

Donde: D se refiere al coeficiente de dispersión, V es la velocidad lineal del agua subterránea, ρ_b es la densidad aparente del suelo, n la porosidad, C la concentración en solución, C_s la concentración adsorbida y t el tiempo.

Cuando se trata de sustancias no reactivas, también conocidas como trazadores, los últimos dos términos de la ecuación de transporte, es decir los referentes a sorción y transformaciones son equivalentes a cero, ya que como su nombre lo indica estas sustancias no reaccionan con los componentes del suelo durante su migración ni presentan retardo con relación al flujo de agua subterránea.

3.2 Advección

Se refiere al movimiento de un soluto a la velocidad y dirección del agua subterránea. En este mecanismo se asume que la tasa de transporte del contaminante se hará a la velocidad lineal promedio del agua subterránea (\bar{v}). Al considerar solamente el transporte por advección, la concentración del soluto disuelto no disminuye con respecto al tiempo o la distancia.

3.2.1 Porosidad

La porosidad es una propiedad cuantitativa que describe la fracción de un medio que está formada por huecos o vacíos. En un suelo, la porosidad (n) es la medida de los intersticios que contiene y se expresa como una relación del volumen de vacíos (V_v) entre el volumen total (V_T) (Iturbe y Silva, 1992).

En un medio poroso el flujo se da en los poros interconectados, las fracturas y otras características que forman los canales de flujo denominados como porosidad efectiva. Los poros que no están interconectados se toman en cuenta en los mecanismos que involucran transferencia de masa.

Cuando se define la porosidad de un medio, la compleja red de canales o intersticios es sustituida por un valor numérico que representa un valor promedio, sin embargo un medio poroso con determinada porosidad puede variar enormemente de otro medio poroso con el mismo valor de porosidad, por lo que al caracterizar un medio en función al flujo deben tomarse en cuenta ciertas propiedades de pseudotransporte como: permeabilidad, conductividad, dispersión, el mezclado ocasionado por la tortuosidad del medio y presión capilar (Greenkorn, 1983).

En la zona no saturada, el movimiento mecánico de un contaminante sólo se realiza a través de los poros por lo que la velocidad de migración está en función directa del espacio poroso, aunque para su modelación es necesario considerar las dependencias entre densidad, viscosidad, tensión superficial y los coeficientes de distribución gas-líquido de la mezcla contaminante (Silva, 2007).

Por su parte, en la zona saturada, al estar los poros llenos de agua, el contaminante deberá desplazarla para poder continuar su trayectoria a sitios más profundos por lo que el destino del contaminante está fuertemente influenciado por la velocidad y dirección del flujo del agua subterránea (Schwille, 1988).

La distribución del tamaño de poros (DTP) en un suelo es una de las propiedades más importantes que influyen el proceso de adsorción (explicado más adelante). La DTP determina la fracción del volumen total de poros que puede ser alcanzada por el contaminante. Los compuestos se adsorben preferiblemente en poros del mismo tamaño de la molécula del compuesto porque existe un mayor número de puntos de contacto entre la molécula y el adsorbente (Pelekani y Snoeyink, 1999). En el caso de los contaminantes orgánicos halogenados de bajo peso molecular se ha observado que éstos se adsorben en poros con menos de 15 Å (Ebie y Hagishita, 1995).

3.2.2 Ley de Darcy

La ley de Darcy es la base para entender gran parte del flujo subterráneo de agua, esta ley establece que el flujo volumétrico lineal a través de un medio poroso está relacionado directamente con la pérdida de energía e inversamente relacionado con la longitud del medio y es proporcional a un factor denominado conductividad hidráulica (k).

Ecuación 3-2

$$Q = k i A$$

En donde Q es el flujo volumétrico, i es el gradiente hidráulico el cual se define como el diferencial de la altura con respecto a la longitud y A es el área perpendicular al flujo. Al dividir el flujo volumétrico entre el área (Q/A) se obtiene la velocidad de migración del líquido que se conoce como velocidad de Darcy (V_D) o valor de la descarga; así la ecuación anterior puede reescribirse de la siguiente manera

Ecuación 3-3

$$V_D = k i$$

Un fluido sólo puede circular por el espacio poroso interconectado; esta consideración se logra dividiendo la velocidad de Darcy entre la porosidad efectiva, el resultado es la velocidad lineal del agua subterránea (V_L) que también se conoce como velocidad de transporte advectivo.

Ecuación 3-4

$$V_L = \frac{k_i}{n_e}$$

3.3 Dispersión y Difusión

En una columna empacada con un medio granular homogéneo y saturada se vierte de forma continua un trazador no reactivo a una concentración inicial C_0 . La concentración del trazador en la columna se expresa como C/C_0 donde C es la concentración a la salida de la columna. La relación de C/C_0 en función del tiempo se conoce como curva de avance. Si se asume que sólo hay movimiento del trazador por advección, la curva de avance sería una línea recta, representada por una línea punteada en la Figura 3-2; sin embargo, en el transporte intervienen dos mecanismos más: dispersión mecánica y difusión molecular que ocasionan que el trazador aparezca antes (t_1) que el agua que viaja a la velocidad promedio (\bar{v}) en t_2 , extendiendo la curva de avance, representada por la línea continua en la Figura 3-2 (Freeze y Cherry, 1979).

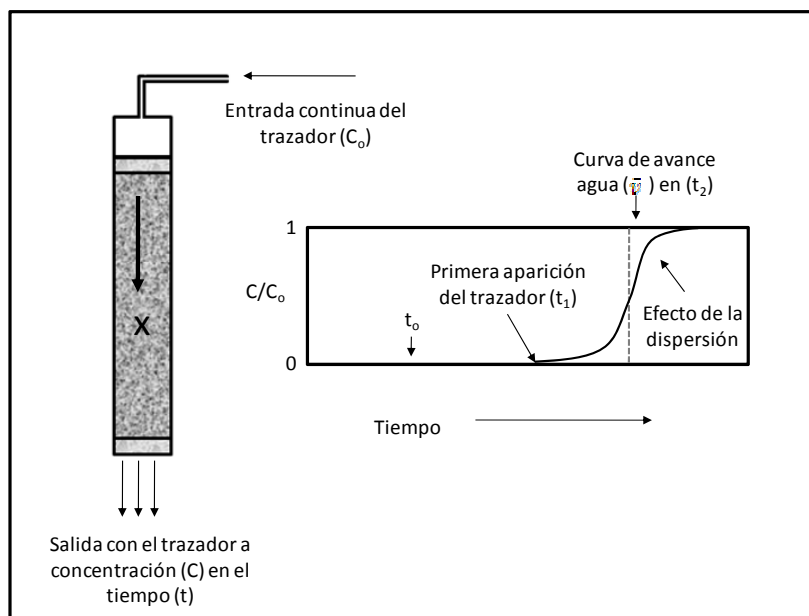


Figura 3-2 Dispersión longitudinal de un trazador a través de una columna empacada (adaptado de Freeze y Cherry, 1979)

Tanto la dispersión mecánica como la difusión molecular ocasionan que algunas moléculas del trazador se muevan más rápido que la velocidad lineal promedio del agua y otras se muevan más lento, estos dos procesos dispersivos en conjunto se conocen como dispersión hidrodinámica; así la pluma contaminante puede dispersarse en forma longitudinal (en dirección del flujo) y lateral (dirección horizontal y/o vertical).

Dispersión mecánica

La dispersión se refiere a la variación de la velocidad de flujo en el espacio debido a la geometría de los poros y sus interconexiones, este mecanismo sólo se presenta cuando existe un flujo de agua (Fernández, 2008).

La dispersión es el efecto neto de condiciones macroscópicas y microscópicas originadas totalmente por el movimiento del fluido donde el soluto se dispersa fuera de la dirección de flujo y por ende disminuye su concentración (Iturbe, 1997).

El contaminante se propaga fuera de la línea de flujo del agua subterránea (dispersión mecánica) y puede ser en dirección longitudinal o transversal causando la dilución del contaminante en el medio que lo transporta esto se debe al mezclado mecánico durante el mecanismo de advección del fluido y por la difusión molecular debida a la energía cinética-térmica de las partículas del soluto (Freeze y Cherry, 1979).

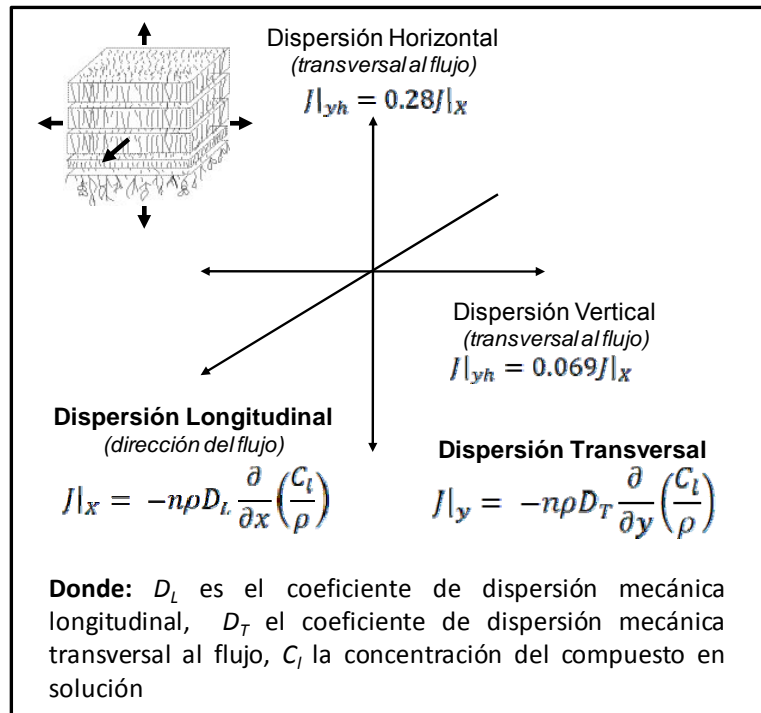


Figura 3-3 Dispersión y ecuaciones (Boulding y Ginn, 2004; Fernández, 2008)

A nivel macroscópico, la dispersión es causada por variaciones en la conductividad hidráulica y la porosidad que modifican la velocidad del flujo facilitando el mezclado. La Figura 3-3 muestra las ecuaciones para el cálculo de la dispersión (J). La dispersión horizontal aplica para todo tipo de materiales y por lo general la dispersión transversal es mucho menor que la horizontal; por ejemplo, en el caso de las arenas la dispersión transversal es 0.069 veces la dispersión longitudinal (Boulding y Ginn, 2004).

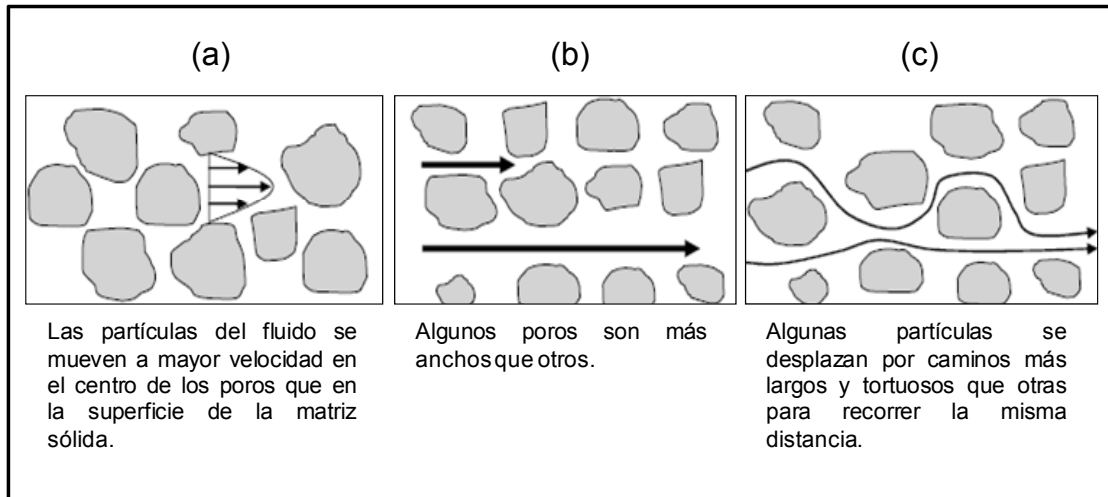


Figura 3-4 Mecanismos responsables de la dispersión de un fluido (adaptado de Fernández, 2008)

A nivel microscópico, la dispersión es originada por tres mecanismos que se muestran en la Figura 3-4. El primero (a) ocurre en los canales de poros interconectados la variación en la velocidad se debe a la fuerza de arrastre ejercida sobre el fluido debido a la rugosidad de la superficie del canal. El segundo proceso (b) se origina en la diferencia del tamaño de poro a lo largo de la trayectoria de flujo que siguen las moléculas del agua; debido a las diferencias de área y rugosidad en los canales. El tercer proceso (c) está relacionado con la tortuosidad e interferencias en los canales de poro (Greenkorn, 1983; Silva y Bruant, 2002).

Difusión molecular

La difusión molecular es un movimiento fortuito e irreversible del fluido (movimiento individual de las moléculas) debido a una diferencia en concentraciones y puede ocurrir en fluidos estancados o en movimiento donde la velocidad del soluto es proporcional al gradiente de concentración (Fernández, 2008). La difusión tiende a devolver al sistema su estado de equilibrio (Yaron, et al., 1996).

Este mecanismo puede explicarse con la primera ley de Fick que establece que el flujo difusivo (J_d) que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración ($\partial C / \partial x$), el cual es negativo en dirección de la difusión. El coeficiente de proporcionalidad se llama coeficiente de difusión (D) como lo muestra la Ecuación 3-5.

Ecuación 3-5

$$J_d = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Por lo general la difusión en suelo es mucho menor que en agua, ya que en el medio poroso los iones siguen rutas de difusión más largas debido a la presencia de partículas en la matriz sólida y a la adsorción. El coeficiente de difusión en suelo (D^*) se denomina coeficiente de difusión molecular efectivo y se obtiene a partir del coeficiente de difusión del fluido (D) con la Ecuación 3-6.

Ecuación 3-6

$$D^* = \omega D$$

Donde ω es un coeficiente empírico que hace referencia a la tortuosidad. En un medio poroso este valor es menor a 1, para materiales geológicos los valores más comunes de ω obtenidos en laboratorio están en el rango de 0.5 a 0.01 (Freeze y Cherry, 1979).

Al determinar la difusión se debe tener en cuenta ciertas condiciones de la zona saturada: (a) el coeficiente de difusión no puede suponerse como independiente de la concentración, (b) es probable que exista sorción en las partículas del suelo de la sustancia en difusión y (c) el coeficiente de difusión depende de la composición mineral del suelo así como de la temperatura, densidad y composición del agua subterránea (Yaron, et al., 1996).

Si existe un flujo de la solución, la difusión molecular junto con la dispersión mecánica son las responsables del mezclado de los constituyentes iónicos o moleculares durante su migración, cuando se trata de velocidades bajas, la difusión es el mecanismo que contribuye predominantemente a esta extensión por lo tanto el coeficiente de dispersión hidrodinámica iguala el coeficiente de difusión.

3.4 Sorción

La sorción se refiere a la remoción de un soluto por un sorbente la cual está limitada por la distribución y tamaño del espacio poroso (Teckrony y Ahlert, 2001). La acumulación del soluto se puede dar en la superficie del sorbente (adsorción) o en el interior de la fase sólida (absorción). La adsorción es un proceso esencialmente bidimensional, mientras que la absorción es tridimensional.

El grado de sorción depende de las características soluto, como su afinidad por la fase sólida, concentración y solubilidad, así como de las características del suelo, porosidad, temperatura, pH y contenido de materia orgánica. En suelos arenosos, por lo general la sorción es baja con relación a suelos arcillosos y limosos o ricos en materia orgánica.

La adsorción es conocida como un mecanismo de retardo; el soluto es retenido, disminuyendo así su velocidad de migración; se expresa comúnmente con el coeficiente de adsorción o distribución (K_d) que relaciona la concentración del soluto que permanece en solución con la concentración del soluto adsorbida por el sorbente una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio (Gerstl, 1990).

El coeficiente de distribución puede expresarse en términos de carbono orgánico (K_{oc}) o el reparto en octanol-agua (K_{ow}) y se han desarrollado ecuaciones para determinarlos, utilizando propiedades de los compuestos, sin la necesidad de experimentación. Para compuestos alifáticos halogenados, Razzaque y Grathwohl (2008) obtuvieron la siguiente relación a partir de la solubilidad (S).

Ecuación 3-7

$$\log K_{oc} = -0.87 \log S - 0.51$$

En ocasiones, la variación en los valores de los coeficientes de distribución en diferentes sorbentes puede eliminarse expresándolos en términos del contenido de materia orgánica (K_{oc}) ya que este término es, en parte, independiente de las propiedades del suelo siempre y cuando el contenido de carbono orgánico sea mayor al 0.1% (Gerstl, 1990; Schwarzenbach y Westall, 1985).

También los componentes minerales de un suelo pueden contribuir de forma importante en la sorción de un contaminante, en especial en suelos con bajo contenido de materia orgánica (<0.5%) (Curtis y Roberts, 1985). Al igual, cuando se trata de un contaminante iónico, la mineralogía del suelo junto con su capacidad de intercambio iónico indican su capacidad de retardo o sorción, mientras mayor sea la afinidad del contaminante a la superficie de las partículas del suelo, mayor será la sorción.

Por su parte, el contenido de humedad del suelo también influye en la sorción de un compuesto, a menor humedad mayor sorción, ya que existen menos moléculas que compitan por los sitios de sorción disponibles ((Teckrony y Ahlert, 2001).

En el caso de los compuestos no iónicos, como lo son la mayoría de los compuestos orgánicos, su sorción ocurre por otro tipo de atracción como las fuerzas físicas (de van der Waals) y las fuerzas eléctricas o de tipo químico (Boulding y Ginn, 2004), la capacidad de ser sorbido disminuye al aumentar el tamaño de su molécula.

La capacidad de sorción de un suelo es limitada y es un proceso reversible, para que la migración de un compuesto exista deberá alcanzar ese límite; es decir, por debajo de la saturación residual no hay flujo.

3.4.1 Determinación del K_d

La adsorción de un compuesto en suelo puede determinarse obteniendo la relación de la concentración del compuesto en solución entre la masa adsorbida por unidad de masa de suelo y se conoce como coeficiente de distribución (K_d). Puede determinarse en laboratorio a través de dos tipos de experimentos en batch o en columnas

Los experimentos en columnas se ajustan más a lo que sucede en el suelo de forma natural ya que se permite el flujo del compuesto a través del medio de forma similar a como ocurriría en el ambiente en comparación con los experimentos en batch en donde la adsorción es forzada y puede decirse que no hay flujo.

Los experimentos en batch son los más utilizados, se realizan a temperatura constante mezclando diferentes concentraciones del compuesto en solución con una masa de suelo conocida, posteriormente se determina la concentración del compuesto adsorbido por el suelo (C_s) y la concentración del compuesto en solución (C_l) y se grafica para obtener curvas llamadas isotermas de adsorción, de las cuales se puede calcular K_d .

Para ello, se preparan soluciones a diferentes concentraciones del compuesto de interés, un volumen conocido de cada solución se vierte en un vial que contiene una masa también conocida de suelo seco. A temperatura ambiente, el vial se agita de forma continua de 24 a 48 horas, permitiendo así que todas las partículas del suelo estén en contacto con el compuesto en solución, después se centrifugan las muestras para separar las fases. Por último se analiza el sobrenadante para obtener la concentración en solución y después calcular la concentración adsorbida a través de la Ecuación 3-8 (Teckrony y Ahlert, 2001; Diamadopoulos, et al., 1998; Iturbe, 1997; Kilduff y Karanfil, 2002; Urano, 1985).

Ecuación 3-8

$$C_s = \frac{(C_o - C_l)(V)}{(m)}$$

Existen diferentes modelos para el cálculo del coeficiente de distribución, los más utilizados son los que se muestran en la Figura 3-5.

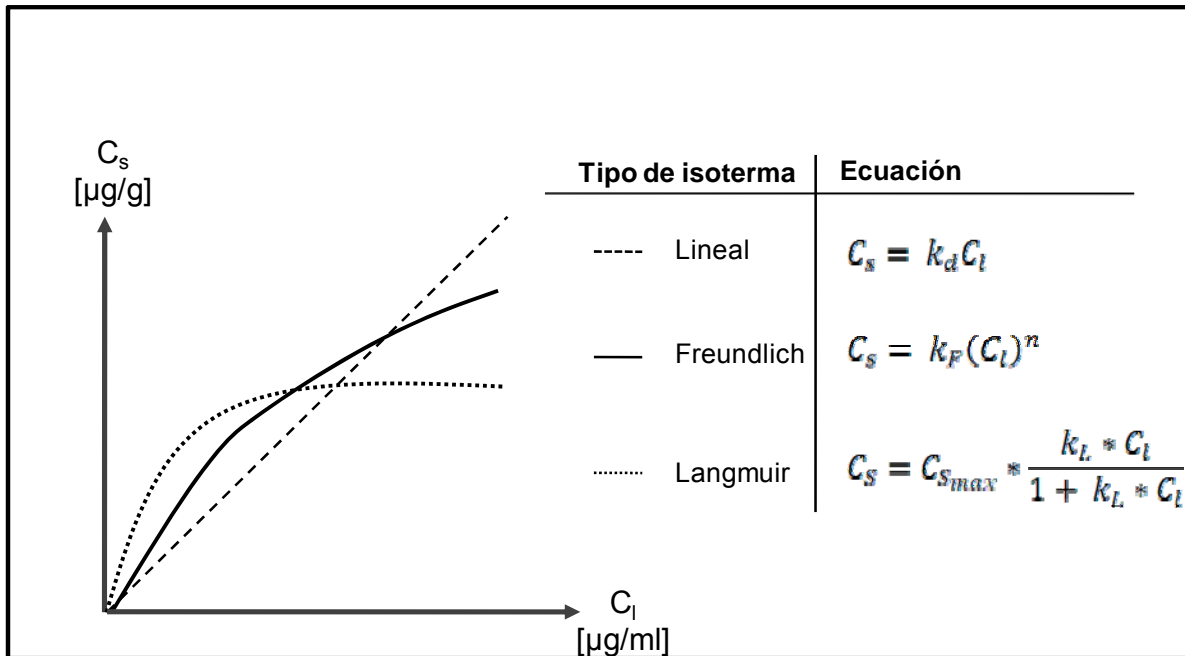


Figura 3-5 Principales modelos para el cálculo de K_d (adaptado de Fernández, 2008)

El modelo lineal considera que la sorción es ilimitada, es decir que existe un número infinito de espacios disponibles y que aumenta de forma directa con la concentración del compuesto. Algunos investigadores lo han aplicado para compuestos orgánicos ya que se considera que su sorción en los componentes del suelo es lineal asumiendo que la cantidad de compuesto adsorbida es directamente proporcional a la concentración de contaminante que permanece en solución (Schwarzenbach y Westall, 1985; Wood, et al., 1990). Este modelo es útil al trabajar con concentraciones bajas (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

El modelo de Freundlich supone una relación exponencial entre la masa del compuesto adsorbida y la concentración del compuesto en solución, el coeficiente de distribución K_F también se conoce como constante de Freundlich. Este modelo asume que la sorción es limitada y por las características del suelo y la materia orgánica, se ha considerado que este modelo se ajusta mejor al comportamiento de los COC (Huang, et al., 2003; Barone, et al., 1992).

