

# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE DURANGO



**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROTOCOLO DE TESIS**

**“TRATAMIENTO DE SUELO CONTAMINADO CON HTP's EN UN  
SISTEMA DE ELECTROBIORREMEDIACIÓN CON  
RECIRCULACIÓN”**

**ALUMNO:**

**I.Q. JOEL UNZUETA MEDINA 02040801**

**DIRECTOR:**

**DRA. MA. ADRIANA MARTÍNEZ PRADO**

**ASESORES:**

**DR. JOAQUÍN PINTO ESPINOZA**

**DR. CARLOS FRANCISCO CRUZ FIERRO**

**JUNIO 2008**

## ÍNDICE DE CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN   | 1  |
| 2. JUSTIFICACIÓN  | 2  |
| 3. OBJETIVOS  | 3  |
| 3.1. OBJETIVO GENERAL                                       | 3  |
| 3.2. OBJETIVOS PARTICULARES                                 | 3  |
| 4. HIPÓTESIS.   | 3  |
| 5. MARCO TEÓRICO  | 4  |
| 5.1. LOS HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO<br>(TPH's)       | 4  |
| 5.2. HIDROCARBUROS EN EL SUELO                              | 4  |
| 5.3. REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS                     | 5  |
| 5.4. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN                                | 7  |
| 5.5. INDUSTRIA MINERA                                       | 8  |
| 5.6. CARACTERIZACIÓN DEL CONTAMINANTE                       | 8  |
| 5.7. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO                              | 11 |
| 5.8. ELECTORREMEDIACIÓN                                     | 13 |
| 5.9. BIORREMEDIACIÓN  | 14 |
| 6. MATERIALES Y MÉTODOS                                     | 14 |
| 6.1. CELDA DE ELECTROBIORREMEDIACIÓN                        | 14 |
| 6.2. DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS                             | 17 |
| 6.3. SUELO CONTAMINADO                                      | 18 |
| 6.4. MEDIO MINERAL  | 19 |
| 6.5. DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS Y OBTENCIÓN<br>DE DATOS | 19 |
| 7. CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES                                | 22 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA   | 23 |

## 1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías para la remediación de suelos implican cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que tienen como objetivo alterar la composición de un contaminante presente en el suelo a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (Volke *et al.*, 2002).

Para este proyecto se evaluarán las técnicas de electro y biorremediación en un suelo contaminado con hidrocarburos totales del petróleo (HTP's) procedente de la zona minera de la localidad de Tayoltita del municipio de San Dimas, Durango.

Existen distintas técnicas para llevar a cabo la remediación de un suelo contaminado como lo son las biológicas, las fisicoquímicas y las térmicas (Volke *et al.*, 2002), para este trabajo se empleará una fisicoquímica, la electrorremediación y una biológica, la biorremediación.

La electrorremediación es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones). Implica la aplicación de una corriente directa de baja intensidad entre un electrodo positivo y uno negativo (Pellini, 2006).

La biorremediación se define como biorremediación al uso de organismos vivos, componentes celulares y enzimas libres, con el fin de realizar un proceso de aceleración de la tasa de degradación natural de compuestos orgánicos o de agentes contaminantes (Gómez Contreras, 2007).

En este proyecto se construirá una unidad experimental para un tratamiento a nivel semi-piloto del suelo contaminado, donde se aplicarán las técnicas de remediación previamente descritas. Los resultados que arrojará esta investigación permitirá la evaluación de la forma más conveniente de dar tratamiento al suelo contaminado con HTP's a una escala real.

## 2. JUSTIFICACIÓN

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

Este tipo de contaminación en el suelo se debe principalmente por derrames accidentales o intencionados de petróleo crudo, gasolinas, aceites, lubricantes, etc. En Durango las actividades de las zonas mineras provocan el derrame de combustibles y aceites lubricantes de forma accidental en las labores de mantenimiento o por deterioro de las maquinarias y vehículos propios de esta industria.