Por último, el modelo de Langmuir considera al proceso de adsorción como un proceso limitado y reversible donde $C_{s\text{ max}}$ es la masa del contaminante requerida para saturar una unidad de masa de suelo y K_L es el coeficiente de distribución obtenido o constante de Langmuir; este modelo supone que la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y ocurre sólo en sitios sin interacción con moléculas adsorbidas adyacentes (Boulding y Ginn, 2004).

3.4.2 Retardo

El retardo (R) se define como el inverso de la velocidad de migración de un contaminante con respecto al agua y representa un proceso de adsorción de tipo lineal, reversible e instantáneo. Para solutos reactivos el valor del retardo es mayor a 1, mientras que para solutos no reactivos el retardo es igual a 1 (Shackelford y Redmond, 1995).

Es decir, cuando un compuesto es adsorbido o reacciona con los componentes del suelo, su velocidad disminuye. La diferencia entre la velocidad promedio del agua y la velocidad de migración de un compuesto se conoce como retardo (R) y puede determinarse si se conoce la densidad del medio poroso (ρ_b), la porosidad (n) y el coeficiente de distribución (K_d).

Ecuación 3-9

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_b}{n}\right) k_d$$

Curvas de avance

Un método para calcular el retardo de un compuesto es a través de las curvas de avance, estas curvas consisten en el uso de trazadores no reactivos como patrón de comparación ya que son inertes y no presentan adsorción, por lo que tienen la misma velocidad del agua, pudiendo así determinar el retardo en la migración de un compuesto.

Esta técnica es muy utilizada en los experimentos en columnas, las cuales son alimentadas con el trazador y el compuesto de interés. Se monitorea el influente, registrando los tiempos de salida del trazador y del compuesto así como la concentración de salida, posteriormente se grafica la concentración relativa (C/C_0) en función del volumen de poro (V_p).

La concentración relativa se obtiene al dividir la concentración en el tiempo t entre la concentración inicial, mientras que el volumen de poro se obtiene al sumar el volumen acumulado del efluente entre el volumen total del material empacado multiplicado por la porosidad. Para el caso de los trazadores, en la curva de avance, la concentración relativa con valor de 0.5 coincide con un volumen de poro $U=1$.

3.4.3 Materia Orgánica

La materia orgánica del suelo es considerada la fase de sorción dominante en un suelo para compuestos orgánicos. En la zona saturada esto se debe a interacciones hidrofóbicas entre la materia orgánica disuelta en la fase acuosa y la que se encuentra en el suelo y sedimentos (Diamadopoulos, et al., 1998; Guo, et al., 2004).

Por sus características físicas y químicas, la materia orgánica ha sido clasificada en dos tipos: la materia orgánica amorfa o suave (humus) y la materia orgánica condensada o dura (kerógeno). La adsorción de los compuestos orgánicos en la parte amorfa es un proceso lineal mientras que en la parte dura existe absorción y adsorción (Diamadopoulos, et al., 1998).

Lo anterior se debe a la composición de la materia orgánica; los ácidos húmicos tienen una relación alta de oxígeno-carbono y la sorción en este material es rápida mientras que el kerógeno tiene una relación baja de oxígeno-carbono y una estructura molecular rígida haciendo que la sorción en este material sea muy lenta.

El modelo para la sorción de un compuesto puede ser lineal o no lineal; cada componente tiene una energía de sorción que junto con las proporciones de materia orgánica suave y dura del suelo de interés definirán el tipo de modelo, por lo que la sorción puede describirse como la suma de estas dos proporciones (Huang, et al., 2003).

3.5 Transformaciones

La transformación de un compuesto retarda su migración y da origen a nuevos intermediarios con una estructura molecular menos compleja pero que en ocasiones resultan compuestos de mayor toxicidad, tal es el caso de los COC o la formación de complejos con metales pesados.

La degradación de un compuesto puede deberse a microorganismos (biológicas) o a reacciones del compuesto con los componentes del suelo (abióticas).

La degradación de los COC se da al eliminar los átomos de cloro de la molécula en un proceso conocido como deshalogenación y puede lograrse por descloración reductiva o por un proceso secuencial de mineralización aerobia-anaerobia (Tiehm, et al., 2008; Yong y Mulligan, 2004).

3.5.1 Biológicas

Los microorganismos más numerosos en el suelo son las bacterias y junto con los hongos son responsables de la degradación de la mayoría de los contaminantes en el suelo. La densidad de su población sigue la distribución de la materia orgánica, decreciendo con la profundidad; otro factor importante en su distribución es la porosidad, ya que los poros pequeños impiden su establecimiento (Madigan, et al., 1999; Huang, et al., 2003).

La biodegradación se puede dar de forma natural con microorganismos endémicos, sin la intervención del hombre, que también es conocida como biodegradación intrínseca o de forma asistida, en la que existe intervención del hombre en el medio para favorecer las condiciones de la degradación.

Los aspectos de importancia para biodegradación de un compuesto son: (1) pH, el rango óptimo está entre 6.5 a 7.5, (2) temperatura, el crecimiento de los microorganismos se ve favorecido a temperaturas cálidas entre 20° a 35°C, (3) el oxígeno, que determina la naturaleza de la degradación; si el contenido de O₂ es menor al 1%, el proceso será anaerobio (4) presencia de nutrientes y aceptores de electrones, los requerimientos están en función al compuesto a degradar, (5) concentración de microorganismos, (6) la concentración del sustrato y (7) la disponibilidad de los compuestos para los microorganismos, que puede verse afectada por mecanismos como la absorción, alargando los tiempos de degradación (Abriola y Bradford, 1998).

Además, los efectos producidos por cambios en el clima o variaciones estacionales, como la recarga de acuíferos o temperatura ambiente, también afectan la tasa de degradación al impactar en la concentración y distribución de los contaminantes, nutrientes y aceptores de electrones.

Compuestos Orgánicos Clorados

Los COC son compuestos de baja energía que se encuentran en estados de oxidación altos debido a la presencia del halógeno, haciendo que la degradación anaerobia sea la más efectiva a medida que el número de halógenos aumenta en el compuesto. El CV, el clorofenol y el benzoato de cloro son los compuestos más biodegradables aeróbicamente y ya que el CV es degradado tanto aeróbica como anaeróbicamente es posible removerlo del medio a través de remediación natural (Yong y Mulligan, 2004).

La biodegradación de etenos clorados involucra la formación de un epóxido y, su hidrólisis a dióxido de carbono y ácido clorhídrico como productos finales. En la mayoría de las ocasiones los COC son degradados como sustrato secundario, es decir, no son el objetivo principal de los microorganismos (cometabolismo), ya que por lo general la concentración de COC en sitios contaminados es muy baja (menores a 0.1 mg/L). En estos casos se ha observado que si existe o se agrega un sustrato primario, como acetato o etanol, se favorece su degradación (Lookman y Paulus, 2007; McKelvie y Hirschorn, 2007); otro mecanismo consiste en adicionar la enzima monooxigenasa o dioxigenasa, con lo cual se puede llegar al cometabolismo del TCE por metanótrofos (Yong y Mulligan, 2004).

Los compuestos que tienen dos o más átomos de cloro por molécula (PCE, TCE) son transformados en diversos compuestos intermediarios antes de su mineralización (Corapcioglu y Hossain, 1989); es por ello que el proceso de biodegradación por halo-respiración o cometabolismo de TCE y PCE puede ser cuantificado al determinar la velocidad de aparición de productos secundarios como cis-DCE, CV o eteno (Lookman y Paulus, 2007).

La halo-respiración se refiere al uso de compuestos clorados como aceptores de electrones por parte de los microorganismos y es el principal mecanismo en la degradación natural de compuestos como PCE, TCE, tetracloroetano y tetracloruro de carbono, así como en la biodegradación de CV y DCE a pesar de contar con menos átomos de carbono (Yong y Mulligan, 2004).

Las variantes del proceso de biodegradación están en función de las propiedades del suelo o la disponibilidad del sustrato primario y pueden identificarse analizando el comportamiento de la pluma contaminante y así clasificarla dentro de alguna de las siguientes categorías:

1. La degradación de COC, como sustrato primario, crea condiciones anaerobias que derivan en la deshalogenación reductiva de solventes altamente halogenados (PCE, TCE) por bacterias metanogénicas, sulfato-reductoras y otras anaerobias a velocidades lo suficientemente rápidas para prevenir la migración de los compuestos fuera de la mancha contaminante original. La deshalogenación involucra el reemplazo de un halógeno por hidrógeno o la formación de un doble enlace cuando dos halógenos adyacentes se remueven (dihalo - eliminación) (Yong y Mulligan, 2004).
2. Son los componentes orgánicos del suelo los que funcionan como sustrato primario, logrando la deshalogenación reductiva a velocidades similares que la categoría anterior. En ambos casos la degradación es incompleta, resultando compuestos menos halogenados que son susceptibles a degradación por oxidación en vez de seguir con la deshalogenación reductiva.
3. Se da en acuíferos con condiciones oxidantes o ligeramente reductoras donde el sustrato primario (carbono orgánico o xenobiótico) promueve la oxidación de los compuestos menos halogenados. Los compuestos como el TCE, DCE y CV pueden ser degradados por microorganismos aerobios heterótrofos y por microorganismos anaerobios (Corapcioglu y Hossain, 1989; Rectanus, et al., 2007; Skubal, et al., 2001).

3.5.2 Abióticas

Dentro de los mecanismos de degradación abiótica de los compuestos alifáticos halogenados, la fotólisis es el mecanismo principal de degradación. La ausencia de luz en la zona saturada evita la degradación por este mecanismo permitiendo otro tipo de transformaciones abióticas como la hidrólisis y la deshalogenación.

La deshalogenación consiste en remover un átomo halógeno a través reacciones de oxidación-reducción en donde se necesita un ambiente reductor para reemplazar un átomo de cloro por un átomo de hidrógeno, reduciendo así el grado de halogenación del compuesto; si la deshalogenación es completa el producto final es un compuesto inocuo (eteno).

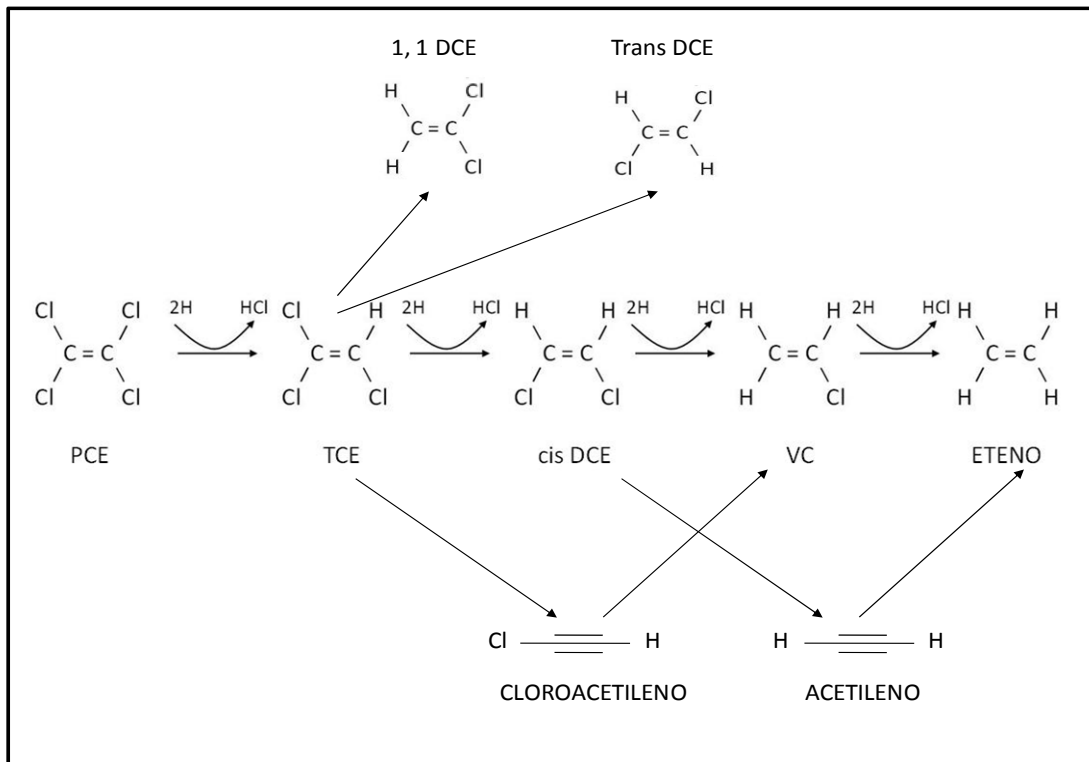


Figura 3-6 Mecanismos de deshalogenación concurrentes en COC (adaptado de Georgi, et al., 2007; Vogel, et al., 1987)

En la Figura 3-6 se observa el proceso de deshalogenación de los COC. Tanto en las transformaciones bióticas como abióticas se produce preferentemente cis-dicloroeteno por encima de sus otros dos isómeros, al ser el compuesto más estable.

Los alcanos policlorados presentan deshalogenación cuando se encuentran en ambientes extremadamente básicos o en pH neutro, entre mayor sea el número de halógenos unidos al átomo de Carbono mayor será la velocidad de reacción (Vogel, et al., 1987).

Otro proceso importante de transformación en COC es la hidrólisis, la cual puede ser promovida por la presencia de sustancias húmicas disueltas en la zona saturada; esto es por los grupos funcionales que contiene (carboxílicos y fenoles) que pueden catalizar reacciones de ácido base (Georgi, et al., 2007).

La mayoría de las transformaciones abióticas son lentas pero aún así juegan un papel significativo en la degradación de los COC tomando en cuenta la escala de tiempo que se maneja en el movimiento del agua subterránea.

En transformaciones abióticas la vida media para PCE y TCE a 20 °C es de 0.6 y 0.9 años respectivamente. La energía de activación, para su transformación, en soluciones acuosas es de 100 ± 10 kJ/mol y por lo general estas determinaciones se hacen en soluciones con altas concentraciones de solventes orgánicos (Vogel, et al., 1987).

3.6 Líquidos No Acuosos

Los COC pertenecen a un grupo de contaminantes conocidos como líquidos no acuosos o NAPLs (non-aqueous phase liquids) por sus siglas en inglés y representan un grupo particular de contaminantes, porque forman una fase líquida inmiscible en presencia de agua.

A su vez, los NAPLs se dividen en dos grupos en función de su densidad, la cual influye de manera importante en la forma en que estos compuestos se distribuyen en la zona saturada. El primer grupo lo conforman los compuestos menos densos que el agua, también conocidos como LNAPLs (Light non-aqueous phase liquids) entre los que se encuentran los hidrocarburos fracción ligera; el segundo grupo está formado por los compuestos más densos que el agua o DNAPLs (Dense non-aqueous phase liquids) en donde se encuentran los hidrocarburos fracción media y pesada así como los solventes orgánicos como el PCE, TCE y CV.

Cuando un NAPL es vertido en el suelo, a medida que migra hacia la zona saturada va dejando un rastro de contaminación que se conoce como saturación residual; este rastro consiste en pequeñas gotas aisladas que son retenidas por la presión capilar y que quedan inmóviles facilitando así: (1) su sorción en las partículas del suelo, (2) su disolución en el agua presente o (3) en el caso de la zona no saturada, su volatilización. La velocidad a la que estos compuestos migrarán estará en función de la porosidad, la permeabilidad relativa del suelo y la viscosidad de los solventes (Iturbe, 1997).

3.6.1 DNAPL

Los COC son conocidos por tener densidades superiores al del agua por lo que es de esperarse que al ser derramados en el suelo, estos compuestos tengan la capacidad de migrar a profundidades significativas, penetrando la zona no saturada y depositándose en el fondo del acuífero o de un estrato de menor permeabilidad gracias a la baja viscosidad de la mayoría de estas sustancias.

CAPÍTULO 3

Cuando la concentración del COC en suelo no excede la capacidad de la zona no saturada, el fluido se dispersa por efecto de la gravedad hasta alcanzar el grado de saturación residual quedando inmóvil, si existen capas de menor permeabilidad, el COC se depositará en la parte superior a estas capas excediendo así los niveles de saturación residual formando estanques; el agua que se infiltre después de la contaminación por COC favorece la migración de estos compuestos al nivel freático (Schwille, 1988).

Si el volumen de COC excede la capacidad de retención de la zona no saturada y existe suficiente presión, alcanza el nivel freático y estratos más profundos hasta que, en cada uno, se alcance la saturación residual donde el compuesto es inmóvil bajo la presión usual y sólo puede desplazarse con el agua, dependiendo de su solubilidad (Kamon, et al., 2004).

Los efectos de un estrato impermeable se acentúan en la zona saturada por la presencia de agua en los poros del suelo lo que disminuye de forma significativa la permeabilidad del medio a los COC (Schwille, 1988).

En promedio, la capacidad de retención de DNAPL residual en un medio poroso típico como limo, arena o grava está entre 5 a 20% del espacio de poros en las capas o estratos invadidos por el líquido inmisible (Vulliamy, 2003).

Cuando el DNAPL alcanza zonas de baja permeabilidad se forma un estanque potencialmente móvil y cuyo flujo es controlado por la topografía del sitio y no por el gradiente hidráulico (Iturbe, 1997); el contaminante se encuentra como una sola fase, logrando saturaciones hasta del 70% del espacio de poros.

La altura máxima del estanque de DNAPL es inversamente proporcional a la permeabilidad del estrato en el que se estanca, así los estratos de arcilla y limo logran estanques más altos que los estratos de arena. También, entre mayor sea la tensión superficial entre el DNAPL y el agua y menor la densidad del DNAPL se logran estanques más profundos, para el caso de los COC las alturas típicas de los estanques son de 0.1 a 1 E10² centímetros (Vulliamy, 2003).

El paso del agua subterránea por el contaminante encharcado o por la zona de saturación residual, disuelve lentamente pequeñas concentraciones del DNAPL dando lugar a plumas contaminantes, como se muestra en la Figura 3-7.

Algunos DNAPL no son biodegradables y la sorción de estos compuestos por el suelo es escasa, tienen valores bajos de K_{oc} , por lo que forman plumas contaminantes significativas, mientras que los DNAPL que son adsorbidos en las partículas del suelo (valores altos de K_{oc}) quedan prácticamente inmóviles y presentan un retardo importante en relación a la velocidad de flujo del agua subterránea (Vulliamy, 2003).

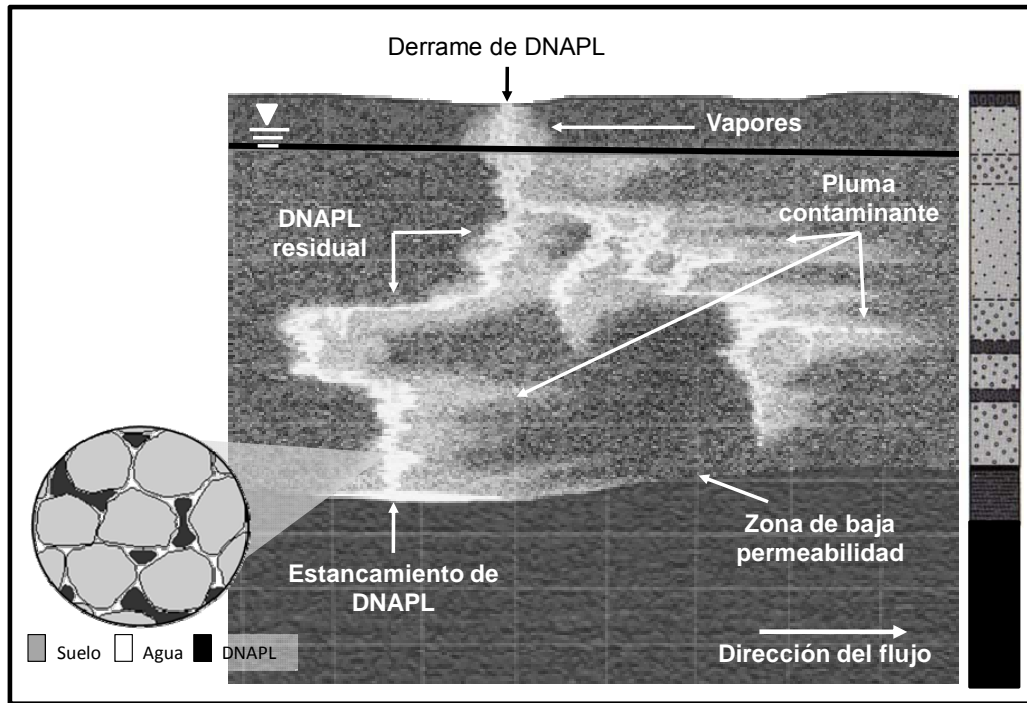


Figura 3-7 Migración de DNAPLs en la Zona Saturada (adaptado de Abriola y Bradford, 1998; Vulliamy, 2003; Schwille, 1998)

A nivel microscópico, cuando un COC entra en los poros del suelo, en la zona saturada, no tiene la capacidad de ocupar la totalidad del espacio poroso, se impide la absorción, obligando al compuesto a permanecer en los espacios abiertos (adsorción); en un medio seco, por el contrario existe adsorción y absorción del COC pero si se agrega agua al medio, el COC será desplazado al espacio abierto de los poros (Schwille, 1988).

Cuando el DNAPL está conformado por más de un compuesto químico, cada componente estará disponible para disolverse en el agua subterránea, la densidad promedio de la mezcla es la que rige el comportamiento y la velocidad de disolución estará en función de las propiedades químicas de cada uno de los componentes (Iturbe, 1997).

3.7 Experimentos en columnas

Schwille (1988) realizó una investigación para caracterizar la migración de solventes clorados orgánicos en un medio poroso, la experimentación se llevó a cabo en laboratorio en columnas de vidrio de boro silicato con diámetros entre los 20 y 40 cm y alturas variables entre los 100 y 200 cm, las cuales fueron empacadas con arena de tamaño uniforme que fueron saturadas con agua, representando la zona no saturada y la saturada, después fueron alimentadas con PCE y TCE utilizando como trazador un tinte rojo en concentraciones bajas (1-2 g/L), el progreso de la migración de los COC fue fotografiado.

Durante el transcurso del experimento se determinó: (1) la velocidad de infiltración en el medio poroso para las diferentes permeabilidades y (2) la capacidad de retención del medio después del derrame.

En el primer experimento se observó que la velocidad de migración en la zona no saturada fue mucho mayor que en la saturada debido a los valores bajos de la viscosidad cinemática de estos compuestos. A medida que los COC penetraron en el medio, el frente de avance no fue plano sino que se observaron ciertas protuberancias, las cuales eran más evidentes en columnas de diámetros mayores. Cuando se alcanzó la zona capilar, se observó que ésta obstruyó la entrada del COC a la zona saturada. Sin embargo, se concluyó que si existe suficiente COC y presión, la migración se favorece; cuando la permeabilidad del medio es alta, el estancamiento del COC en el fondo de la columna sucede de forma rápida.

En los medios con permeabilidad baja ($K < 10^{-4}$ m/s) la resistencia en la zona saturada al paso de los COC fue muy alta ocasionando el estancamiento de los compuestos. Además cuando se alimentaron concentraciones bajas, se necesitaron altas presiones para superar la tensión entre fases de COC y agua y permitir el flujo del compuesto.

El efecto de la permeabilidad del medio se estudió en tres columnas empacadas con arena de diferente conductividad hidráulica (k) alimentadas con 2 litros de TCE, los valores de k fueron 2×10^{-4} , 8×10^{-4} y 3.2×10^{-3} m/s para las columnas I, II y III respectivamente. El TCE alcanzó el fondo en 20 min en la columna III y 60 min para la columna II; después de un día se recuperaron 0.98 y 0.84 L de las columnas II y III. En la columna I el TCE sólo logró penetrar 30 cm. Estos resultados junto con otras pruebas en filtros demuestran que la presión requerida para que los COC penetren los poros saturados con agua aumenta de forma exponencial a medida que el tamaño de poro disminuye por debajo de los 0.5 mm (500 μ m), la Figura 3-8 muestra esta relación para el avance del PCE.