La empresa minera GOLDCORP inc. (antes LUISMIN S.A. de C.V.) localizada en Tayoltita municipio de San Dimas en el estado de Durango posee alrededor de 800 toneladas de suelo contaminado con hidrocarburos. Debido a esta situación la empresa decidió someterse al programa "Empresa Limpia" y de esta manera remediar el suelo de acuerdo a la norma NOM-138-SEMARNAT-2003 (referida a límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelo). GOLDCORP inc. estableció un convenio con entre investigadores de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Durango a fin de encontrar mediante un extenso trabajo de investigación científica una solución viable a esta problemática.

Este proyecto representa la segunda etapa en el trabajo de investigación para remediar el suelo contaminado con hidrocarburos totales del petróleo, en el cual de acuerdo a los resultados de trabajos previos utilizará las técnicas de electro y biorremediación, se llevará a cabo a una escala semi-piloto con el propósito de dar tratamiento a una mayor cantidad de suelo y utilizará un sistema de recirculación para reducir significativamente la cantidad de agua a utilizar. Toda la investigación se llevará a cabo de manera *ex-situ*, de tal manera que una vez establecida una metodología y con el conocimiento de las

condiciones en que deben ser aplicadas las técnicas de remediación, el tratamiento podrá ser aplicado *in-situ* en la zona del problema real.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Remediar un suelo contaminado con hidrocarburos totales del petróleo (HTP's) en un proceso semi-piloto con recirculación combinando las técnicas de electro y biorremediación.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Diseñar y construir la unidad experimental.
- Realizar pruebas experimentales de electro y biorremediación.
- Evaluar la degradación de HTP's presentes en el sistema (suelo y efluente).
- Evaluar el efecto del gradiente eléctrico en la reproducción de los microorganismos.
- Evaluar estadísticamente los resultados experimentales.

### **4. HIPÓTESIS**

La combinación de las técnicas de Electrorremediación y Biorremediación representa una alternativa eficaz para llevar a cabo la degradación de hidrocarburos totales del petróleo de forma integral, tanto en fase sólida como acuosa.

## **5. MARCO TEÓRICO**

### **5.1. LOS HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (TPH)**

El término hidrocarburos totales de petróleo (TPH, por sus siglas en inglés) se usa para describir una gran familia de varios cientos de compuestos químicos originados de petróleo crudo. El petróleo crudo es usado para manufacturar productos de petróleo, los que pueden contaminar el ambiente. Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos de petróleo, no es práctico medir cada uno en forma separada. Sin embargo, es útil medir la cantidad total de TPH en un sitio.

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

Algunas sustancias químicas que pueden encontrarse en los TPH incluyen hexano, combustibles de aviones de reacción, aceites minerales, benceno, tolueno, xilenos, naftalina, y fluoreno, como también otros productos de petróleo y componentes de gasolina. Sin embargo, es probable que muestras de TPH contengan solamente algunas, o una mezcla de estas sustancias químicas (Ortiz *et al.*, 2006).

### **5.2. HIDROCARBUROS EN EL SUELO**

El comportamiento de los contaminantes orgánicos está en función de sus características físicas y químicas (densidad, solubilidad, polaridad, entre otras), además de las características del medio como son la unidad de suelo, permeabilidad, estructura, tamaño de las partículas, contenido de humedad y de materia orgánica, así como la profundidad del manto freático. Factores climatológicos como la temperatura y la precipitación pluvial también tienen una

gran influencia. Todas las variables en su conjunto definen el tamaño y la distribución tridimensional del frente de contaminación en una zona específica (Ortiz *et al.*, 2006)..

Las propiedades físicas del suelo más afectadas por derrames de hidrocarburos son:

- a. La estructura del suelo debido a la ruptura de los agregados.
- b. Aumento de la retención del agua en la capa superficial.
- c. El potencial hídrico.

Las propiedades químicas del suelo más afectadas por un derrame de hidrocarburos son:

- a. Aumento del carbono orgánico ya que el 75 % del carbono del petróleo crudo es oxidable.
- b. Disminución del pH debido a la acumulación del carbono orgánico y generación de ácidos orgánicos.
- c. Aumento del manganeso y hierro intercambiable.
- d. Aumento del fósforo disponible.

### **5.3. REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS**

Cada sitio a tratar presenta un reto único. No obstante, cada sitio puede analizarse en términos de un juego limitado de características fundamentales y de una solución que sea efectiva en cuanto a los costos de dichas características. Las opciones de remediación para sitios contaminados, dependen de cuatro consideraciones generales (Volke *et al.* 2002):

- ❖ El tipo de contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado y la manera en la que el contaminante debe tratarse. Además, dichas propiedades determinan cómo puede ser el movimiento del contaminante y si éste es o no

persistente en el ambiente. La estructura química de un contaminante determina su toxicidad y por consiguiente permite fijar ciertos criterios para establecer los límites de limpieza.

- ❖ La localización y las características del sitio, así como el uso de suelo (industrial, residencial o agrícola), fundamentalmente afectan la meta de la limpieza y los métodos que pueden emplearse para alcanzarla.
- ❖ Las características naturales de los suelos, sedimentos y cuerpos de agua, a menudo determinan las particularidades de los sistemas de tratamiento. Para suelos o lodos, el manejo del material a tratar (conversión del contaminante a una forma en la que pueda tratarse y/o transportarse desde la fuente de la contaminación hasta el lugar de tratamiento), es el paso crítico en la mayoría de los procesos de tratamiento. Los pretratamientos para modificar las características naturales de un suelo contaminado pueden ser componentes muy caros en un proceso de remediación.
- ❖ Las capacidades de las tecnologías de remediación pueden variar ampliamente en función de las condiciones específicas del sitio. Las tecnologías de remediación pueden actuar conteniendo la contaminación, separando el contaminante del suelo o destruyendo el contaminante. El uso de una tecnología en particular depende, además de los factores mencionados, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada o proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo.

En la legislación mexicana (PROY-NOM-138-Semarnat-2003) el término remediación de suelos se entiende como el conjunto de acciones necesarias para recuperar y reestablecer sus condiciones, con el propósito de que éste pueda ser destinado a alguna de las actividades previstas en el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable para la



zona respectiva. En la citada norma, el término remediación se utiliza como sinónimo de restauración, reversión, saneamiento, limpieza, rehabilitación y regeneración (INE, 2005).

#### 5.4. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN

Las tecnologías de remediación pueden agruparse de diferentes maneras, en base a los siguientes principios: (I) lugar en que se realiza el proceso de remediación, (II) estrategia de remediación, y (III) tipo de tratamiento (Pellini, 2006):

(I) - De acuerdo al lugar donde se realiza el tratamiento de remediación:

- ❖ ***In situ***: el tratamiento se realiza en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- ❖ ***Ex situ***: en este caso se requiere realizar una excavación, dragado ó cualquier otro proceso, para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento, que puede realizarse en el mismo sitio (*on site*) o fuera de él (*off site*).

(II) - Estrategia de remediación: pueden usarse separadas o combinadas:

- ❖ ***Destrucción ó modificación de los contaminantes***: Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.
- ❖ ***Extracción ó separación***: Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, en base a sus propiedades físicas ó químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica, etc.).
- ❖ ***Aislamiento ó inmovilización***: en este caso se trata de estabilizar o solidificar los contaminantes por métodos físicos o químicos.

(III) - Por otra parte, el principio de remediación ó funcionamiento determina tres tipos distintos de tratamientos:

- ❖ ***Tratamientos térmicos***: Por medio de la acción del calor se logra la volatilización (separación), quema, descomposición ó fusión (inmovilización) de los contaminantes en un suelo.

- ❖ **Tratamientos fisicoquímicos:** en base a las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes ó del medio contaminado, se separa ó destruye, el contaminante.
- ❖ **Tratamientos biológicos (Biorremediación):** Esta metodología utiliza el metabolismo de organismos vivos (plantas, hongos, bacterias) para degradar ó transformar los contaminantes a productos metabólicos inocuos ó de menor toxicidad.