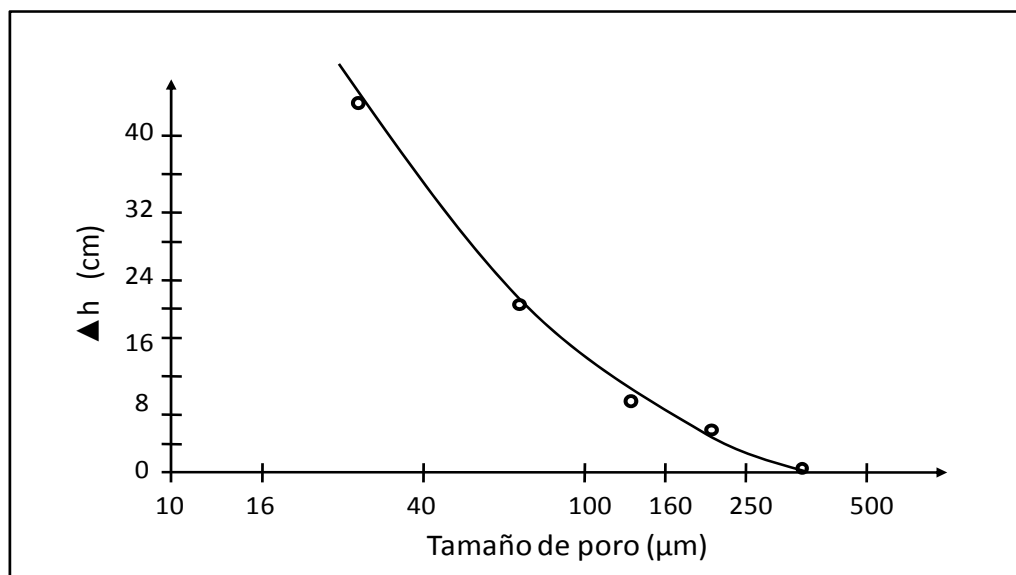


Figura 3-8 Relación entre el tamaño de poro y la presión requerida para el avance de PCE por la zona saturada adaptado de (Schwille, 1988)

En otro experimento, Scwille realizó pruebas en columnas con otros COC como TCE, cis-dicloroetileno, diclorometano y tetracloruro de carbono, utilizando cloruro de sodio como trazador evaluó el avance de estos compuestos observando que, en promedio, ocurre un retardo entre 0.03 y 0.16 volúmenes de poro con respecto al trazador. Al disminuir la concentración de los COC el retardo fue mayor entre 0.07 a 0.29 volúmenes de poro.

Kamon, et al., (2004) trabajaron con DNAPLs para caracterizar la migración de estos compuestos en la zona saturada utilizando un tanque de 15 cm de profundidad empacado con arena Toyoura. Los experimentos consistieron en simular las condiciones de la zona saturada con y sin flujo lateral de agua. Contrario a lo esperado, se observó que la presencia de flujo lateral de agua no favorece el flujo lateral del compuesto sino que promueve su desplazamiento vertical presentando velocidades mayores que los experimentos observados sin flujo lateral. También se observó que la presión de poro ejercida por el DNAPL sin flujo lateral de agua es más alta que con este flujo.

4 EXPERIMENTACIÓN

Para evaluar el comportamiento y la degradación de dos compuestos orgánicos (PCE y TCE) durante su migración en la zona saturada, se consideró el uso de dos tipos de suelo de grano grueso (*Suelo 1: arena mal graduada* y *Suelo 2: arena con finos*), que se analizaron en condiciones de esterilidad y sin esterilizar.

La primera parte de la experimentación consistió en la determinación del coeficiente de distribución (K_d) y el factor de retardo de cada uno de los compuestos para cada tipo de suelo; esto se logró a través de un experimento en lote en laboratorio con isotermas de adsorción, analizando 5 concentraciones por triplicado con un periodo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente (21 °C), seguidas de 3 horas de refrigeración (temperatura aproximada de 2 °C) para permitir la sedimentación de las partículas de suelo.

La segunda parte consistió en un experimento en columnas, estudiando el transporte y degradación de los compuestos en la zona saturada. Se utilizó solamente un tipo de suelo (*Suelo 1, arena mal graduada*) ya que no se pudo lograr un flujo constante para las determinaciones en las columnas empacadas con el Suelo 2. Esta etapa se llevó a cabo a temperatura ambiente (alrededor de 20 °C) y el arreglo experimental consistió en 6 columnas empacadas que contaron con duplicado. Las columnas fueron alimentadas con una solución de concentración conocida, ya sea un sólo compuesto orgánico clorado (PCE o TCE) o los dos juntos. Además, la mitad de las columnas fueron empacadas con suelo previamente esterilizado, permitiendo así evaluar la relevancia de la materia orgánica y la actividad bacteriológica en la degradación y movilidad de estos compuestos.

Las muestras provenientes de las columnas fueron recolectadas en viales de vidrio con capacidad de 10 mL y contratapa de teflón, evitando así la volatilización y la sorción del compuesto en el material. Las muestras fueron analizadas de forma inmediata. En los casos en los que fue necesario el almacenamiento, se conservó la muestra en un cuarto frío a temperatura de $\approx 2^\circ\text{C}$ por un periodo no mayor a 72 horas.

4.1 Materiales

4.1.1 Compuestos Orgánicos Clorados

Los reactivos usados en la experimentación fueron de grado analítico marca J.T. Baker con una pureza del 99.5% en el caso del PCE y del 99.9% en el caso del TCE.

Para controlar la pérdida de compuesto por volatilización, durante la preparación de las soluciones se trabajó en un cuarto frío ($\approx 2^{\circ}\text{C}$) y para evitar la pérdida de compuesto por sorción todo el material utilizado fue de vidrio o acero inoxidable.

Preparación de soluciones para isotermas de adsorción

Las soluciones de 50, 100, 200, 400 y 600 $\mu\text{g/L}$ necesarias para el experimento de las isotermas de adsorción se prepararon a partir de una solución estándar de 10,000 $\mu\text{g/L}$. Para ello se utilizó una jeringa de precisión con capacidad de 1000 μL . La solución estándar se preparó disolviendo 1 g de compuesto en 100 mL de metanol. Se utilizó metanol, que es un solvente polar miscible en agua y en el compuesto orgánico, para lograr que la solución estándar tuviera concentración uniforme.

Preparación de las soluciones para las columnas experimentales

La concentración de la solución para alimentar las columnas fue de 1,000 mg/L. Para su preparación se pesó 1 g del compuesto orgánico y se agregó a 1 L de una mezcla 40% metanol – 60% agua. El matraz donde se realizó la mezcla, fue sellado inmediatamente y se agitó para asegurar la distribución uniforme del compuesto.

Al igual que en el experimento de las isotermas de adsorción, se decidió agregar metanol a las soluciones de alimentación de las columnas porque así se asegura la miscibilidad del COC en la mezcla.

4.1.2 Suelo

Los dos suelos usados en la experimentación se analizaron para conocer su clasificación y las propiedades de interés. Los suelos pertenecen a diferentes regiones geográficas de México; el primero, del sur, fue traído de Paraíso Tabasco, denominado *Suelo 1* (S1) y el segundo denominado *Suelo 2* (S2) fue extraído de un predio del Distrito Federal.

La caracterización de los dos suelos se realizó en laboratorio. En la Tabla 4-1 se muestran las propiedades físicas y químicas determinadas junto con los métodos analíticos empleados.

Tabla 4-1 Propiedades de los suelos empleados en la experimentación

Propiedad	Suelo 1	Suelo 2	Método
Densidad real ρ_r (g/cm^3)	2.60	2.50	NOM 021 SEMARNAT 2000
Densidad aparente ρ_b (g/cm^3)	1.37	1.20	MÉTODO DE LA PROBETA
Porosidad (n)	0.47	0.52	CÁLCULO ($n = \rho_b / \rho_r$)
pH	7.26	7.08	NOM 021 SEMARNAT 2000
Fracción de Carbono orgánico	0.0003	0.0157	NOM 021 SEMARNAT 2000
Materia orgánica (%)	0.06	2.71	NOM 021 SEMARNAT 2000

CAPÍTULO 4

Para determinar el tamaño de partículas que conforman los suelos, se realizó un análisis granulométrico y se clasificaron de acuerdo con lo establecido en las Normas ASTM D 2487-00 y D 422-63. Los datos más significativos de este análisis se presentan en Tabla 4-2. La curva granulométrica obtenida para cada suelo se encuentra en el Gráfico 4-1.

Tabla 4-2 Resultados del análisis granulométrico

	Suelo 1 (S1)		Suelo 2 (S2)	
	(g)	(%)	(g)	(%)
$W_{\text{muestra seca}}$ al inicio del análisis	2 774.99	100.00%	1 876.80	100.00%
$W_{\text{partículas}}$ retenidas antes de la malla No. 4 (GRAVA):	8.80	0.32%	147.01	7.83%
$W_{\text{partículas}}$ que pasan la malla No.10 (NOM 021):	2 738.54	98.69%	1.620.59	86.35%
$W_{\text{partículas}}$ retenidas antes de la malla No. 200 (ARENA):	2 751.85	99.17%	1.450.61	77.29%
$W_{\text{partículas}}$ que pasan la malla No. 200 (FINOS):	23.14	0.83%	426.19	22.71%

Donde W se refiere al peso de las partículas

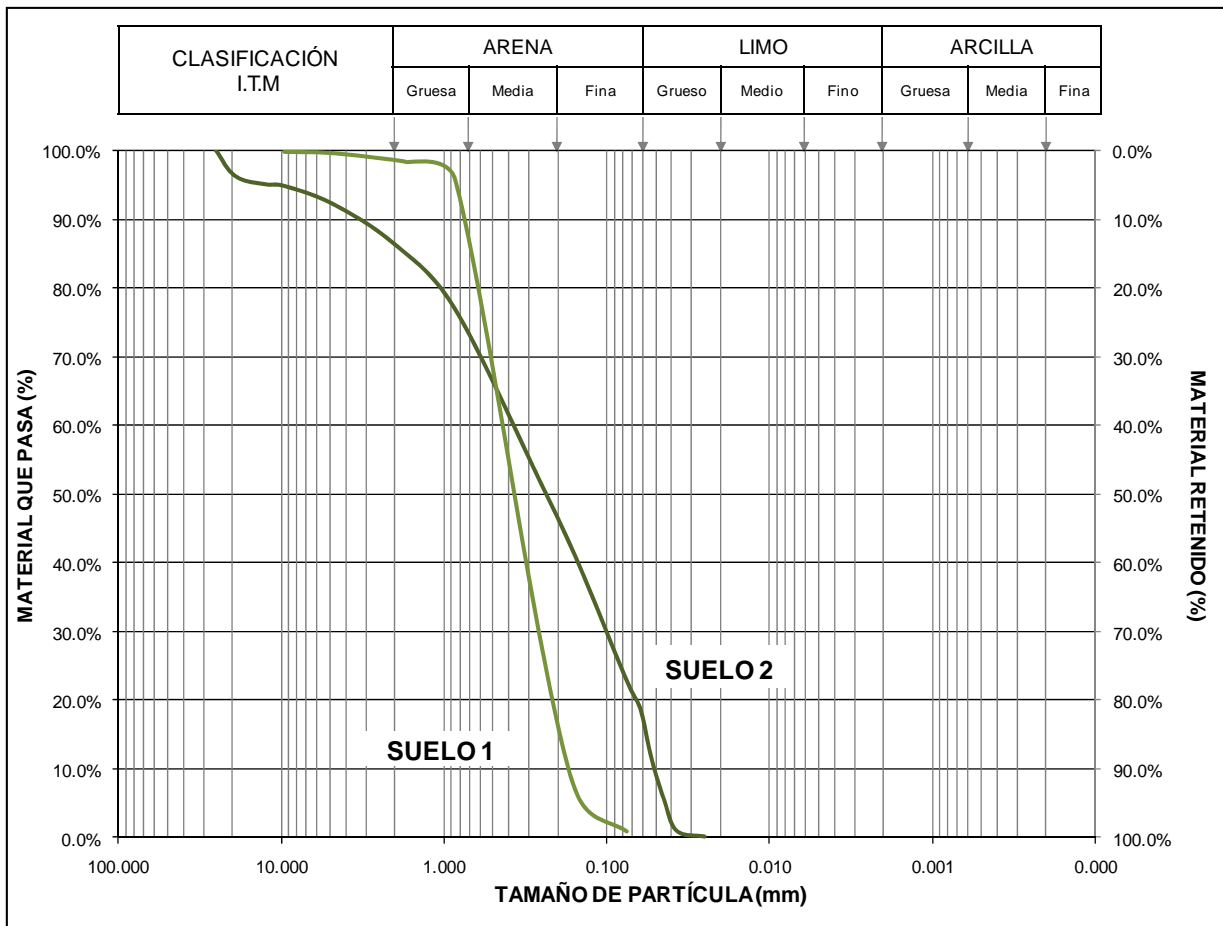


Gráfico 4-1 Granulometría de suelos

Ambos suelos pertenecen a la clasificación de suelos de grano grueso, dentro de la categoría de ARENAS.

El *Suelo 1* (suelo de Tabasco) se clasifica como ARENA MAL GRADUADA (SP) ya que cumple con las especificaciones de esta categoría donde menos del 5% de la muestra pasa la malla No. 200 y C_u es menor a 6.0 y C_c no está dentro del rango de 1.0 y 3.0.

El *Suelo 2* (suelo de Azcapotzalco) se clasifica como ARENA CON FINOS (LIMOSO) ya que cumple con las especificaciones de esta categoría donde más del 12% de la muestra pasa la malla No. 200, el 99.92% de la muestra analizada es retenida antes de la malla No. 500 (0.025 mm) de lo que puede deducirse que los finos en su totalidad están constituidos por limos.

El suelo utilizado para empacar las columnas experimentales se secó a temperatura ambiente y después se cribó con la malla no. 10, de forma que el tamaño de partícula utilizado durante el experimento fue < 2 mm de diámetro. De acuerdo con la NOM 021 SEMARNAT 2000 el suelo debe ser cribado con la malla no. 10 para su caracterización; se decidió realizar el mismo tratamiento para el suelo utilizado en los experimentos (tanto de isotermas de adsorción como de las columnas experimentales).

Esterilización del suelo

El objetivo de la esterilización del suelo es inhibir la actividad microbiana y al mismo tiempo no alterar de forma significativa las propiedades físicas y químicas del suelo. Tomando en cuenta la factibilidad técnica y económica se escogió la aplicación de calor al suelo en forma de vapor como técnica de esterilización. Las condiciones de operación se obtuvieron de recomendaciones consultadas en diferentes fuentes bibliográficas (Egli, et al., 2000; Trevors, 1996).

Para la esterilización se utilizó una autoclave *AESA modelo CV 300*. El suelo se colocó en frascos de vidrio transparentes en cantidades no mayores a 650 g. Una vez en la autoclave, los frascos fueron sometidos a una temperatura de 110 °C y 20 lb/pulg² de presión por 30 minutos. Este procedimiento se repitió 3 veces.

4.1.3 Columnas

Las columnas utilizadas en el experimento son de acero inoxidable de 4 mm de espesor. Ambos extremos cierran con tapas de rosca que tienen un orificio al centro de 1.4 cm de diámetro. La parte superior tiene la función: de alimentar la columna y la parte inferior permite la toma de las muestras. El volumen de la columna es de 964.2 cm³ (ver Figura 4-1).

Para garantizar la hermeticidad de las columnas, la rosca de cada tapa fue recubierta con cinta teflón de 2.5 cm de ancho. Una vez cerradas las columnas se utilizó la misma cinta teflón para sellarlas en la parte superior. Para evitar pérdidas por volatilización de los compuestos se utilizaron tapones de goma en los orificios de alimentación y salida de muestra.

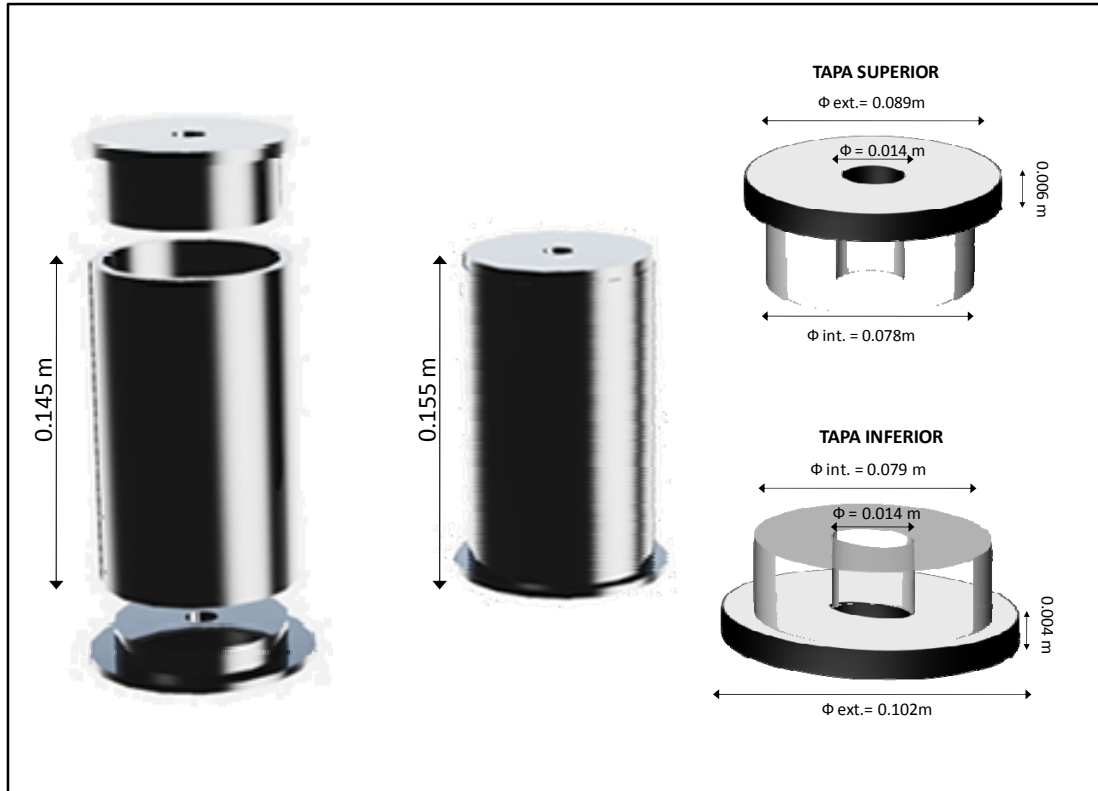


Figura 4-1 Dimensiones de las columnas de acero inoxidable, en metros

4.2 Metodología

4.2.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción, de acuerdo con lo establecido en el capítulo 3, son útiles para el cálculo del coeficiente de distribución.

Se trabajó con soluciones a 5 concentraciones: 50, 100, 200, 400 y 600 $\mu\text{g/L}$ en el caso del TCE y 4 soluciones a concentraciones de: 50, 100, 200 y 600 $\mu\text{g/L}$ para PCE. Con ambos COC se utilizaron los dos tipos de suelo. Como reactores para las pruebas batch se emplearon viales de vidrio ámbar con capacidad de 44 mL en los que se pesaron 20 g de suelo seco, sin esterilizar, cribado con la malla No. 10. Posteriormente se les agregaron 25.5 mL de solución a los viales con el *Suelo 1* y 27.5 mL de solución a los viales con el *Suelo 2*.

La preparación de los viales se realizó en un cuarto frío a una temperatura aproximada de 2 °C. Una vez que la solución era vertida los viales fueron sellados con cinta teflón de 2.5 cm de ancho y se colocó la tapa de rosca inmediatamente; posteriormente se agitaron por 24 horas a temperatura ambiente (20 °C \pm 3 °C) a una velocidad de 30 ciclos por minuto para permitir que todas las partículas del suelo entraran en contacto con el compuesto. Por cada concentración se prepararon 2 testigos

(viales sin suelo), a uno se le dio el mismo tratamiento que al resto de los viales y se le llamó testigo agitado (T_A) y el segundo fue guardado en el cuarto frío y se le llamó testigo frío (T_F), al finalizar la prueba se compararon los testigos y se determinó si existieron pérdidas del compuesto durante la agitación.

En la experimentación se observó que las pérdidas por volatilización jugaban un papel muy importante; de ahí que se tomaran medidas para agilizar todo el proceso. Se optó por preparar toda la solución de COC con la concentración deseada y llenar los viales con esta solución, en lugar de preparar cada vial por separado, como se había realizado en otros experimentos (García, 1996; López, 1997).

En la bibliografía se recomienda la centrifugación para separar la fase sólida de la líquida, sin embargo, se observó que ambos suelos sedimentaban de forma rápida por lo que se obvió este paso que en algunas ocasiones puede ocasionar la desorción del compuesto. Después de la agitación, los viales se conservaron en el cuarto frío por 3 horas, tiempo suficiente para la sedimentación de las partículas de suelo.

Posteriormente, con una jeringa de vidrio con capacidad de 5 mL se tomó 1 mL de muestra del sobrenadante, el cual fue depositado para su análisis en un vial de vidrio transparente con capacidad de 10 mL. Cabe mencionar que este procedimiento se realizó, también en un cuarto frío y debió realizarse en el menor tiempo posible para evitar la volatilización de la muestra.

El análisis de las muestras del sobrenadante se realizó mediante la técnica de “headspace”, obteniendo la concentración del compuesto que permanece en solución. Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (sus especificaciones se encuentran en la sección de análisis de muestras). La concentración adsorbida en el suelo se obtuvo con la Ecuación 3-8.

Estas pruebas se realizaron por triplicado para cada uno de los COC y en los dos tipos de suelo (S1, S2). Ambos compuestos (TCE y PCE) fueron analizados al mismo tiempo. Lo anterior se puede apreciar con mayor facilidad en el arreglo experimental que se muestra en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3 Arreglo experimental para las isotermas de adsorción

Suelo	Compuesto	Concentración ($\mu\text{g/L}$)				
		50	100	400	800	1000
S1	PCE y TCE	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$
S2	PCE y TCE	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$	$T_A A B C T_F$

Para la identificación de las muestras se utilizó el tipo de suelo seguido de la concentración de la solución y por último la letra A, B o C correspondiente a las repeticiones de los experimentos; como se mencionó anteriormente la letra T corresponde a los testigos o muestra control. Por ejemplo, S2400B identificó a la muestra proveniente del vial que contenía Suelo 2 y una concentración de PCE y TCE de 400 $\mu\text{g/L}$, la letra B lo identifica como la segunda repetición de esta combinación.

4.2.2 Experimento en columnas

Como se mencionó anteriormente, una parte del suelo es esterilizado y la esterilización es previa al empaque. Para asegurar que el suelo no se contamine en este proceso y para que todo el experimento se lleve a cabo bajo las mismas condiciones, se estableció un procedimiento para el empaque de las columnas que se describe a continuación: (1) para evitar la pérdida de suelo, durante el empaque de la columna y en la toma de muestras, en el fondo de columna se colocaron dos filtros de teflón con una abertura aproximada de 0.015 μm seguida de 100 g de grava de $\frac{1}{4}$ de pulgada, (2) se pesaron 650 g de suelo que se colocaron en la columna, una vez hecho esto, se levantó la columna a una altura aproximada de 8 cm dejándola caer libremente con la finalidad de compactar el suelo evitando huecos que pudieran favorecer el flujo preferencial de la solución, (3) se agregaron 250 mL de agua destilada a la columna, obteniendo la condición de saturación del suelo que se verificaba con la formación de un lente de agua encima del suelo empacado (Figura 4-2). Es importante mencionar que antes de empaquetar las columnas se probaron con agua por 72 horas verificando que no existiera alguna fuga del líquido.