## 5.5. INDUSTRIA MINERA

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas, la industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de plata, oro, cobre, zinc y plomo.

Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado por décadas una gran cantidad de contaminación de diferentes tipos provocando la existencia sitios contaminados a lo largo de todo el país. La producción minera en México, se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco.

## 5.6. CARACTERIZACIÓN DEL CONTAMINANTE

Antes de seleccionar una tecnología de remediación, es esencial contar con información acerca del tipo de contaminante (orgánico o inorgánico), su concentración y toxicidad, su distribución a través del sitio y el medio en el que se encuentra (agua o partículas de suelo), entre otras.

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

A continuación se describen algunas de las características fisicoquímicas importantes a determinar en un contaminante (Volke *et al.*, 2002):

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

solución, por lo tanto la biodegradabilidad de un compuesto depende de su solubilidad.

- ❖ **Coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{OW}$ ).** El  $K_{OW}$  indica la hidrofobicidad de una molécula y es un parámetro clave para determinar el destino de ésta en un medio. Es la relación entre la concentración de un compuesto en una fase de octanol y una fase acuosa, en un sistema octanol/agua. En otras palabras, el  $K_{OW}$  es una medida de la tendencia de un compuesto para separarse entre una fase orgánica y una acuosa. Los compuestos con valores bajos de  $K_{OW}$  (<10) se consideran relativamente hidrofílicos, mientras que los que tienen un  $K_{OW}$  alto (>104) son considerados hidrofóbicos y tienden a acumularse en superficies orgánicas como suelos con alto contenido de materia orgánica y especies acuáticas. *Polaridad y carga iónica.* Los compuestos no polares tienden a ser hidrofóbicos y se concentran preferencialmente en la materia orgánica del suelo. Los compuestos no polares generalmente tienen menor movilidad en el suelo que los compuestos polares. La carga iónica determina la capacidad de un compuesto para su adsorción en un sólido.
- ❖ **Difusión.** La velocidad de movimiento de un contaminante a través del suelo, es proporcional a su concentración y a su coeficiente de difusión. La difusión de un contaminante hacia dentro y fuera de los poros del suelo controla su degradación. Es uno de los procesos abióticos que compete más efectivamente con los microorganismos por el sustrato.
- ❖ **Sorción.** Los mecanismos de sorción incluyen la adsorción, que es la atracción de un compuesto hacia una superficie sólida, y la absorción, que es la penetración de un contaminante en un sólido. La sorción de un químico tiene un gran impacto en su degradación y depende de las propiedades del contaminante y del suelo. La adsorción afecta la volatilización y difusión del contaminante (y por consiguiente su transporte y destino), así como su disponibilidad para microorganismos.
- ❖ **Volatilización.** Es el proceso en el que un químico se mueve de una fase líquida o sólida a la gaseosa. La velocidad de volatilización de un compuesto en el suelo, es una función de su concentración, su presión

de vapor y su solubilidad. Depende del tipo de compuesto, contenido de humedad, temperatura y porosidad del suelo, contenido de materia orgánica y de arcillas.

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

## 5.7. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

El suelo constituye un recurso natural que desempeña diversas funciones en la superficie de la Tierra, proporcionando un soporte mecánico así como nutrientes para el crecimiento de plantas y micro-organismos. La matriz del suelo está formada por cinco componentes principales: minerales, aire, agua, materia orgánica y organismos vivos. Los materiales minerales son los principales componentes estructurales y constituyen más del 50% del volumen total del suelo. El aire y el agua juntos ocupan el volumen de los espacios, y usualmente conforman de 25% a 50% del volumen total. La proporción relativa de aire/ agua fluctúa considerablemente con el contenido de humedad del suelo. El material orgánico ocupa entre 3% y 6% del volumen promedio, mientras que los organismos vivos constituyen menos del 1%.

Todos estos factores definen el tipo de suelo, que junto con las condiciones particulares de un sitio frecuentemente pueden limitar la selección de un proceso de tratamiento en particular. Por otra parte, la posibilidad de usar una tecnología de tratamiento, puede eliminarse con base en la clasificación del suelo u otras características propias de éste. A continuación se describen

algunos de los datos del suelo, que pueden obtenerse con relativa facilidad y que controlan la eficiencia de una tecnología de remediación (Volke *et al.*, 2002):

- ❖ **Tamaño de partícula.** Los suelos se clasifican en función de su tamaño de partícula, siendo sus tres principales componentes las arcillas (< 0.002 mm), los sedimentos (0.002 - 0.05 mm) y las arenas (0.05 - 2.0 mm). Es importante considerar esta propiedad, ya que la relación área/volumen de los diferentes tipos de partícula, tienen un impacto directo sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, y por consiguiente en las tecnologías de remediación. En general, los materiales no consolidados (arenas y gravas finas) son más fáciles de tratar.
- ❖ **Heterogeneidad.** Un suelo demasiado heterogéneo puede impedir el uso de tecnologías *in situ* que dependan del flujo de un fluido. Pueden crearse canales indeseables de fluidos en las capas arenosas y arcillosas, dando como resultado tratamientos inconsistentes.
- ❖ **Densidad aparente.** Es el peso del suelo por unidad de volumen, incluyendo agua y espacios. Es importante considerar que el suelo está compuesto por sólidos y espacios llenos de agua y/o aire, y que su densidad dependerá de su humedad. Es útil para realizar cálculos para el transporte del material.
- ❖ **Permeabilidad.** Se refiere a la facilidad o dificultad con la que un líquido puede fluir a través de un medio permeable. La permeabilidad de un suelo es uno de los factores que controla la efectividad de tecnologías *in situ*. En general, una baja permeabilidad en el suelo disminuye la efectividad de la mayoría de las tecnologías de remediación.
- ❖ **pH.** El pH determina el grado de adsorción de iones por las partículas del suelo, afectando así su solubilidad, movilidad, disponibilidad y formas iónicas de un contaminante y otros constituyentes del suelo. La solubilidad de muchos contaminantes inorgánicos cambia en función del pH y normalmente su movilidad disminuye con altos valores de pH.
- ❖ **Humedad.** La humedad del sitio a tratar es un factor importante para la elección de una tecnología en particular. Una alta humedad puede

impedir el movimiento de aire a través del suelo, lo que afecta los procesos de biorremediación, así como provocar problemas durante la excavación y transporte, además de aumentar costos durante el uso de métodos de remediación térmicos.

- ❖ **Materia orgánica.** La fracción orgánica de los suelos está constituida por desechos vegetales y animales, que generalmente se le conoce como humus. Un suelo con alto contenido húmico, disminuye la movilidad de los compuestos orgánicos y así la eficiencia de ciertas tecnologías (extracción de vapores, lavado de suelo).

## 5.8. ELECTORREMEDIACIÓN

En la electrorremediación los contaminantes son removidos del suelo por la acción de un potencial eléctrico aplicado a través de electrodos incrustados en el medio contaminado. El proceso de electroremediación esta gobernado por una parte por las reacciones en los electrodos que son inherentes al proceso. La reacción principal es la electrolisis del agua (García *et al.*, 2006). Las reacciones de electrólisis que ocurren en los electrodos pueden producir grandes cambios de pH en el fluido. Estas reacciones generalmente generan iones de hidrogeno e hidróxido en el ánodo y en el cátodo respectivamente. Por lo tanto el pH es ácido en ánodo y alcalino cerca del cátodo lo cual puede resultar conveniente de acuerdo a las características del contaminante que se desee remover (Turer *et al.*, 2005).

Los tres principales mecanismos de transporte de contaminantes a través del suelo hacia los electrodos son la electromigración, la electroósmosis y la electroforesis. La aplicación de un gradiente de potencial, da como resultado el transporte de iones (electromigración), el transporte del agua de solvatación de dichos cationes (electroósmosis) y en menor proporción el arrastre mecánico de coloides y microorganismos como bacterias (electroforesis).