Se decidió realizar todo el proceso experimental de forma aleatoria. con la ayuda de la función *aleatorio* de *Excel* se determinó el orden en que se realizó el empaque de las columnas, el tipo de contaminante alimentado, la condición experimental (estéril o no estéril) así como el orden en que se tomaron las muestras.



Figura 4-2 Empaque de las columnas

Para la identificación de las columnas se decidió utilizar las letras del alfabeto seguido de los números 1 y 2 para referirse a los duplicados. La asignación de la condición experimental de cada columna (tipo de solución de alimentación y condición de esterilidad) se hizo en forma aleatoria, los resultados de este arreglo se presentan en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4 Arreglo experimental de las columnas

CLAVE DE LA COLUMNA	CONDICIÓN	SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN
T (1)	Sin esterilizar	PCE
O (2)	Sin esterilizar	PCE
P (1)	Sin esterilizar	TCE
D (2)	Sin esterilizar	TCE
A (1)	Sin esterilizar	PCE-TCE
U (2)	Sin esterilizar	PCE-TCE
M (1)	Esterilizado	PCE
N (2)	Esterilizado	PCE
R (1)	Esterilizado	TCE
C (2)	Esterilizado	TCE
E (1)	Esterilizado	PCE-TCE
H (1)	Esterilizado	PCE-TCE

4.2.1 Curvas de avance

Para comparar el avance de los COC con respecto al agua, se utilizó Cloruro de Sodio como trazador no reactivo. El trazador se disolvió en la solución de alimentación a una concentración de 1,000 mg/L haciéndolo pasar por cada columna. Se tomaron muestras cada que se colectaban 25 mL en el efluente y se midió la conductividad de la muestra utilizando un potenciómetro *Orion Star*.

La duración del experimento se delimitó con el volumen de poro de cada columna. El volumen de poro (V_p) se define como la fracción del volumen de suelo que es ocupada por espacios “vacíos”, se calcula multiplicando el volumen total de la muestra de suelo por la porosidad.

Además del trazador, la solución de alimentación contenía 1,000 mg/L de PCE, TCE y una combinación de ambos. Cada columna se alimentó con la solución hasta llenar 6 veces el volumen de poro ($U = 6$) y se tomaron muestras periódicas del efluente cada 50 mL, de tal manera que se pudiera obtener la curva de avance que permitiera estudiar la migración de las sustancias. Las muestras utilizadas para determinar la concentración de los COC se analizaron por cromatografía de gases, como se explica en el apartado 4.3.

De acuerdo con las fuentes bibliográficas consultadas, el PCE y el TCE aparecen en el efluente en un rango de 0.5 a 2 veces el volumen de poro; en la presente tesis se escogió llegar a $U = 6$ para asegurar la detección de los compuestos.

4.2.2 Degradación de los COC

Esta fase de la experimentación permitió determinar si existía algún tipo de transformación de los compuestos dentro de las columnas a lo largo del tiempo. Se observó el comportamiento del PCE y TCE en el *Suelo 1* variando las condiciones de esterilidad. Se usaron las mismas columnas empacadas que sirvieron para la obtención de las curvas de avance.

Cada columna empacada se muestreó 2 veces al mes por un periodo de 3 meses. Las muestras se tomaron en un vial transparente con capacidad de 10 mL y septa de teflón. Durante el periodo de experimentación las columnas permanecieron saturadas con la solución del compuesto orgánico correspondiente y se almacenaron en el laboratorio a una temperatura aproximada de $19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En cada muestreo se tomaron tres réplicas por columna. El muestreo consistió en destapar el orificio inferior de la columna y recolectar 1 mL de muestra a la vez. Al finalizar, se tapaba el orificio inferior. Para garantizar que las columnas permanecieran saturadas todo el tiempo, después de cada muestreo se alimentaban con la solución correspondiente a una concentración de 1,000 mg/L. Una vez terminada la alimentación, la columna era sellada nuevamente.

Las muestras de cada columna se analizaron de forma inmediata, para ello fue necesario dividir las columnas en función del compuesto que contenían. Se formaron 3 grupos de muestreo; el grupo 1 contenía las columnas alimentadas con PCE, el grupo 2 las columnas alimentadas con TCE y el grupo 3 contenía las columnas alimentadas con PCE y TCE. Cada grupo se muestreó en días diferentes.

4.3 Análisis de las muestras

Las muestras se analizaron con un cromatógrafo de gases (CG) acoplado a un espectrómetro de masas (MS) marca *Agilent Technologies* modelo *5957 C inert MSD*. La técnica empleada fue “head space” que consiste en calentar la muestra para volatilizar los compuestos de interés.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se establecieron con base en asesoría técnica, pruebas de laboratorio y bibliografía (Firor, 2002; Szelewski y Quimby, 2000).

Previo a la inyección en el cromatógrafo, las muestras fueron sometidas a una temperatura de 80°C después, con una microjeringa el equipo tomó la muestra y la inyectó al cromatógrafo. En el cromatógrafo la muestra también fue sometida a calor. La temperatura inicial fue de 30°C y se elevó gradualmente (8°C por minuto) hasta alcanzar 130°C . Por último la muestra entraba al espectrómetro de masas en el que se identificaron los compuestos presentes; para ello, se utilizaron dos métodos: SIM y SCAN. En el método SIM se introducen los iones que conforman el compuesto que se quiere analizar (en este caso PCE, TCE y CV) y el equipo identifica solamente a esos compuestos. El segundo método, SCAN, identifica todos los iones presentes en la muestra. El tiempo de prueba o corrida estuvo en función del método. La Tabla 4-5 presenta las condiciones de operación del equipo en cada método.

En total, se implementaron tres métodos que permitieron la detección de los COC en los experimentos. Los nombres indican el tipo de método usado en el espectrómetro de masas seguido del compuesto que se determina:

- El Método *SIMPECTCE* se utilizó para determinar PCE y TCE en el sobrenadante de los experimentos batch de las isoterma de adsorción y de las muestras obtenidas de los efluentes de las columnas, tanto en los experimentos de avance como en los de degradación.
- El Método *SCANVOLÁTILES* sirvió para detectar la presencia de algún producto de la degradación del PCE y TCE.
- El Método *SIMCLVINILO* se utilizó para determinar CV en el efluente de las columnas durante el experimento de degradación.

Tabla 4-5 Parámetros analíticos para cromatografía de gases y espectrometría de masas

HEAD SPACE	
Temperatura del horno	80 °C
Tiempo en horno	10 min
CG 5957 C	
Horno	30 °C (5 min) – 8 °C/min – 130 °C (1 min)
<i>Método para detectar PCE – TCE</i>	
Nombre del método	SIMPECTCE
Duración de cada corrida	20 min
<i>Método para detectar CV</i>	
Nombre del método	SIMCLVINILO
Duración de cada corrida	16 min
<i>Método para escanear todos los compuestos</i>	
Nombre del método	SCANVOLATILES
Duración de cada corrida	18.5 min
MS	
<i>Método para detectar PCE – TCE – CV</i>	
Entrada	SIM (<i>selective ion method</i>)
<i>Método para escanear todos los compuestos</i>	
Entrada	SCAN

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Isotermas de adsorción

Las tablas 5-1 y 5-2 presentan los resultados experimentales de los ensayos con PCE y TCE así como los resultados de los cálculos para obtener la concentración adsorbida (Ecuación 3-8). A pesar de las medidas de prevención, existieron pérdidas de los compuestos por volatilización, mismas que fueron tomadas en consideración en los cálculos. Para cuantificar esta pérdida, se compararon las concentraciones de los testigos agitados con la de los testigos fríos. En la siguiente figura se puede apreciar la magnitud de dichas pérdidas.

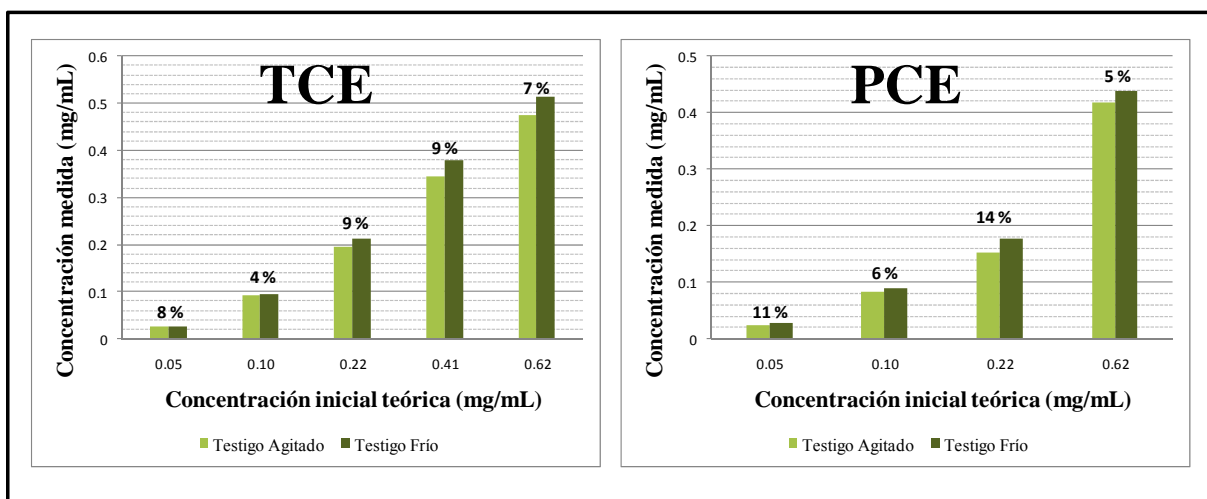


Figura 5-1 Pérdida por volatilización (%) de COC durante experimento de isotermas

El eje de las abscisas corresponde a la concentración inicial teórica de los testigos mientras que el eje de las ordenadas presenta la concentración real medida en los testigos. Los porcentajes que se muestran, en los gráficos de la figura 5-1, fueron los que se consideraron como pérdidas para cada concentración. No se observó un patrón aparente de pérdida de compuesto en función de la concentración de las testigos. Lo que se puede apreciar es que la pérdida de compuesto fue mayor al trabajar con percloroetileno (9% en promedio mientras que para el TCE fue de 7.4% en promedio), esto puede deberse a que el PCE fue el primer compuesto en prepararse y es menos soluble en agua con respecto al tricloroetileno.

Tabla 5-1 Datos experimentales y resultados del percloroetileno

Concentración inicial teórica (mg/mL)	Clave del Vial	C ₁ (mg/mL)	Peso de suelo (g)	Volumen de solución (mL)	C _s (mg/g)
SUELO 1					
0.500	1 50 A	0.020	20.40	26.94	0.0056
	1 50 B	0.022	20.34	27.29	0.0033
	1 50 C	0.018	20.10	27.66	0.0091
0.100	1 100 A	0.062	20.20	27.08	0.0281
	1 100 B	0.062	20.12	27.15	0.0288
	1 100 C	0.056	20.01	27.02	0.0363
0.200	1 200 A	0.108	20.13	27.54	0.0605
	1 200 B	0.127	20.48	27.78	0.0342
	1 200 C	0.105	20.03	27.61	0.0651
0.600	1 600 A	0.241	20.29	27.42	0.2392
	1 600 B	0.246	20.15	27.42	0.2349
	1 600 C	0.245	20.46	26.79	0.2265
SUELO 2					
0.50	2 50 A	0.008	20.05	25.108	0.0206
	2 50 B	0.010	20.08	25.283	0.0183
	2 50 C	0.009	20.04	25.322	0.0200
0.100	2 100 A	0.024	20.02	25.238	0.0749
	2 100 B	0.023	20.01	25.247	0.0752
	2 100 C	0.023	20.01	25.341	0.0754
0.200	2 200 A	0.047	20.01	25.443	0.1338
	2 200 B	0.042	20.21	25.880	0.1404
	2 200 C	0.037	20.03	25.729	0.1475
0.600	2 600 A	0.123	20.04	25.919	0.3818
	2 600 B	0.117	20.00	24.949	0.3763
	2 600 C	0.113	20.00	25.048	0.3826

C₁ se refiere a la concentración de PCE en el sobrenadante tomado de los viales

C_s se refiere a la concentración de PCE que fue adsorbida por las partículas del suelo. Se calculó con la Ecuación 3-8

Tabla 5-2 Datos experimentales y resultados del tricloroetileno

Concentración inicial teórica (mg/mL)	Clave del Vial	C ₁ (mg/mL)	Peso de suelo (g)	Volumen de solución (mL)	C _s (mg/g)
SUELO 1					
0.050	1 50 A	0.023	20.40	26.94	0.003
	1 50 B	0.025	20.34	27.29	0.003
	1 50 C	0.019	20.10	27.66	0.008
0.100	1 100 A	0.076	20.20	27.08	0.021
	1 100 B	0.076	20.12	27.15	0.022
	1 100 C	0.069	20.01	27.02	0.031
0.200	1 200 A	0.156	20.13	27.54	0.054
	1 200 B	0.181	20.48	27.78	0.019
	1 200 C	0.147	20.03	27.61	0.065
0.400	1 400 A	0.266	20.20	28.09	0.108
	1 400 B	0.294	20.05	27.50	0.069
	1 400 C	0.286	20.01	27.53	0.080
0.600	1 600 A	0.411	20.29	27.42	0.088
	1 600 B	0.410	20.15	27.42	0.089
	1 600 C	0.402	20.46	26.79	0.097
SUELO 2					
0.50	2 50 A	0.014	20.05	25.11	0.014
	2 50 B	0.016	20.08	25.28	0.011
	2 50 C	0.015	20.03	25.32	0.013
0.100	2 100 A	0.045	20.02	25.24	0.059
	2 100 B	0.048	20.01	25.25	0.055
	2 100 C	0.047	20.01	25.34	0.056
0.200	2 200 A	0.105	20.01	25.44	0.114
	2 200 B	0.094	20.21	25.88	0.129
	2 200 C	0.087	20.03	25.73	0.138
0.400	2 400 A	0.167	20.04	25.62	0.226
	2 400 B	0.201	20.00	25.45	0.182
	2 400 C	0.186	20.19	25.49	0.200
0.600	2 600 A	0.277	20.04	25.92	0.257
	2 600 B	0.245	20.00	24.95	0.288
	2 600 C	0.236	20.00	25.05	0.299

C₁ se refiere a la concentración de TCE en el sobrenadante tomado de los viales

C_s se refiere a la concentración de TCE que fue adsorbida por las partículas del suelo. Se calculó con la Ecuación 3-8

El siguiente paso es el cálculo del coeficiente de distribución, para ello se obtuvo en cada concentración el promedio de C₁ y C_s para graficarlos como se explica en el siguiente apartado.

5.1.1 Determinación del coeficiente de distribución (K_d)

El valor de K_d es una medición directa que describe la distribución de un compuesto orgánico entre la fase líquida y la fase sólida. Es una medición empírica que toma en cuenta los diversos mecanismos de retardo (físicos y químicos) que a su vez son influenciados por un gran número de variables.

De acuerdo con lo mencionado al capítulo 3, el coeficiente de distribución se obtiene al graficar la concentración adsorbida por las partículas del suelo (C_s) en función de la concentración que permanece en solución (C_l), es decir, la concentración obtenida del sobrenadante de los viales.

Se optó por obtener el promedio de los triplicados en cada concentración para graficar sólo estos valores (Tabla 5-3 y Tabla 5-4).

Tabla 5-3 Valores promedio de PCE utilizados en el cálculo de K_d

CONCENTRACIÓN INICIAL TEÓRICA (mg/mL)	SUELO 1 (i = 3)				SUELO 2 (i = 3)			
	C_l (mg/mL)	D.E.	C_s (mg/g)	D.E.	C_l (mg/mL)	D.E.	C_s (mg/g)	D.E.
0.50	0.020	0.0021	0.006	0.0029	0.009	0.0010	0.020	0.0012
0.100	0.062	0.0003	0.028	0.0005	0.023	0.0001	0.075	0.0002
0.200	0.106	0.0021	0.063	0.0032	0.042	0.0031	0.141	0.0047
0.600	0.244	0.0025	0.234	0.0065	0.118	0.0053	0.380	0.0035

D.E. se refiere a la desviación estándar de los triplicados. i se refiere al número de repeticiones del experimento

Tabla 5-4 Valores promedio de TCE utilizados en el cálculo de K_d

CONCENTRACIÓN INICIAL TEÓRICA (mg/mL)	SUELO 1 (i = 3)				SUELO 2 (i = 3)			
	C_l (mg/mL)	D.E.	C_s (mg/g)	D.E.	C_l (mg/mL)	D.E.	C_s (mg/g)	D.E.
50	0.024	0.0012	0.005	0.0016	0.015	0.0013	0.013	0.0016
100	0.076	0.0041	0.024	0.0056	0.047	0.0016	0.057	0.0018
200	0.161	0.0041	0.059	0.0066	0.091	0.0048	0.134	0.0065
400	0.290	0.0053	0.075	0.0075	0.194	0.0109	0.203	0.00128
600	0.410	0.0004	0.088	0.0010	0.241	0.0058	0.281	0.0081

D.E. se refiere a la desviación estándar de los triplicados. i se refiere al número de repeticiones del experimento

Para obtener el K_d es necesario buscar el modelo que mejor se ajuste a los resultados (apartado 3.4.1). De acuerdo con la bibliografía revisada tanto el modelo Lineal como el de Freundlich describen la adsorción de los COC en suelo (Erto, et al., 2009; Erto, et al., 2010; Kilduff y Wigton, 1999; Ruffino y Zanetti, 2009), por ello se utilizaron ambos modelos para determinar cuál es el que mejor describe el comportamiento de PCE y TCE en los dos tipos de suelo con los que se trabajó.

5.1.1.1 Ajuste al Modelo Lineal

Los gráficos 5-1 y 5-2 muestran las isotermas de adsorción del PCE y TCE en los dos tipos de suelo. En las abscisas se encuentra la concentración promedio en la fase líquida o concentración de equilibrio (C_i) y en las ordenadas se presenta la concentración adsorbida promedio (C_s). Además, se presenta la ecuación de regresión lineal para cada tipo de suelo junto con el coeficiente de correlación (R^2) que representa la intensidad de la relación entre dos variables.

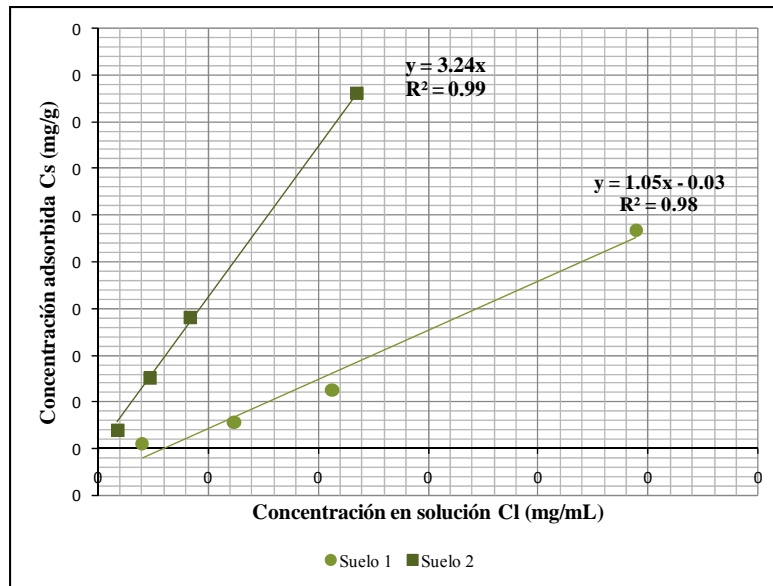


Gráfico 5-1 Isotermas de adsorción para PCE en los dos tipos de suelo (modelo lineal)

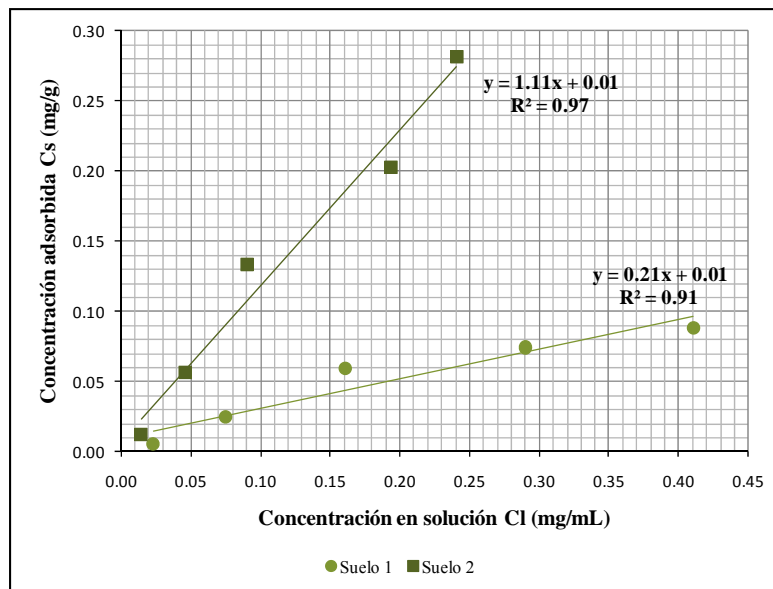


Gráfico 5-2 Isotermas de adsorción para TCE en los dos tipos de suelo (modelo lineal)

5.1.1.2 Ajuste al Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich supone una relación potencial entre la concentración adsorbida y la concentración en solución. Los siguientes gráficos presentan la ecuación de la regresión correspondiente a este modelo junto con el coeficiente de correlación para cada tipo de suelo.

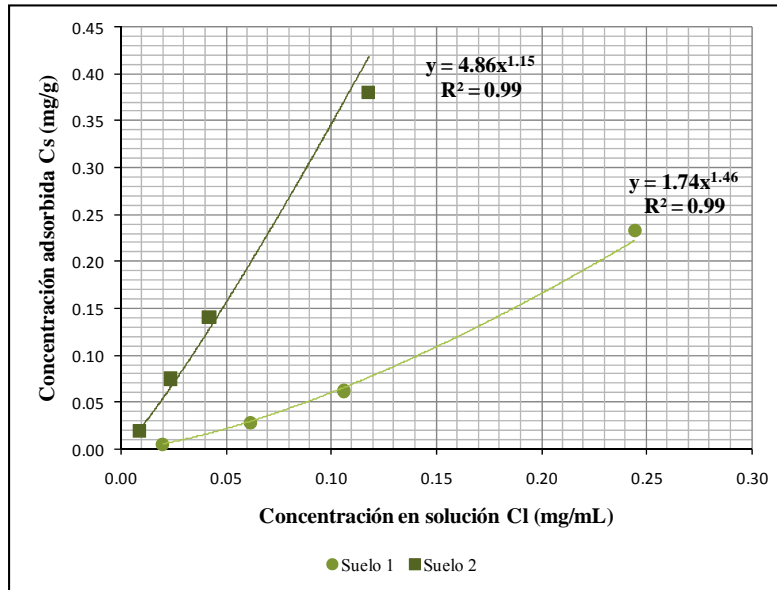


Gráfico 5-3 Isotermas de adsorción para PCE en los dos tipos de suelo (modelo Freundlich)

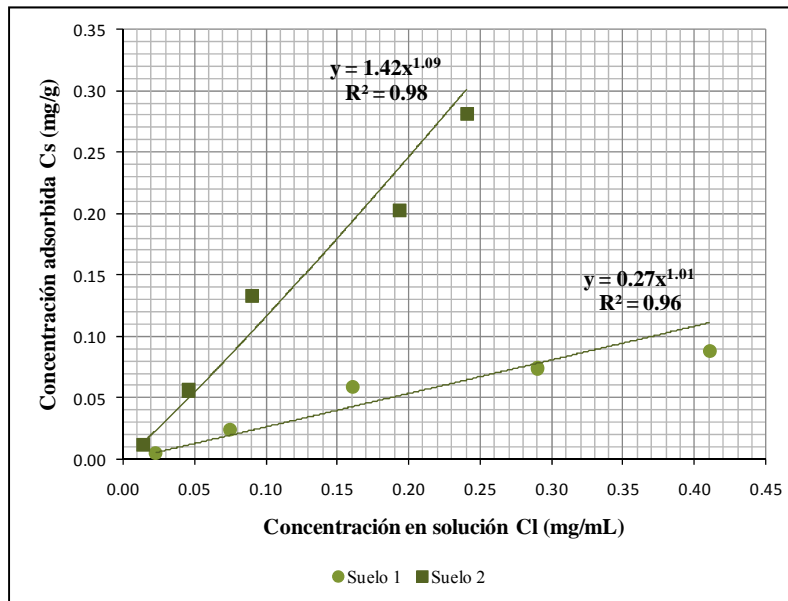


Gráfico 5-4 Isotermas de adsorción para TCE en los dos tipos de suelo (modelo Freundlich)

5.1.1.3 Comparación de resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos con ambos modelos para cada uno de los compuestos en los dos tipos de suelo.

Tabla 5-5 Resultados del ajuste a los modelos de isotermas para PCE

	<i>SUELO 1</i>		<i>SUELO 2</i>	
	LINEAL	FREUNDLICH	LINEAL	FREUNDLICH
K_d	1.05		3.24	
R^2	0.9793		0.9986	
K_F		1.74		4.86
n		1.46		1.15
R^2		0.9988		0.9903

K_d = coeficiente de adsorción (mL/g)

R^2 = coeficiente de correlación

K_F = coeficiente de Freundlich (mL/g)

n = potencia del modelo de Freundlich

Tabla 5-6 Resultados del ajuste a los modelos de isotermas para TCE

	<i>SUELO 1</i>		<i>SUELO 2</i>	
	LINEAL	FREUNDLICH	LINEAL	FREUNDLICH
K_d	0.21		1.11	
R^2	0.9144		0.9739	
K_F		0.27		1.42
n		1.01		1.09
R^2		0.9591		0.9794

K_d = coeficiente de adsorción (mL/g)

R^2 = coeficiente de correlación

K_F = coeficiente de Freundlich (mL/g)

n = potencia del modelo de Freundlich

Se puede observar que ambos modelos presentan un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0.90 para los dos compuestos sugiriendo que ambos modelos describen adecuadamente los resultados experimentales.

En el modelo de Freundlich, el exponente “ n ” describe qué tanto se aleja la sorción de un compuesto del modelo lineal; cuando “ n ” tiende a 1, K_d y K_F son muy similares. En el caso del TCE (Tabla 5-6) el valor de “ n ” en los dos suelos es prácticamente 1 lo que indica una adsorción de tipo lineal, esto puede presentarse al trabajar con concentraciones bajas (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

Como se esperaba, el *Suelo 2* tiene valores de K_d mayores lo que indica una mayor adsorción, esto puede atribuirse a que este suelo tiene mayor contenido de partículas finas (limos), es decir, mayor área superficial disponible para la adsorción del compuesto (Erto, et al., 2010; Pelekani y Snoeyink, 1999).

Otra forma de obtener el coeficiente de distribución es a través de la Ecuación 3-9 que relaciona la fracción de carbono orgánico del suelo (f_{oc}) con el coeficiente de distribución carbono orgánico del compuesto de interés (K_{oc}), el resultado es un coeficiente de distribución empírico que se utilizó para comparar los resultados obtenidos en las isotermas.

Existen diferentes valores reportados en la literatura del K_{oc} para PCE y TCE, esto se debe a las diferencias en las condiciones experimentales usadas por los diferentes actores. Se utilizaron las fuentes más confiables y los resultados se presentan en las tablas 5-7 y 5-8.

Tabla 5-7 K_d empírico vs K_d experimental para *Suelo 1*

	FUENTE	K_{oc} (mL/g)	K_d EMPÍRICO	K_d EXPERIMENTAL (mL/g)	
			(mL/g)	MODELO LINEAL	MODELO FREUNDLICH
PCE	(RSP PCE, 1994)	200	0.0682	1.05	1.74
	(Frederick, 2001)	263	0.0897		
	(RAIS, 2009)	265	0.0904		
TCE	(RSP TCE, 1994)	86	0.0293	0.21	0.27
	(Frederick, 2001)	94	0.0321		
	(RAIS, 2009)	106	0.0361		

K_d empírico se obtiene de la fórmula $K_d = K_{oc} * f_{oc}$ (f_{oc} para *Suelo 1* es de 0.000341; obtenido experimentalmente)

Los coeficientes de distribución experimentales son mayores a los coeficientes calculados a partir del K_{oc} para ambos compuestos en el *Suelo 1*.

Se ha observado que en suelos con un bajo contenido de materia orgánica, el cálculo del K_d a partir del K_{oc} no es del todo apropiado ya que la fracción mineral de un suelo puede contribuir de forma importante a la sorción de un compuesto (Guo, et al., 200); como consecuencia, los valores de K_d obtenidos para un mismo sistema por diferentes métodos pueden variar hasta en 1 orden de magnitud (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

Considerando que el contenido de carbono orgánico en el *Suelo 1* es muy bajo, la diferencia entre el valor empírico y lo obtenido experimentalmente puede atribuirse a lo explicado en el párrafo anterior.

Tabla 5-8 K_d empírico vs K_d experimental para *Suelo 2*

	FUENTE	K_{oc} (mL/g)	K_d EMPÍRICO	K_d EXPERIMENTAL (mL/g)	
			(mL/g)	MODELO LINEAL	MODELO FREUNDLICH
PCE	(RSP PCE, 1994)	200	3.148	3.24	4.86
	(Frederick, 2001)	263	4.140		
	(RAIS, 2009)	265	4.171		
TCE	(RSP TCE, 1994)	86	1.354	1.11	1.42
	(Frederick, 2001)	94	1.480		
	(RAIS, 2009)	106	1.668		

K_d empírico se obtiene de la fórmula $K_d = K_{oc} * f_{oc}$ (f_{oc} para *Suelo 2* es de 0.01574; obtenido experimentalmente)

La ecuación utilizada en el cálculo del coeficiente de distribución ($K_d=K_{oc}*f_{oc}$) no es apropiada cuando se trabaja con suelos que tienen valores de $f_{oc} < 0.001$, como en el caso del *Suelo 1*, lo que explica porque el K_d experimental no coincide con el K_d empírico. En este tipo de suelos, la sorción de los compuestos orgánicos por la fracción mineral influye de manera importante (Curtis y Roberts, 1985; Chul y Schackelford, 2008).

Por otro lado, el K_d experimental en el *Suelo 2* se encuentra dentro del rango de los valores del K_d empíricos, esto se debe al mayor contenido de carbono orgánico (aproximadamente 46 veces más que el *Suelo 1*), haciendo que la estimación a partir de K_{oc} sea más adecuada.

Por último, es importante destacar que el K_d es un término válido sólo para el adsorbente con el que se trabaja (en este caso *Suelo 1* y *Suelo 2*) y aplica solamente para las condiciones en las que se determinó (concentración del compuesto, temperatura). Lo anterior, explica las diferencias entre los resultados obtenidos en laboratorio y los valores obtenidos de la literatura.

5.1.2 Retardo

Para calcular el retardo (R) de los dos compuestos se utilizaron los coeficientes de distribución (K_d) obtenidos en las isotermas. Se aplicó la Ecuación 3-9 y las propiedades de los suelos determinadas en laboratorio (Tabla 4-1). Los resultados se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 5-9 Valores de Retardo para PCE a partir del K_d experimental

		K_d (mL/g)	R (adimensional)
<i>Suelo 1</i>	modelo lineal	1.05	4.05
	modelo de Freundlich	1.74	6.06
<i>Suelo 2</i>	modelo lineal	3.24	8.49
	modelo de Freundlich	4.86	12.23

Tabla 5-10 Valores de Retardo para TCE a partir del K_d experimental

		K_d (mL/g)	R (adimensional)
<i>Suelo 1</i>	modelo lineal	0.21	1.61
	modelo de Freundlich	0.27	1.79
<i>Suelo 2</i>	modelo lineal	1.11	3.56
	modelo de Freundlich	1.42	4.28

De las tablas anteriores, se concluye que el PCE tiene mayor adsorción y por lo tanto mayor retardo que el TCE en los dos tipos de suelo, lo cual se debe a la mayor solubilidad del TCE. Cabe mencionar que tanto R como K_d están influenciados por una gran cantidad de mecanismos físicos y químicos en los que intervienen, a su vez, una multitud de variables (U.S. Environmental Protection Agency, 1999), de ahí que los valores obtenidos experimentalmente presenten variaciones.

5.2 Curvas de avance

Antes de iniciar los experimentos de curvas de avance, las columnas se alimentaron con agua destilada para lavar el exceso de sales solubles que pudieran encontrarse en el suelo y así evitar su interferencia en los resultados. La solución que contenía el trazador (NaCl) y el COC se alimentó inmediatamente después del lavado para evaluar su migración a través del *Suelo 1*.

En ninguna de las columnas experimentales se presentó retardo para el caso del trazador, por el contrario, en algunos casos el valor de U correspondiente al valor de $C/C_0 = 0.5$ fue menor a 1, esto puede tener dos explicaciones:

1. Debido al fenómeno de exclusión aniónica, y
2. Por diferencias entre la porosidad efectiva real del suelo y la porosidad estimada en laboratorio.

La exclusión aniónica ocurre cuando los cloruros viajan a una velocidad mayor a la del agua. Esto puede deberse a la forma en que se encuentran distribuidos los iones, alrededor de las superficies de los coloides del suelo que se encuentran cargadas electrostáticamente (teoría de la doble capa difusa). El espesor de la doble capa difusa define la distancia hasta la cual actúan las fuerzas de retención del coloide sobre los iones del suelo, estableciéndose así el espacio que tiene el suelo para acumular los iones intercambiables; aquellos iones que quedan por fuera de la doble capa difusa constituyen la solución externa o solución del suelo y son los que están disponibles para ser lixiviados (Orta, 1981; Porta, et al., 1994). Se ha observado en algunos casos que los cloruros quedan fuera de la doble capa difusa aumentando su velocidad de migración (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

Las diferencias entre la porosidad real y la estimada, pueden deberse al manejo que recibe el suelo en el laboratorio (esterilización, compactación durante el empaqueo de las columnas). De ahí que si la porosidad efectiva es menor a la calculada el resultado sería un avance mayor del trazador con respecto al agua.

Ya que la exclusión aniónica es un fenómeno poco común en suelos de grano grueso (*Suelo 1*) se concluyó que el avance prematuro del trazador con respecto al agua se debió a que la porosidad efectiva difería de la calculada en laboratorio. Por ello, se re-calculó la porosidad en cada columna corriendo la curva del trazador hasta que $U = 1$ coincidiera con $C/Co = 0.5$. Las tablas 5-9 y 5-10 muestran las características de las 12 columnas empaçadas con el *Suelo 1*.

Tabla 5-11 Características de empaque de las columnas con suelo sin esterilizar

		CLAVE DE LAS COLUMNAS					
	Unidad	T	O	P	D	A	U
C.A.		PCE	PCE	TCE	TCE	PCE-TCE	PCE-TCE
W_s	(g)	650.10	650.50	650.10	650.10	651.10	650.10
n		0.45	0.45	0.43	0.43	0.44	0.44
V_p	(cm ³)	215.53	215.53	222.64	222.64	217.90	217.90
V_{sol} A	(mL)	1512	1360	1521	1421	1460	1475
U		7.02	6.31	6.83	6.38	6.70	6.77

C.A. = compuesto con el que se alimentó cada columna

W_s = peso del suelo en cada columna

n = porosidad

V_p = Volumen de poro

V_{sol} A = volumen total de solución alimentada

U = número de volumen de poro alimentados

Tabla 5-12 Características de empaque de las columnas con suelo esterilizado

		CLAVE DE LAS COLUMNAS					
	Unidad	M	N	R	C	E	H
C.A.		PCE	PCE	TCE	TCE	PCE-TCE	PCE-TCE
W_s	g	651.10	651.40	653.10	651.90	650.00	651.10
n		0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
V_p	cm ³	234.48	213.17	217.90	220.27	213.17	234.48
V_{sol} A	mL	1460	1414	1414	1486	1474	1474
U		6.27	6.63	6.49	6.75	6.91	6.29

C.A. = compuesto con el que se alimentó cada columna

W_s = peso del suelo en cada columna

n = porosidad

V_p = volumen de poro

V_{sol} A = volumen total de solución alimentada

U = número de volumen de poro alimentados

Como se aprecia en las tablas 5 – 11 y 5 – 12 la principal diferencia en las características del suelo sin esterilizar y el estéril fue la porosidad; siendo mayor en este último, lo cual es congruente pues después de la esterilización pudo existir una disminución en las partículas del suelo, que da como resultado una mayor porosidad.

Las curvas de avance del trazador y los COC se presentan en los gráficos 5–5 al 5–16, en las abscisas se tiene el número de volumen de poro alimentados (U) y en las ordenadas se tiene la concentración relativa (C/Co). Tanto U como la C/Co son adimensionales.

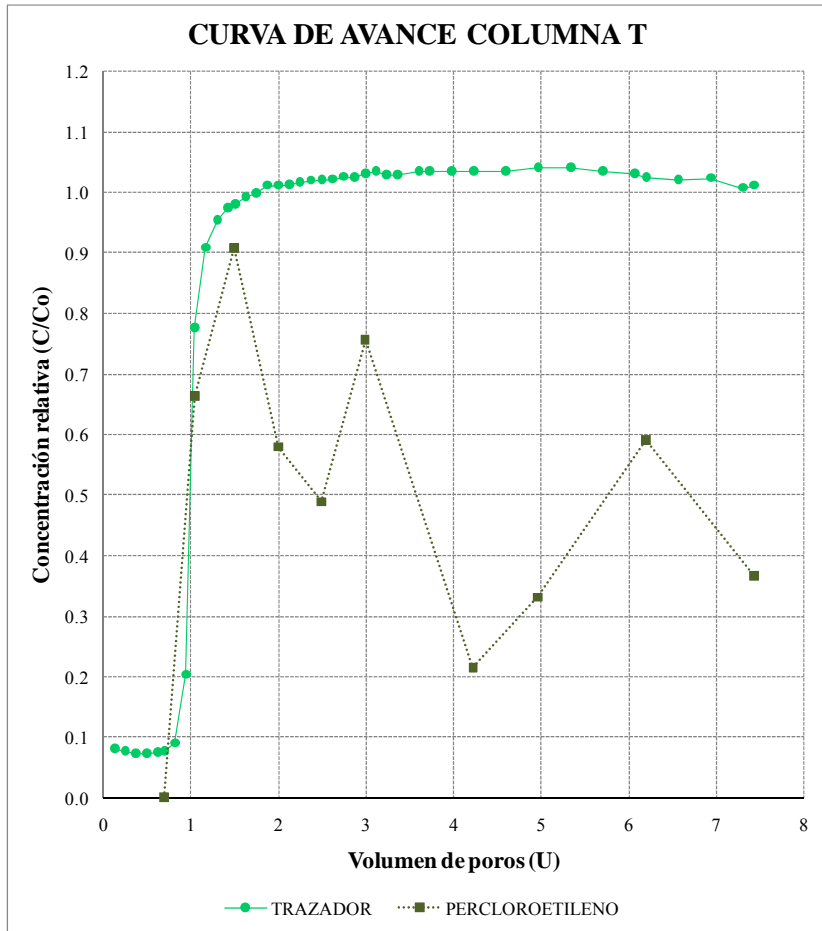


Gráfico 5-5 Resultados de avance PCE suelo sin esterilizar

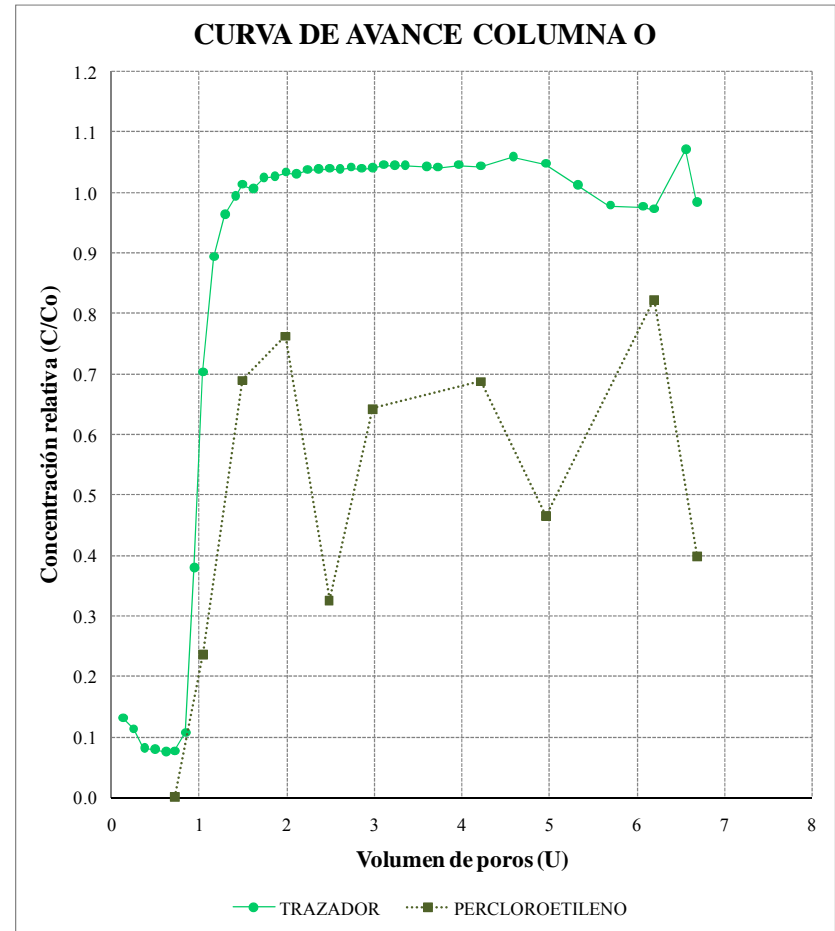


Gráfico 5-6 Resultados de avance PCE suelo sin esterilizar (duplicado)

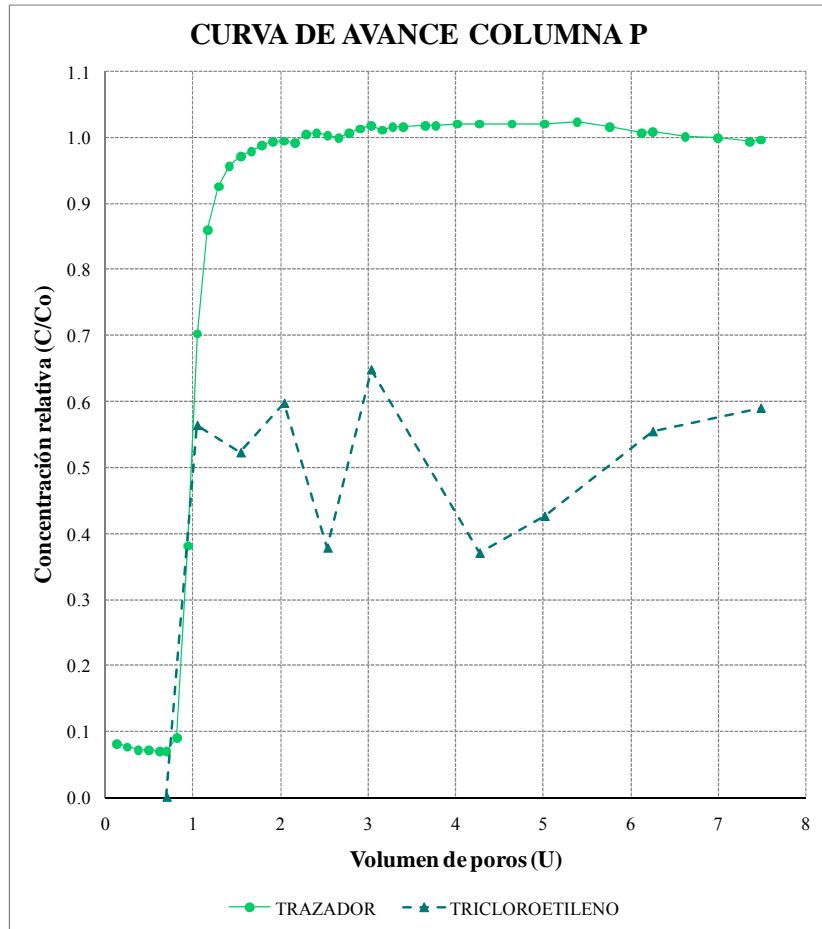


Gráfico 5-7 Resultados de avance TCE suelo sin esterilizar

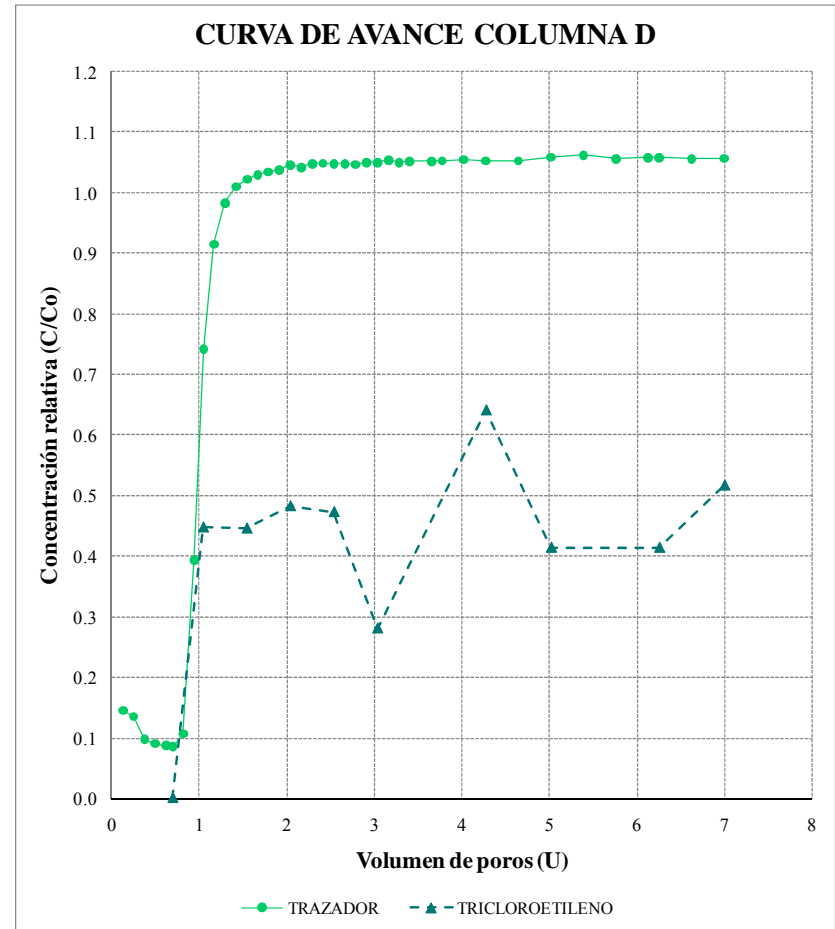


Gráfico 5-8 Resultados de avance TCE suelo sin esterilizar (duplicado)

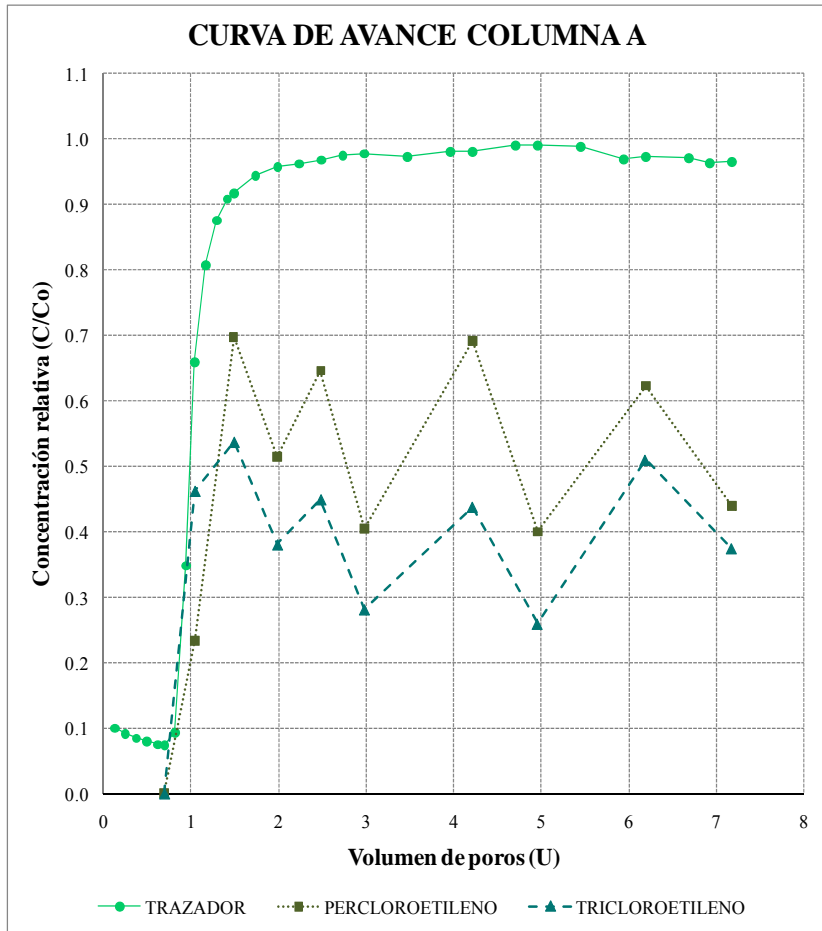


Gráfico 5-9 Resultados de avance PCE – TCE suelo sin esterilizar

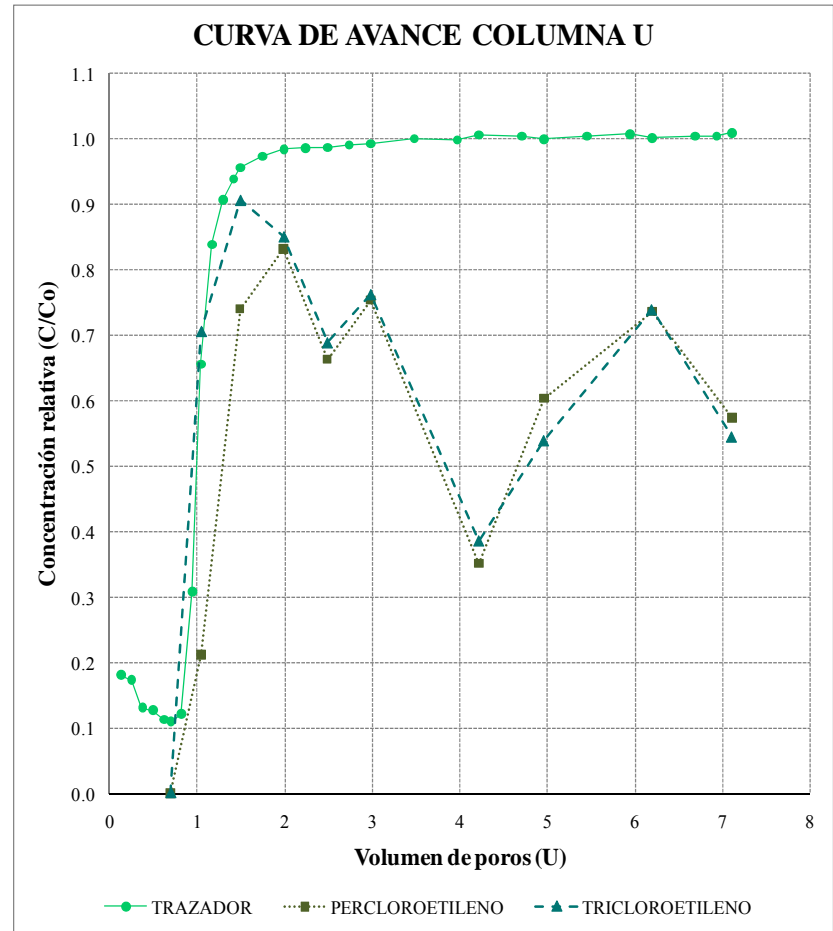


Gráfico 5-10 Resultados de avance PCE – TCE suelo sin esterilizar (duplicado)

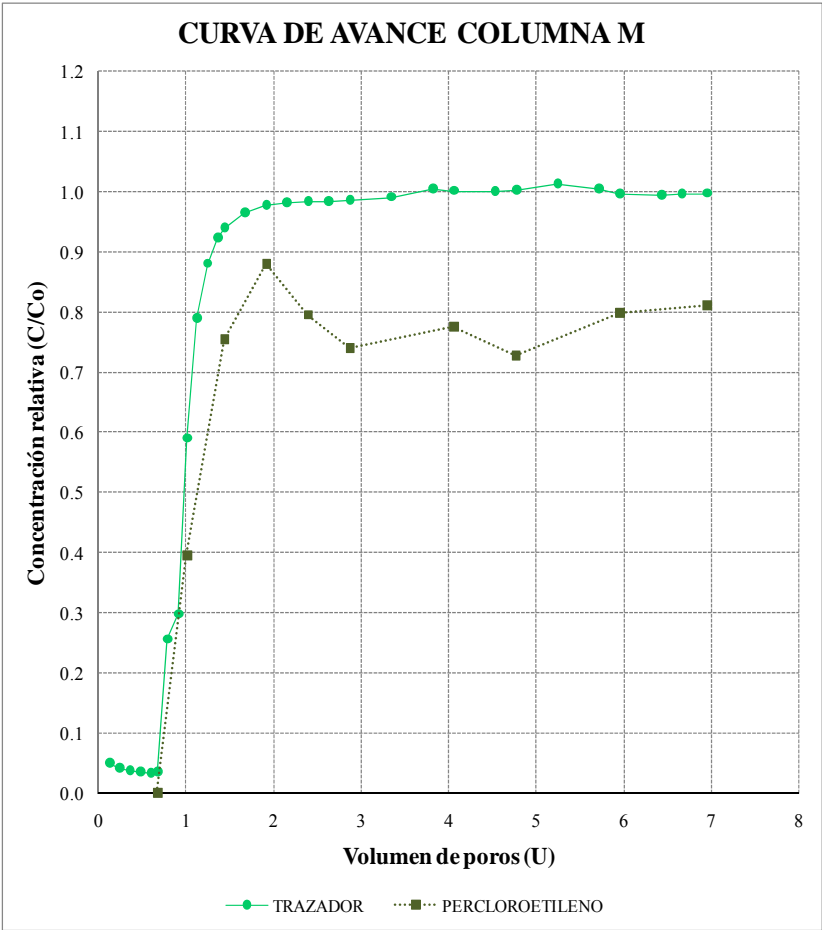


Gráfico 5-11 Resultados de avance PCE suelo esterilizado

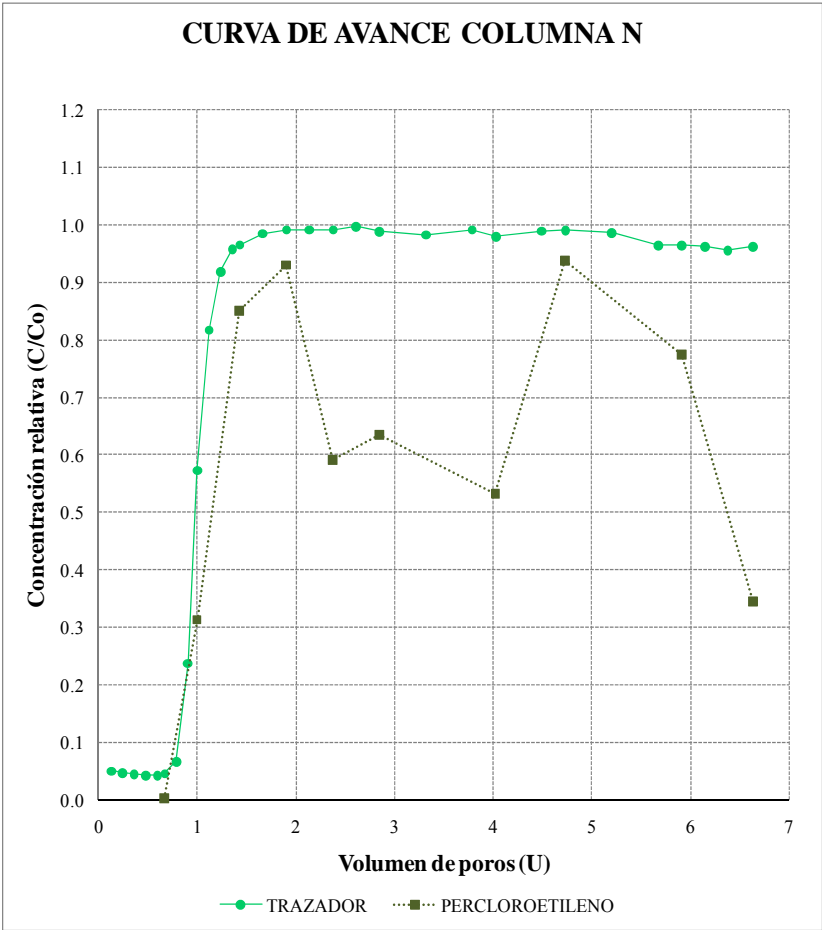


Gráfico 5-12 Resultados de avance PCE suelo esterilizado (duplicado)

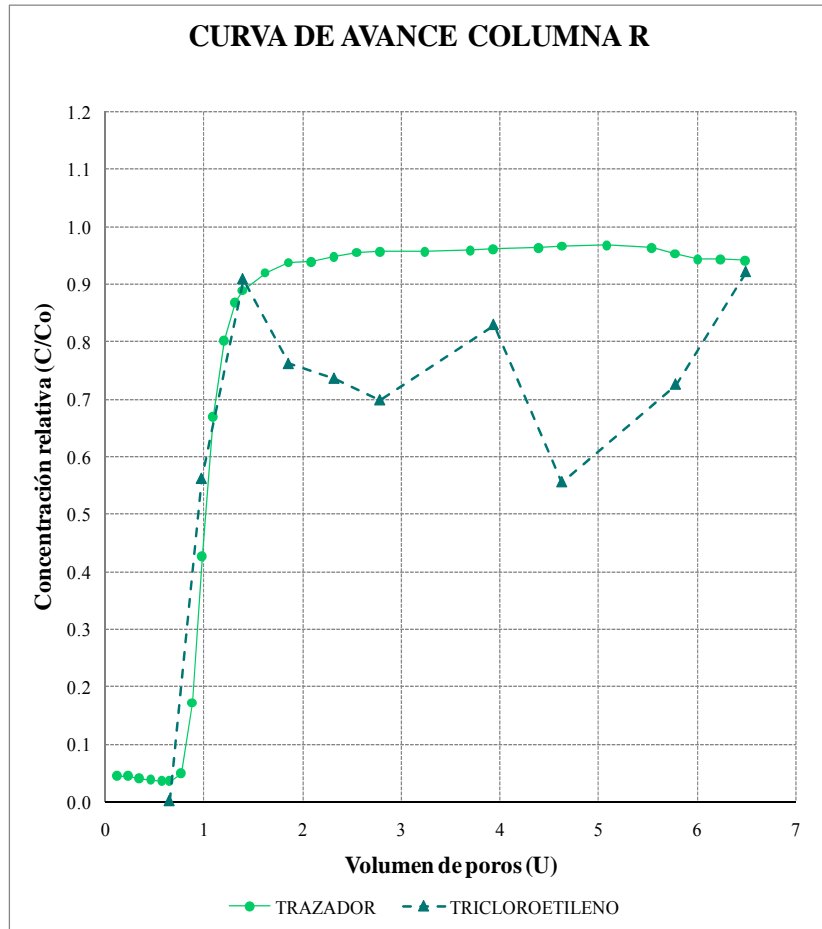


Gráfico 5-13 Resultados de avance TCE suelo esterilizado

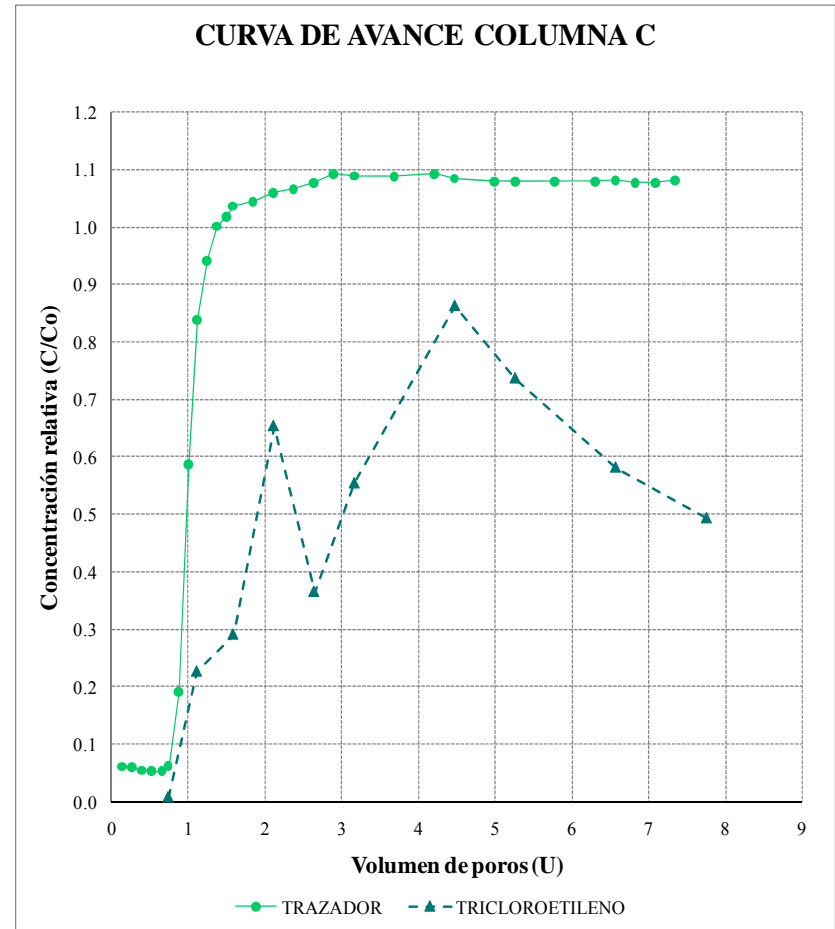


Gráfico 5-14 Resultados de avance TCE suelo esterilizado (duplicado)

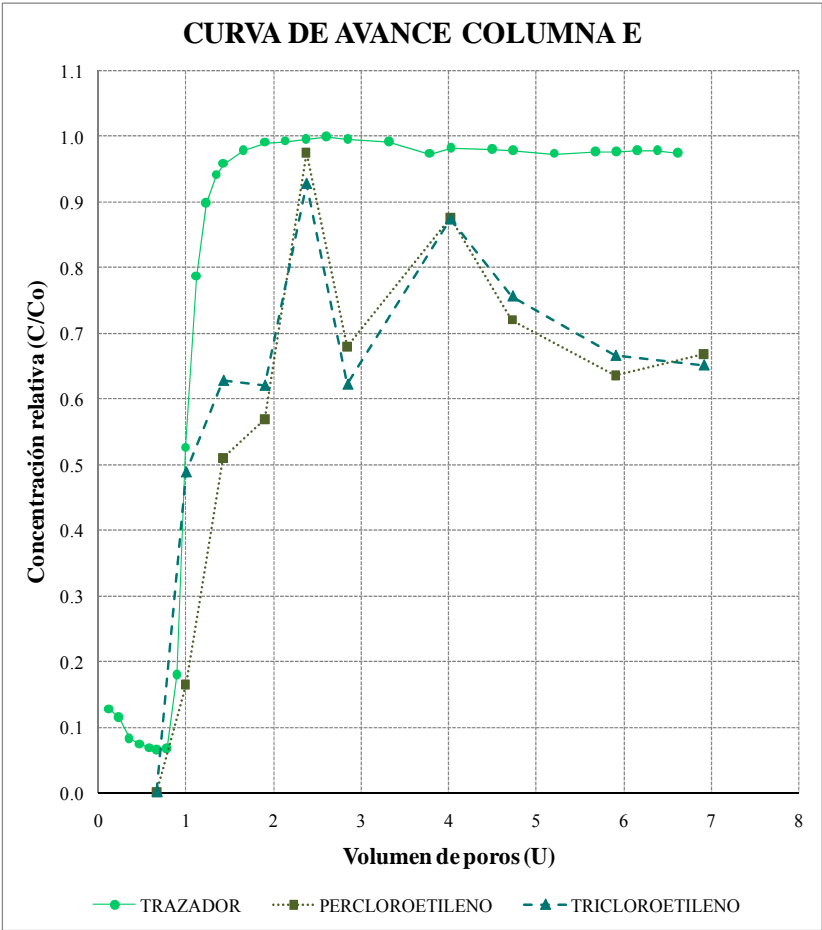


Gráfico 5-15 Resultados de avance PCE – TCE suelo esterilizado

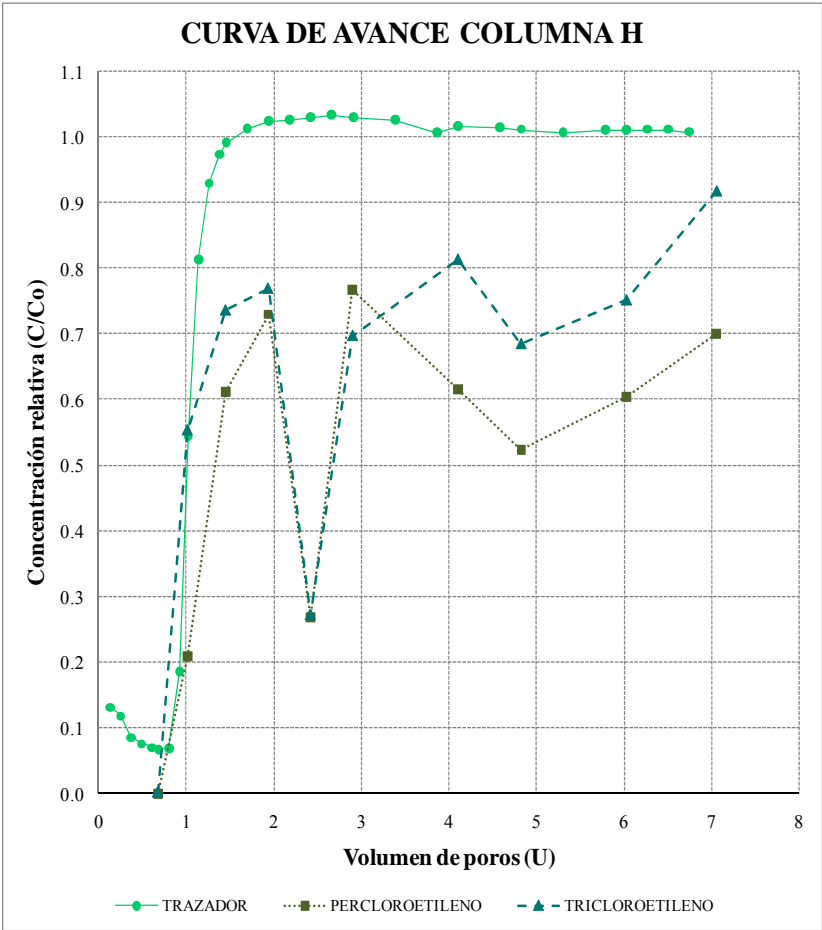


Gráfico 5-16 Resultados de avance PCE – TCE suelo esterilizado (duplicado)

En todos los gráficos se observa que el NaCl no presenta adsorción con el suelo y su avance muestra la curva típica de los trazadores.

En todos los casos se observa que hay pérdidas, de los compuestos, con respecto a la curva del trazador (NaCl). Estas pérdidas involucran tanto adsorción como volatilización.

En el suelo sin esterilizar, tanto el TCE como el PCE presentan pérdidas ligeramente mayores que en el suelo estéril. Lo mismo se observa en las columnas con mezclas de compuestos.

En las columnas con un solo compuesto no se aprecia ningún retardo para el suelo sin esterilizar o esterilizado. Lo anterior implica que las pérdidas se deben principalmente a la volatilización.

Cuando los dos compuestos están presentes en la misma columna (gráficos 5-9, 5-10, 5-15 y 5-16) se observó que el TCE avanzó más rápido que el PCE. En estas columnas se calculó el Retardo de cada compuesto a partir de sus curvas de avance. Esto se hizo determinando el valor de U que corresponde a $C/C_0 = 0.5$, los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 5-13 Factor de Retardo en columnas alimentadas con PCE y TCE

	SUELO ESTERILIZADO			SUELO SIN ESTERILIZAR		
	COLUMNA	R	PROMEDIO	COLUMNA	R	PROMEDIO
PCE	E	1.57	1.51	A	1.29	1.28
	H	1.45		U	1.27	
TCE	E	1.39	1.32	A	1.33	1.19
	H	1.24		U	1.04	

Se puede observar que en los dos tipos de suelo, el PCE presenta mayor retardo que el TCE. Por otra parte, al comparar los valores de R obtenidos a partir del K_d con los valores de R de las curvas de avance, se observan diferencias, las cuales se deben a las características de cada experimento y a las pérdidas de los compuestos por volatilización.

El uso de columnas saturadas implica un experimento dinámico que permite que la fracción soluble del compuesto sea removida de las partículas del suelo por el flujo continuo que existe. Mientras que en las isotermas se trabaja con un flujo estático en el que el compuesto tiene mayor oportunidad de entrar en contacto con el suelo. Otra diferencia importante es la relación solución-suelo que es menor en el caso de las isotermas (Shackelford y Redmond, 1995).

Las curvas de avance de los dos compuestos orgánicos presentan comportamientos similares. En todos los gráficos se puede observar que la concentración de salida no se iguala a la concentración de entrada, indicando que existen pérdidas del compuesto durante la experimentación. Los valores de retardo implican que hay mayor adsorción para el PCE que para el TCE, lo cual coincide con los resultados de las isotermas.

Se realizó un balance de masa en cada columna para conocer de manera aproximada los porcentajes de volatilización y de adsorción. La ecuación utilizada para dicho balance se presenta a continuación.

Ecuación 5-1

$$Pérdidas = Entrada - Salida$$

Por las características del experimento se consideró que los únicos factores que podrían intervenir en las *pérdidas* del compuesto son: adsorción y volatilización.

Ecuación 5-2

$$Adsorción + Volatilización = Entrada - Salida$$

La concentración de entrada y salida del compuesto se conocen y la adsorción se puede calcular a partir del K_d obtenido en las isotermas. Con el volumen de solución alimentado y el peso de suelo en cada columna, se puede calcular la cantidad de compuesto que se adsorbe y el que se volatiliza. Por lo que la ecuación Ecuación 5-2 puede reescribirse de la siguiente manera.

Ecuación 5-3

$$(K_d C_E)W_S + V = C_E V_T - C_S V_T$$

Donde C_E y C_S corresponden a la concentración de entrada y salida respectivamente, V_T se refiere al volumen total de solución utilizada para alimentar la columna durante la experimentación, K_d es el coeficiente de distribución obtenido experimentalmente con las isotermas, W_S es el peso de suelo empacado en la columna y V es la masa del compuesto perdida por volatilización. Los resultados del cálculo se pueden apreciar en las siguientes tablas.

Tabla 5-14 Resultados del balance de masa para PCE

	UNIDADES	SIN ESTERILIZAR				ESTERILIZADO			
		T	O	A	U	M	N	E	H
C_E	mg/mL	0.653	0.590	0.810	0.707	0.599	0.419	0.878	0.729
C_F	mg/mL	0.140	0.155	0.231	0.150	0.206	0.130	0.191	0.189
V_T	mL	1512	1360	1460	1445	1470	1414	1474	1474
W_S	g	650.10	650.50	651.10	650.10	651.10	651.40	650.00	651.10
Pérdidas [♦]	mg	774.46	592.46	844.73	805.01	577.61	407.37	1012.30	796.56
Promedio Pérdidas	mg	754.16				698.46			
K_d	mL/g	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
PCE adsorbido [♠]	mg/g	0.685	0.620	0.850	0.742	0.629	0.440	0.922	0.766
Adsorción [⊙]	mg	445.61	403.20	553.47	482.61	409.73	286.36	599.15	498.61
Promedio adsorción	mg	471.22				448.46			
Volatilización [♣]	mg	328.85	189.26	291.26	322.40	167.88	121.01	413.15	297.95
Promedio volatilización	mg	282.94				250.00			

[♦]Pérdidas = $(C_E - C_F) * V_T$

[♠]PCE adsorbido = $K_d * C_E$

[♣]Volatilización = Pérdidas - Adsorción

[⊙]Adsorción = $(K_d * C_E) * W_S$

Tabla 5-15 Resultados del balance de masa para TCE

	UNIDADES	SIN ESTERILIZAR				ESTERILIZADO			
		P	D	A	U	R	C	E	H
C_E	mg/mL	0.681	0.722	0.551	0.517	0.539	0.517	0.650	0.550
C_F	mg/mL	0.389	0.308	0.184	0.192	0.303	0.136	0.342	0.202
V_T	mL	1521	1421	1460	1445	1414	1486	1474	1474
W_S	g	650.10	650.10	651.10	650.10	653.10	651.90	650.00	651.10
Pérdidas *	mg	444.66	588.14	535.72	468.66	334.51	567.16	453.48	512.78
Promedio Pérdidas	mg	509.29				466.98			
K_d	mL/g	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
PCE adsorbido *	mg/g	0.143	0.152	0.116	0.108	0.113	0.109	0.136	0.116
Adsorción **	mg	93.02	98.51	75.29	70.52	73.94	70.83	88.72	75.24
Promedio adsorción	mg	84.34				77.18			
Volatilización †	mg	328.85	189.26	291.26	322.40	167.88	121.01	413.15	297.95
Promedio volatilización	mg	424.96				389.80			

$$*Pérdidas = (C_E - C_F) * V_T$$

$$*PCE adsorbido = K_d * C_E$$

$$†Volatilización = Pérdidas - Adsorción$$

$$**Adsorción = (K_d * C_E) * W_S$$

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las pérdidas por adsorción y por volatilización en las columnas experimentales.

Tabla 5-16 Pérdidas promedio de PCE y TCE en las columnas experimentales

	PCE (mg)	TCE (mg)
Suelo sin esterilizar		
Adsorción	471	82
Volatilización	283	425
Suelo estéril		
Adsorción	448	77
Volatilización	250	390

En este análisis es más fácil apreciar el comportamiento de los compuestos durante la experimentación. Aunque la cantidad de *pérdidas son similares*, el destino de los compuestos no es el mismo. El PCE tiene mayor adsorción y el TCE mayor volatilización como se muestra en las figuras siguientes. Los porcentajes de pérdida por adsorción y por volatilización están en relación con el total del compuesto alimentado en las columnas. Se aprecian mayores pérdidas en el suelo sin esterilizar que en el esterilizado. Esto puede deberse al mejor acomodo de las partículas en las columnas con el suelo estéril.

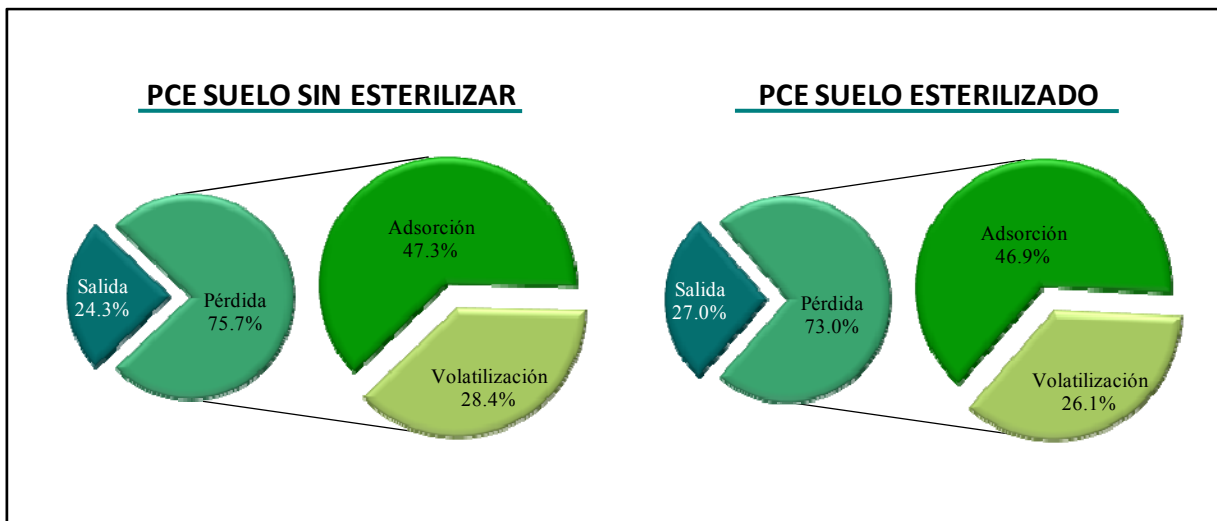


Figura 5-2 Distribución de la pérdida de PCE en las columnas empacadas

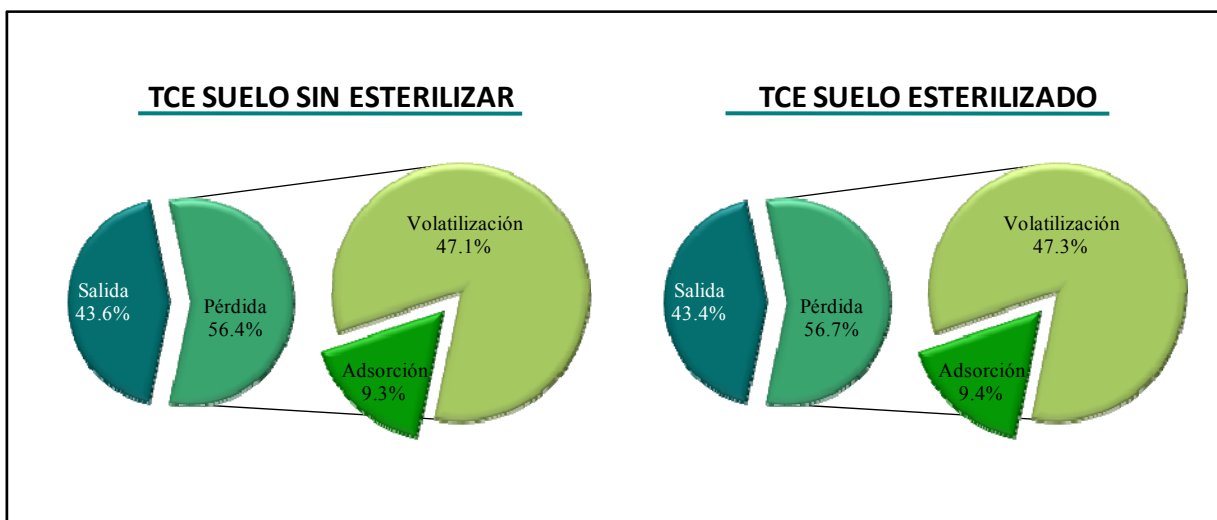


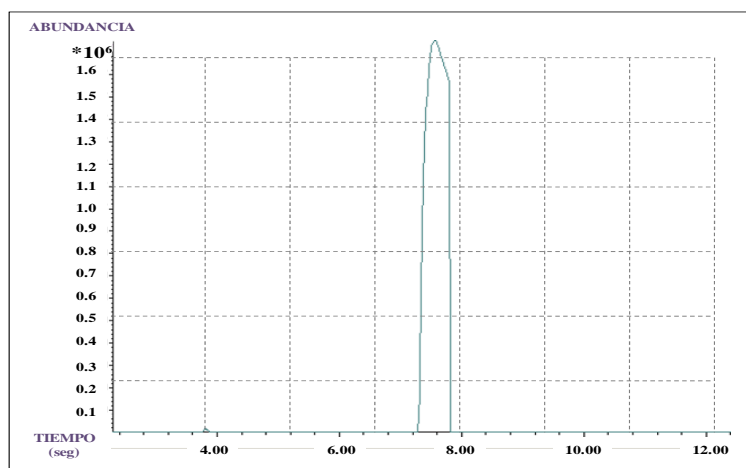
Figura 5-3 Distribución de la pérdida de TCE en las columnas empacadas

Las pérdidas por adsorción en el caso del PCE, se encuentran alrededor del 47% del total del compuesto alimentado en la columna, mientras que la pérdida por volatilización es aproximadamente del 28%. Por su parte el TCE presenta pérdidas por volatilización del 47% del total alimentado y la adsorción es mucho menor (alrededor del 9%). En conclusión, aunque ambos compuestos perdieron aproximadamente la misma cantidad masa durante el experimento, el PCE tiene mayor adsorción que el TCE en el *Suelo 1*.

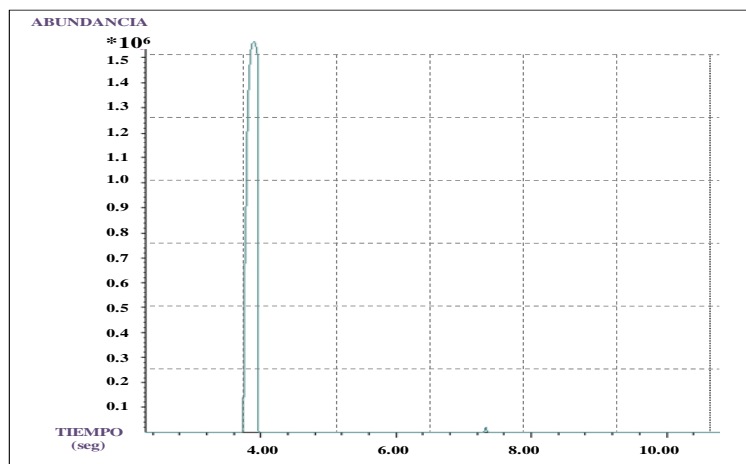
5.3 Degradación de los COC

Para poder evaluar la degradación de los compuestos (última etapa de la experimentación) fue necesario analizar los reactivos que se utilizaron para preparar las soluciones de alimentación de las columnas. Para ello, se preparó una muestra a una concentración de 1000 mg/L de cada compuesto (PCE y TCE) de manera que fueran equivalentes a las soluciones con las que se alimentaron las columnas (60% agua – 40% metanol).

Este análisis permitió conocer la composición de las soluciones de alimentación para posteriormente comparar cualitativamente estos resultados con las muestras obtenidas en el efluente de cada columna y determinar si existe algún tipo de degradación. Los resultados de las muestras pueden observarse en el Cromatograma 5-1 para PCE y el Cromatograma 5-2 para TCE. En las abscisas se presenta el tiempo de prueba al que se detecta el compuesto (en segundos) y en las ordenadas se muestra la abundancia, a partir de la cual se integró el área bajo la curva y después se determinó la concentración de la muestra.



Cromatograma 5-1 Solución PCE – Metanol – Agua



Cromatograma 5-2 Solución TCE – Metanol – Agua

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los dos cromatogramas puede observarse, además del pico correspondiente al compuesto analizado, otro pico muy pequeño que corresponde a concentraciones menores a 2 ppm de TCE en el Cromatograma 5-1 y de PCE en el Cromatograma 5-2, la aparición de estos picos se atribuyó a residuos de análisis previos que permanecen en la columna y que no afectan de forma significativa la experimentación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el muestreo de las columnas, los datos se organizaron en función de los grupos de muestreo (explicados en el apartado 4.2.2).

Tabla 5-17 Concentración resultante en las columnas alimentadas con PCE

	SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN	SUELO SIN ESTERILIZAR				SUELO ESTERILIZADO			
		T		O		M		N	
		PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE
1	1050.28	832.33	-	790.04	-	782.15	-	816.69	-
2	961.69	765.48	-	881.14	-	831.10	-	803.23	-
3	1270.38	807.35	-	814.24	-	842.07	-	877.52	-
4	1014.34	830.49	-	914.09	-	891.40	71.97	915.12	56.29
5	945.25	872.00	-	950.73	-	916.81	86.48	933.92	58.67
6	1019.94	928.73	-	927.38	-	956.48	175.46	983.27	65.66

Los valores presentados se encuentran en unidades de $\mu\text{g}/\text{mL}$

Tabla 5-18 Concentración resultante en las columnas alimentadas con TCE

	SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN	SUELO SIN ESTERILIZAR				SUELO ESTERILIZADO			
		T		O		M		N	
		PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE
1	998.31	-	559.21	-	580.55	-	693.22	-	678.14
2	1204.10	-	554.55	-	577.30	-	670.72	-	718.39
3	1007.52	-	578.18	-	602.18	-	687.49	-	710.28
4	964.15	103.51	595.01	-	624.78	-	699.16	-	745.20
5	898.48	109.28	626.91	-	644.35	-	714.04	-	732.17
6	969.47	120.45	647.55	-	650.48	-	730.40	-	741.63

Los valores presentados se encuentran en unidades de $\mu\text{g}/\text{mL}$

Tabla 5-19 Concentración resultante en las columnas alimentadas con PCE y TCE

	SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN		SUELO SIN ESTERILIZAR				SUELO ESTERILIZADO			
			T		O		M		N	
			PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE	PCE	TCE
1	1020.25	987.30	780.77	562.86	867.10	581.57	784.66	592.37	807.66	700.83
2	1099.01	910.57	819.36	623.65	830.98	561.42	801.64	623.35	888.09	780.79
3	998.78	819.48	828.44	733.45	915.50	662.17	878.88	734.74	904.34	872.31
4	1259.17	1137.90	883.58	771.45	928.98	801.22	869.65	808.69	914.89	883.47
5	1080.22	926.59	898.59	821.00	904.37	879.01	882.16	848.33	909.22	927.41
6	965.58	965.67	907.69	894.57	909.42	879.86	915.74	912.64	921.08	935.06

Los valores presentados se encuentran en unidades de $\mu\text{g}/\text{mL}$

En todas las columnas, sin importar la solución de alimentación, se observó un aumento en la concentración del COC con el paso del tiempo, obteniendo los valores más altos en el último muestreo y en las columnas empacadas con suelo esterilizado, sin embargo en ninguna columna se igualó el valor de la concentración de alimentación.

De los resultados presentados en las tablas anteriores también se puede observar que:

1. En ningún caso se observó la presencia de DCE, CV o eteno, que indicarían la deshalogenación completa de los dos compuestos.
2. Las columnas empacadas con suelo esterilizado y alimentadas con PCE presentan en los últimos muestreos una ligera concentración de TCE, lo que es indicativo de la degradación del compuesto. Dado que las columnas empacadas con suelo sin esterilizar no presentan TCE, esta degradación se atribuye a procesos abióticos (tabla 5–17).
3. El análisis de las concentraciones resultantes en las columnas empacadas con TCE no indican la presencia de algún producto de la degradación del compuesto, como puede observarse en la tabla 5–18.
4. Las columnas que se alimentaron con una solución de PCE y TCE muestran un aumento en la concentración de TCE en función del tiempo. Esta concentración está por encima respecto a la de las columnas que sólo contienen TCE, lo cual puede atribuirse a dos factores. Uno de ellos, es la competencia que existe entre ambos compuestos por los espacios de adsorción, teniendo preferencia el PCE y dejando al TCE libre para migrar al fondo de la columna. El otro factor, es la degradación del PCE en TCE. Es difícil distinguir, con este experimento, cuál de estos factores influye predominantemente ya que tanto en las columnas empacadas con suelo esterilizado como en las empacadas con suelo sin esterilizar se presentó un aumento en la concentración de TCE.

6 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos cumplieron el objetivo de evaluar la adsorción de PCE y TCE en la zona saturada de dos tipos de suelo.

En las isothermas de adsorción se obtuvo una buena correlación de los datos tanto para el modelo lineal como el de Freundlich indicando que existe adsorción en los dos tipos de suelo y que en el intervalo de concentraciones a las que se trabajó, la adsorción de estos compuestos es de tipo lineal. Los valores de K_d empírico son muy similares a los obtenidos en las isothermas de adsorción en el caso del *Suelo 2*; en el *Suelo 1* estos valores difieren por un orden de magnitud lo que se atribuyó al uso de valores de K_{oc} reportados en la bibliografía.

Los resultados referentes a los coeficientes de adsorción para PCE y TCE muestran que el PCE tiene mayor afinidad con las partículas de suelo (tanto en el *Suelo 1* como en el *Suelo 2*), presentando K_d mayores al TCE. El *Suelo 2* presenta los valores más altos de adsorción para los dos compuestos, lo que se atribuyó al mayor contenido de carbono orgánico. Aún así, en el *Suelo 1* se obtuvieron valores de K_d superiores a los reportados en las fuentes bibliográficas consultadas, lo que llevó a concluir que una gran parte de la adsorción se da en la fracción mineral.

El retardo del PCE es mayor que el del TCE en los dos tipos de suelo, lo que se atribuye a la mayor solubilidad del TCE en la solución de las isothermas. El *Suelo 2* presentó el mayor retardo para los dos compuestos, lo que se comprobó con los experimentos en las columnas. El PCE presentó mayor retardo que el TCE en el suelo esterilizado y en el suelo sin esterilizar. La diferencia en el valor numérico del retardo obtenido en las curvas de avance y en las isothermas de adsorción se atribuyó a las características de los experimentos. En las isothermas, el compuesto tiene mayor oportunidad de adsorberse en las partículas del suelo por la agitación mientras que en las columnas saturadas existe un flujo continuo.

En las curvas de avance se observó una pérdida de compuesto durante la experimentación. El balance de masa realizado indicó que en el caso de PCE la pérdida se debe, en su mayoría, a la adsorción compuesto en las partículas de suelo; mientras que en el caso del TCE, la mayoría de la pérdida se atribuye a la volatilización durante la alimentación de las columnas.

Con relación a la degradación de los compuestos, sólo se detectó la degradación del PCE a TCE, esto sólo sucedió en las columnas empacadas con suelo esterilizado. Se concluyó que la degradación es producto de reacciones abióticas.

CAPÍTULO 6

Las columnas que fueron empacadas con PCE y TCE presentaron un incremento en la concentración del TCE con respecto del tiempo. Este fenómeno puede responder a la degradación del PCE en TCE o a la competencia entre ambos compuestos para ser adsorbidos por las partículas del suelo. Sin embargo, con los resultados obtenidos no se puede concluir cuál de estos dos fenómenos predomina.

En el caso de las columnas empacadas con TCE y las empacadas con PCE y TCE (al mismo tiempo) no se observó alguna influencia importante de la esterilización del suelo.

CLORURO DE VINILO

C_2H_3Cl



DATOS GENERALES DE LA HDS

Fecha de elaboración: 30.11.2007

Fecha de actualización: 13.04.2010

DATOS DE LA SUSTANCIA

Nombre químico	Cloroetileno
Sinónimos	Cloruro de vinilo
Peso molecular	62.5
Familia química	Compuestos orgánicos halogenados
Estado físico	Gas licuado comprimido incoloro de olor dulce

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: - 13.4 °C	Densidad específica: 0.9106 g/L
Punto de congelación: - 153.8 °C	Densidad de vapor: 2.86 g/L
Presión de vapor a 20 °C: 343 kPa	Temperatura de autoignición: 472 °C
Presión de vapor a 40 °C: 5.94 atm	
Solubilidad en agua a 15 °C: 1100 mg/L	
Límites de explosividad, % en vol en aire: 4 - 33	Constante Ley de Henry: 0.022 atm*m ³ /mol
Coef. de reparto octanol agua (log k_{ow}): 0.06	Log K_{oc} : 0.39

IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA QUÍMICA PELIGROSA

N ^o . CAS	75-01-4
N ^o . ONU	1086
Clasificación	2.1 (Gas inflamable)
N ^o . Guía SETIQ	116 Gases inflamables (Inestables)

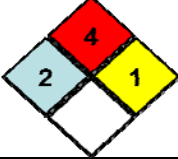
CLASIFICACIÓN DE LOS GRADOS DE RIESGO

Tipos de peligro	Peligro	Lucha contra incendios/ primeros auxilios
Incendio	Extremadamente inflamable, se encenderá fácilmente por calor, llamas o chispas. Los vapores pueden viajar a una fuente de incendio y regresar en llama.	No extinga un incendio de fuga de gas a menos que pueda ser detenida la fuga. Usar polvos químicos de CO ₂ , en incendios grandes usar rocío de agua o niebla.
Explosión	Formará mezclas explosivas con el aire. Pueden polimerizarse explosivamente cuando se calientan o se involucran en un incendio. Los contenedores pueden explotar cuando se calientan. Los cilindros con rupturas pueden proyectarse	Mover los contenedores del área de incendio si se puede hacer sin ningún riesgo.
Derrame		Eliminar todas las fuentes de ignición, todo el equipo usado durante el manejo del producto deberá estar conectado a tierra, detenga la fuga en caso de poder hacerlo sin riesgo, no ponga agua directamente al derrame o fuente de fuga, use rocío de agua para reducir los vapores

EXPOSICIÓN EVITAR TODO CONTACTO

LMPE-PPT (límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo): 5 ppm; 13 mg/m³LMPE-CT (límite máximo permisible de exposición de corto tiempo): 5 ppm; 13 mg/m³

ANEXO 1

Exposición	Síntomas	EPP	Primeros auxilios
Inhalación	Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, pérdida de conocimiento, asfixia. Tóxicos en altas concentraciones. La sustancia puede afectar al pulmón, hígado, vasos sanguíneos y tejido conectivo	Ventilación, extracción localizada, protección respiratoria	Mueva a la víctima donde respire aire limpio, contactar a servicios de emergencia, reposo, respiración artificial si la víctima no respira
Piel	Quemaduras, lesiones severas y quemaduras por congelación.	Guantes protectores aislantes del frío y traje de protección	Lavar la piel con agua abundante y no quitar la ropa
Ojos	Enrojecimiento, dolor	Gafas ajustadas de seguridad combinada con la protección respiratoria	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar lentes de contacto)
Ingestión	La exposición larga a esta sustancia provoca cáncer y puede originar lesión genética de carácter hereditario en los seres humanos.	No comer, fumar o beber durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	
Almacenamiento	Envasado y Etiquetado		EPP en caso de derrame
A prueba de incendio.			Equipo de aire autónomo de presión positiva (SCBA)
DATOS ADICIONALES			
<ol style="list-style-type: none"> Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición La alerta por olor es insuficiente NO utilizar cerca de llamas, superficies calientes. 			

TRICLOROETILENO



DATOS GENERALES DE LA HDS

Fecha de elaboración: 28.11.2007

Fecha de actualización: 12.04.2010

DATOS DE LA SUSTANCIA

Nombre químico	1,1,2 Tricloroetileno
Sinónimos	Tricloruro de etileno
Peso molecular	131.39
Familia química	Compuestos orgánicos halogenados
Estado físico	Líquido incoloro de olor parecido a cloroformo

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 87.2 °C	Densidad específica: 1.461 g/L
Punto de congelación: - 84.8 °C	Densidad de vapor: 5.37 g/L
Presión de vapor a 20 °C: 7.8 kPa	Densidad relativa de la mezcla vapor agua a 20°C: 1.3
Presión de vapor a 40 °C: 146.8 mmHg	Densidad específica:
Solubilidad en agua a 20 °C: 10 g/mL	Temperatura de autoignición: 410 °C
Límite de explosividad (% en vol. aire): 8 – 10.5	Constante Ley de Henry: 0.0196 atm*m ³ /mol
Coef. de reparto octanol agua (log k _{ow}): 2.37	Log K _{oc} : 2.025

IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA QUÍMICA PELIGROSA

N _o . CAS	79-01-6
N _o . ONU	1710
Clasificación	6.1 (Líquido venenoso por inhalación)
N _o . Guía SETIQ	160 (Solventes halogenados)

CLASIFICACIÓN DE LOS GRADOS DE RIESGO

Tipos de peligro	Peligro	Lucha contra incendios/ primeros auxilios
Incendio	La sustancia se descompone en contacto con bases fuertes produciendo dicloroacetileno que aumenta el riesgo de incendio. Se descompone lentamente por acción de la luz en presencia de humedad originándose cloruro de hidrógeno	Usar polvos químicos secos, CO ₂ o rocío de agua Mueva los contenedores del área de fuego si lo puede hacer sin ningún riesgo Hacer un dique de contención para el agua que controla el fuego, no desechar el material
Explosión	Reacciona violentamente con metales como Litio, Magnesio, Aluminio, Titanio, bario y Sodio	
Derrame		Absorber con arena, tierra u otros materiales absorbentes no combustibles

EXPOSICIÓN

LMPE-PPT (límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo): 50 ppm; 269 mg/m ³	IPVS (IDLH) Inmediatamente peligroso para la vida y la salud: 1 000 ppm
LMPE-CT (límite máximo permisible de exposición de corto tiempo): 100 ppm; 537 mg/ m ³	

ANEXO 1

Exposición	Síntomas	EPP	Primeros auxilios
Inhalación	Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, debilidad, pérdida de conocimiento. La sustancia puede afectar al hígado y riñones.	Ventilación, extracción localizada, protección respiratoria	Mueva a la víctima donde respire aire limpio, contactar a servicios de emergencia, reposo, respiración artificial si la víctima no respira
Piel	Piel seca, enrojecimiento, el contacto repetido puede causar dermatitis	Guantes protectores	Quitar ropa contaminada, lavar la piel con agua y jabón por lo menos por 20 min.
Ojos	Enrojecimiento, dolor	Gafas de protección	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar lentes de contacto)
Ingestión	Dolor abdominal	No comer, fumar o beber durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y reposo
Almacenamiento	Envasado y Etiquetado		EPP en caso de derrame
Separado de metales, bases fuertes y alimentos Mantener en un lugar seco y oscuro Ventilación a ras de suelo	Grupo de envase y embalaje III (menos peligroso) Contaminante marino	 	Equipo de aire autónomo de presión positiva (SCBA)
DATOS AMBIENTALES			
Esta sustancia es peligrosa al ambiente, debe prestarse especial atención a los organismos acuáticos. Las fugas resultantes del control del incendio o dilución con agua pueden causar contaminación			
DATOS ADICIONALES			
<ol style="list-style-type: none"> 4. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo 5. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición 6. La alerta por olor es insuficiente 7. NO utilizar cerca de llamas, superficies calientes. 			

TETRACLOROETILENO**DATOS GENERALES DE LA HDS**

Fecha de elaboración: 30.11.2007

Fecha de actualización: 13.04.2010

DATOS DE LA SUSTANCIA

Nombre químico	1,1,2,2 Tetracloroetileno
Sinónimos	Percloroetileno
Peso molecular	165.8
Familia química	Compuestos orgánicos halogenados
Estado físico	Líquido incoloro de olor dulce

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 121.2 °C	Densidad específica: 1.63 g/L
Punto de congelación: - 19.0 °C	Densidad de vapor: 6.78 g/L
Presión de vapor a 20 °C: 1.9 kPa	
Presión de vapor a 40 °C: 41.0 mmHg	
Solubilidad en agua a 15 °C: 1.5 g/mL	
Coef. de reparto octanol agua (log k_{ow}): 2.53	Constante Ley de Henry: 0.0592 atm*m ³ /mol
	Log K_{oc} : 2.42

IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA QUÍMICA PELIGROSA

N ^o . CAS	127-18-4
N ^o . ONU	1897
Clasificación	6.1 (Líquido venenoso por inhalación)
N ^o . Guía SETIQ	160 (Solventes halogenados)

CLASIFICACIÓN DE LOS GRADOS DE RIESGO

Tipos de peligro	Peligro	Lucha contra incendios/ primeros auxilios
Incendio	En contacto con superficies calientes o con llamas, esta sustancia se descompone formando humos tóxicos y corrosivos de cloruro de hidrógeno, fosgeno y cloro. Se descompone lentamente por acción de la luz en presencia de humedad originándose ácido tricloroacético y cloruro de hidrógeno.	Usar polvos químicos secos, CO ₂ o rocío de agua Mueva los contenedores del área de fuego si lo puede hacer sin ningún riesgo Hacer un dique de contención para el agua que controla el fuego, no desechar el material
Explosión	Reacciona violentamente con metales como Litio, Aluminio, Bario y Berilio.	
Derrame		Absorber con arena, tierra u otros materiales absorbentes no combustibles

EXPOSICIÓN

LMPE-PPT (límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo): 50 ppm; 339 mg/m ³	IPVS (IDLH) Inmediatamente peligroso para la vida y la salud: 150 ppm
LMPE-CT (límite máximo permisible de exposición de corto tiempo): 200 ppm; 1357 mg/m ³	

ANEXO 1

Exposición	Síntomas	EPP	Primeros auxilios
Inhalación	Euforia, vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, náuseas, debilidad, pérdida de conocimiento. La sustancia puede afectar al hígado y riñones.	Ventilación, extracción localizada, protección respiratoria	Mueva a la víctima donde respire aire limpio, contactar a servicios de emergencia, reposo, respiración artificial si la víctima no respira
Piel	Piel seca, enrojecimiento, quemaduras, ampollas	Guantes protectores y traje de protección	Quitar ropa contaminada, lavar la piel con agua y jabón por lo menos por 20 min.
Ojos	Enrojecimiento, dolor	Gafas de protección	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar lentes de contacto)
Ingestión	Dolor abdominal, la ingestión del mismo puede dar lugar a la aspiración por los pulmones y el consiguiente riesgo es neumonitis química	No comer, fumar o beber durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y reposo
Almacenamiento	Envasado y Etiquetado		EPP en caso de derrame
Separado de metales, bases fuertes y alimentos Mantener en un lugar seco y oscuro Ventilación a ras de suelo	Grupo de envase y embalaje III (menos peligroso) Contaminante marino	 	Equipo de aire autónomo de presión positiva (SCBA)
DATOS AMBIENTALES			
Esta sustancia es peligrosa al ambiente, debe prestarse especial atención a los organismos acuáticos. Las fugas resultantes del control del incendio o dilución con agua pueden causar contaminación			
DATOS ADICIONALES			
8. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo 9. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición 10. La alerta por olor es insuficiente 11. NO utilizar cerca de llamas, superficies calientes.			

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abriola, L. M., & Bradford, S. A. (4 de Agosto de 1998). *Experimental Investigations of the Entrapment and Persistence of Organic Liquid Contaminants in the Subsurface Environment*. Recuperado el 8 de Octubre de 2008, de Environmental Health Perspectives: <http://www.ehponline.org/realfiles/members/1998/Suppl-4/1083-1095abriola/abriola-full.html>

Álvarez-Manilla, A., Valadez C., J. P., Garnica A., P., & Martínez P., G. I. (2002). *IMT*. Recuperado el 25 de Agosto de 2008, de Instituto Mexicano del Transporte: <http://www.imt.mx/Espanol/Publicaciones/pubtec/pt195.pdf>

Artiola, J., & Ramírez, M. (2006). *Solventes Clorados Contaminantes en los Acuíferos de Arizona. Primera parte: Fuentes, propiedades, efectos a la salud y comportamiento en el medio ambiente*. Tucson: Universidad de Arizona, Programa de Investigación Básica del Superfund.

ASTM D 2487 - 00. (2000). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). Estados Unidos: ASTM International.

ASTM D 422 - 63. (1998). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Estados Unidos: ASTM International.

Baptista, L., & Benedito, C. (1997). Contaminación de agua y suelos. *II Curso internacional de aspectos geológicos de protección ambiental* (págs. 209-224). Sao Paulo: Instituto de Investigaciones Tecnológicas.

Barone, F., Rowe, R. K., & Quigley, R. (1992). A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in natural clayey soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 225-250.

Boulding, R., & Ginn, S. J. (2004). *Practical handbook of soil, vadose zone and groundwater contamination. Assessment, prevention and remediation*. (Segunda ed.). Estados Unidos: Lewis Publishers.

Co., B. G. (1963). *Patente n° 938,824*. U.K.

CONAGUA. (2007). *Estadísticas del Agua en México*. D.F.: COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.

Corapcioglu, Y. M., & Hossain, A. M. (1989). Biotransformation of trichloroethane (TCA) in groundwater. En I. A. Sciences, *Groundwater Contamination* (págs. 83-89). Gran Bretaña: IAHS Publication.

Curtis, G. P., & Roberts, P. V. (1985). *Technical Report: Sorption of halogenated organic solutes by aquifer materials comparisons between batch equilibrium measurements and field observations*. San Francisco: Department of Civil Engineering, Standford University.

CAPÍTULO 7

Diamadopoulos, E., Sakellariadis, D., & Koukouraki, E. (1998). The effect of humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons in soil. *Water Research* , 3325-3330.

Diario Oficial de la Federación. (10 de Marzo 2000). Norma Oficial Mexicana NOM 018 STPS 2000. D.F., México: Diario Oficial de la Federación.

Diario Oficial de la Federación. (17 de Octubre de 2000). Norma Oficial Mexicana NOM 021 SEMARNAT 2000. D.F., México: Diario Oficial de la Federación.

Diario Oficial de la Federación. (23 de Junio de 2006). Norma Oficial Mexicana NOM 052 SEMARNAT 2005. D.F., México: Diario Oficial de la Federación.

Ebie, K., & Hagishita, T. (1995). Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substance and trace organic compounds. *Water Supply Vol.13* , 65 - 70.

Egli, M., Mirabella, A., Kägi, B., Tomasone, R., & Colorio, G. (2000). Influence of steam sterilisation on soil chemical characteristics, trace metals and clay mineralogy. *GEODERMA* , 123-142.

Erto, A., Andreozzi, R., & Lancia, A. (2010). Factros affecting the adsorption of thricloroehylene onto activated carbons. *Applied Surface Science* .

Erto, A., Andreozzi, R., Di Natale, F., & Lancia, A. (10-13 de Mayo de 2009). *Experimental and isotherm-models analysis of TCE and PCE adsorption onto activated carbon*. Recuperado el 22 de Diciembre de 2009, de ICHEAP-9 The ninth International Conference on Chemical & Process Engineering: <http://www.aidic.it/icheap>

Fernández, D. (10 de Agosto de 2008). *Multiphase Flow and Transport*. Recuperado el 10 de Noviembre de 2008, de sitio Web Docencia: Grup d'Hidrologia Subterrània: <http://www.h2ogeo.upc.es/Docencia/Flujo%20y%20Transporte%20Multifase/>

Firor, R. (2000). Determination of trace levels of aromatic and chlorinated hydrocarbons in water using the G1888 headspace sampler. Agilent Technologies.

Fox, M. A., & Whitesell, J. K. (2000). *Química Orgánica* (Segunda Edición ed.). Austin, Texas, Estados Unidos: Pearson Educación.

Frederick, P. (2001). Case studies in enhanced reductive dechlorination. *International Containment & Remediation Technology Conference* (pág. s.p.). Orlando: Containment FSU.

Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.

García, N. G. (1996). *Evaluación de parámetros de adsorción de compuestos orgánicos halogenados (TCE y PCE) en diferentes tipos de suelo*. D.F.: Tesis de Maestría.

Georgi, A., Trommler, U., Reichl, A., & Kopinke, F.-D. (2007). Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. Part II: Hydrolysis reactions. *Chemosphere* , 1452-1460.

- Gerstl, Z. (1990). Estimation of organic chemical sorption by soils. *Journal of Contaminat Hydrology* , 357-375.
- Gmurman, V. E. (1974). *Teoría de las probabilidades y estadística matemática*. Moscú: MIR.
- Gobierno del D.F. (16 de Julio de 2008). *Portal Ciudadano del Gobierno del Distrito Federal*. Recuperado el 26 de Marzo de 2010, de Gaceta Oficial del Distrito Federal: www.df.gob.mx/wb/gdf/gaceta_oficial
- Greenkorn, R. R. (1983). *Flow phenomena in porous media. Fundamentals and application in petroleum, water and food production*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Guo, R., Liang, X., & Chen, J. (2004). Prediction of soil organic carbon partition coefficients by soil column liquid chromatography. *Journal of Chromatography* , 31-36 .
- Hood, E., Mayor, D., & Driedger, G. (2007). The effect of concentrated electron donors on the solubility of trichloroethene. *Ground water research & remediation* , 93-98.
- Huang, W., Peng, P., & Zhiqiang, Y. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied geochemistry* , 955-972.
- INEGI. (2006). *Cuentame INEGI*. Recuperado el 17 de 08 de 2009, de Economía: <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/Default.aspx?tema=E>
- Iturbe, A. M. (1997). *Transporte y dispersión de compuestos químicos orgánicos (Hidrocarburos Alifáticos Halogenados) a través del flujo en medio poroso*. D.F.: Tesis Doctoral.
- Iturbe, A. M., & Silva, M. A. (1992). *Agua Subterránea y Contaminación*. D.F.: Series del Instituto de Ingeniería.
- Iturbe, A. M., Castro, A., & Madrigal, I. (1998). *Técnicas de Rehabilitación de Suelos y Acuíferos*. D.F.: Publicaciones del Instituto de Ingeniería UNAM.
- Kamon, M., Endo, K., Kawabata, J., Inui, T., & Katsumi, T. (2004). Two-dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer. *Journal of Hazardous Materials* , 1-12.
- Kilduff, J. A., & Karanfil, T. (2002). Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry. *Water Research* , 1685-1698.
- Kilduff, J., & Wigton, A. (1999). Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size-Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model. *Environmental Science & Technology* , 250 - 256 VOL 33 No. 2.
- Kueper, B., Wealthall, G., Smith, J., Leharne, S., & Lerner, D. (2003). *An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface*. Almondsbury, England: Environment Agency Rio House.
- Lookman, R., & Paulus, D. (2007). Ground water transfer initiates complete reductive dechlorination in a PCE-contaminated aquifer. *Ground water Monitoring and remediation* , 65-74.

CAPÍTULO 7

López, P. (1997). *Evaluación de tricloroetileno (TCE) y percloroetileno (PCE) por influencia del Gran Canal de desgüe y del Río de los Remedios*. México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., & Parker, J. (1999). *Brock Biología de los microorganismos* (Octava edición ed.). Madrid, España: Prentice Hall.

Martínez, T., Ramírez, M. E., & Navarrete, A. (2002). *Remoción de 1,2 dicloroetano en un reactor biológico aerobio de lecho fluidizado*. Jiutepec, Morelos: UNAM - IMTA.

McKelvie, J. R., & Hirschorn, S. K. (2007). Evaluation of TCE and MTBE in situ biodegradation: Integrating stable isotope, metabolic intermediate and microbial lines of evidence. *Ground Water Monitoring & Remediation* , 63-73.

Miyamoto, K., & Urano, K. (1996). Reaction rates and intermediates of chlorinated organic compounds in water and soil. *Chemosphere* , 2399-2408.

Montgomery, D. C. (2001). *Design analysis for experiments*. S. Wiley.

Ortega, T. (1981). *Química de suelos*. D.F.: Universidad Autónoma de Chapingo.

Pelekani, C., & Snoeyink, V. L. (1999). Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. *Water & Research Vol. 33 No. 5* , 1209 - 1219.

PEMEX. (2007). *Anuario Estadístico 2007*. D.F.: Petróleos Mexicanos.

Porta, C., López-Acevedo, J., & Roquero, C. (1994). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.

RAIS. (2009). *The Risk Assessment Information System*. Recuperado el 28 de Mayo de 2009, de Toxicity Profiles: <http://rais.ornl.gov/>

Razzaque, M., & Grathwohl, P. (2008). Predicting organic carbon-water partitioning of hydrophobic organic chemicals in soil and sediments based on water solubility. *Water Research* , 3775-3780.

Rectanus, H., Widdowson, M., Chapelle, F., Novak, T., & Kelley, C. (2007). Investigation of reductive dechlorination supported by natural organic carbon. *Groundwater monitoring & Remediation* , 53-62.

RSP PCE. (1994). *Intermedia Transfer Factors for Contaminants Found at Hazardous Waste Sites. TETRACHLOROETHYLENE*. California: Risk Science Program, Department of Environmental Toxicology, University of California.

RSP TCE. (1994). *Intermedia Transfer Factors for Contaminants found at Hazardous Waste Sites. THICHLOROETHYLENE*. California: Risk Science Program, Department of Environmental Toxicology, University of California.

Ruffino, B., & Zanetti, M. (2009). Adsorption Study of Several Hydrophobic Organic Contaminants on an Aquifer Material. *American Journal of Environmental Sciences* , 507-515 VOL. 5 No 4 .

- Schwarzenbach, R., & Westall, J. (1985). Sorption of hydrophobic organic compounds in groundwater systems. 39-55.
- Schwille, F. (1988). *Dense Chlorinated Solvents in porous and fractured media, model experiments*. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.
- Secretaría de Economía. (Enero de 2010). *Sistema de Información Arancelaria Vía Internet (SIAVI)*. Recuperado el 28 de Abril de 2010, de Secretaría de Economía: <http://www.economia-snci.gob.mx:8080/siaviWeb/siaviMain.jsp>
- SEMARNAT. (2004). *Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Recuperado el 01 de Septiembre de 2008, de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes: <http://app1.semarnat.gob.mx/retc/principal3.html>
- Shackelford, C., & Redmond, P. (1995). Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. *Journal of Geotechnical engineering* , 17-32 Vol.121 No.1.
- Silva, J., & Bruant, R. (2002). Equilibrium partitioning of chlorinated solvents in the vadose zone: Low flow geomechanics. *Environmental Science & Technology* , 1613-1619 Vol.36.
- Silva, R. O. (2007). *Transporte no pasivo de compuestos orgánicos volátiles en la zona no saturada*. Vigili, España: Tesis Doctoral.
- Skubal, K. L., Barcelona, M. J., & Adriaens, P. (2001). An assessment of natural biotransformation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents at an aquifer plume transect. *Journal of Contaminant Hydrology* , 151-169.
- SMA D.F. (2007). *Secretaría de Medio Ambiente del Distrito Federal*. Recuperado el 01 de Septiembre de 2008, de Inventario Tóxicos 2006: http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventariotoxicos2006/002t2_zmvm.pdf
- Szeleweski, M. J., & Quimby, B. D. (2000). Ambient headspace GC and GC-MSD analysis of non-polar volatiles in water. Agilent Technologies.
- Teckrony, M. C., & Ahlert, R. C. (2001). Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapors onto soil in the presence of water. *Journal of Hazardous Materials* , 135-146.
- Thompson, M. A. (2006). *Planaria Software LLC*. Recuperado el 12 de Noviembre de 2008, de ArgusLab 4.0.1: <http://www.arguslab.com>
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Pfeifer, B., Hedinger, M., & Ertl, S. (2008). Growth kinetics and stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. *Water research* , 2431-2438.
- Trevors, J. (1996). Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of Microbiological Methods* , 53-59.
- U.S. Department of Health and Human Services. (1997). *Toxicological profile for Tetrachloroethylene*. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

U.S. Department of Health and Human Services. (1997). *Toxicological profile for Trichloroethylene*. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

U.S. Department of Health and Human Services. (1996). *Toxicological profile for Vinyl Chloride*. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

U.S. Environmental Protection Agency. (24 de Septiembre de 2008). *Green Facts Glossary*. Recuperado el 29 de Septiembre de 2008, de Standard US EPA Cancer Classification: <http://www.greenfacts.org/glossary/def/epa-cancer-classification.htm>

U.S. Environmental Protection Agency. (1999). *Understanding variation in partition coefficient, Kd, values Vol. I*. Washington: EPA 402-R-99004A.

University of Arizona. (2008). *Superfund Basic Research Program*. Recuperado el 29 de 09 de 2008, de Biodegradación de Disolventes Clorados: <http://superfund.pharmacy.arizona.edu/outreach/CIsolvs.pdf>

Urano, K. (1985). Adsorption of principal chlorinated organic compounds on soil. *Chemosphere* , 293-299.

Vilaplana, M., Marco-Urrea, E., Gabarrel, X., Sarrà, M., & Caminal, G. (2008). Required equilibrium studies for designing a three-phase bioreactor to degrade trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) by *Trametes versicolor*. *Chemical Engineering Journal* , 144 (21-27).

Vogel, T., Criddle, C., & Mc Carty, P. (1987). Transformations of halogenated aliphatic compounds: oxidation, reduction, substitution and dehydrohalogenation reactions occur abiotically or in microbial and mammalian systems. *Environmental Science & Technology* , 722 - 736.

Vulliamy, C. (Junio de 2003). *DNAPLs in Groundwater*. Recuperado el 6 de Octubre de 2008, de University of Sheffield: <http://www.dnapl.group.shef.ac.uk/starter.htm>

Wood, A. L., Bouchard, D. C., Brusseau, M. L., & Rao, S. C. (1990). Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. *Chemosphere* , 575-587.

Yaron, B., Calvet, R., & Prost, R. (1996). *Soil pollution, Processes and dynamics*. Alemania: Springer.

Yong, R. N., & Mulligan, C. N. (2004). *Natural Attenuation of Contaminants in Soil*. Washington: Lewis Publishers.