La electromigración es el mecanismo principal durante la electrorremediación. La dirección y velocidad de movimiento de una especie

iónica depende de su carga (magnitud y polaridad) y de la magnitud de la electroósmosis inducida por la velocidad del flujo. Las especies orgánicas o inorgánicas no cargadas también pueden movilizarse debido al fenómeno electro-osmótico causado por el flujo del electrolito (Soto Alvarez, 2007).

## **5.9. BIORREMEDIACIÓN**

La descomposición microbiana del petróleo y de sus derivados es de considerable importancia económica y ambiental. El petróleo es una rica fuente de materia orgánica y los hidrocarburos que contienen son rápidamente atacables por diferentes microorganismos en condiciones aeróbicas. No resulta extraño, por tanto, que en contacto con el aire y la humedad sea atacado por los microorganismos. El termino biorremediación aquí hace referencia a la eliminación de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP's) mediante el uso de microorganismos. La importancia de la biorremediación para eliminar los vertidos de hidrocarburos ha sido ampliamente demostrada en los últimos años en varios casos en que se produjeron vertidos considerables en distintas zonas.

La bioquímica de la degradación de petróleo nos habla de la importante función que desempeñan las enzimas oxigenasa en la introducción de átomos de oxígeno en el hidrocarburo, lo que permite que haya posteriores procesos bioquímicos (Madigan, 2003).

## **6. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **6.1. CELDA DE ELECTROBIORREMEDIACIÓN**

La celda de electrobiorremediación (Figuras 1, 2 y 3) está fabricada de policarbonato sólido y consta de nueve compartimientos internos, de los cuales tres están destinados para contener el suelo a tratar y los seis restantes el líquido (solución medio mineral para el caso en el que se lleva a cabo



biorremediación y agua corriente para cuando no es así). La celda tiene tres secciones (1,2,3) que son idénticas (Figura 1), las cuales constan de dos divisiones internas (Figura 4) que tienen orificios en un arreglo triangular con diferentes tamaños para contrarrestar la caída de presión del efluente que atraviesa el suelo, las paredes de los espacios destinados para contener el suelo están revestidas de malla plástica para evitar que el suelo se disemine por toda la celda. Cada uno de las tres secciones idénticas están divididas una de otra por paredes de diferentes alturas (Figura 2) a fin de propiciar una flujo escalonado del líquido a través de la celda y así cada sección utiliza el efluente de la sección anterior. Considerando que se utiliza un suelo con una densidad 1.8 Kg/L ó mayor y manteniendo el suelo dentro de la celda a una altura máxima de 14 cm para asegurarnos de que este perfectamente inundado de líquido, el volumen de suelo que puede contener la celda es de 27 Kg aproximadamente.

Los electrodos (positivo y negativo) que se utilizan en la celda son placas de acero inoxidable perforadas que miden 14 cm de alto por 34 cm. La celda utiliza seis electrodos, tres positivos y tres negativos lo cuales están conectados en paralelo a una fuente de corriente directa con un voltaje de 12 volts. La disposición dentro de la celda es cátodo-suelo-ánodo-/cátodo-suelo-ánodo-/cátodo-suelo-ánodo (Figura 1), con lo cual se tienen tres secciones de tratamiento entre los electrodos que se utilizan para generar el campo eléctrico necesario para separar los hidrocarburos presentes en el suelo, los cuales una vez en la fase líquida migran hacia el compartimiento ánodo.

En el extremo de salida del efluente de la última sección, el líquido es recolectado en un recipiente externo, de donde es extraído por una bomba peristáltica calibrada a 17 ml/min que lo regresa al compartimiento del cátodo de la sección 1 propiciando la recirculación del efluente a través de la celda. Durante el tiempo de tratamiento es necesario llevar un control del nivel de líquido en la celda para mantenerlo constante agregando solución fresca.

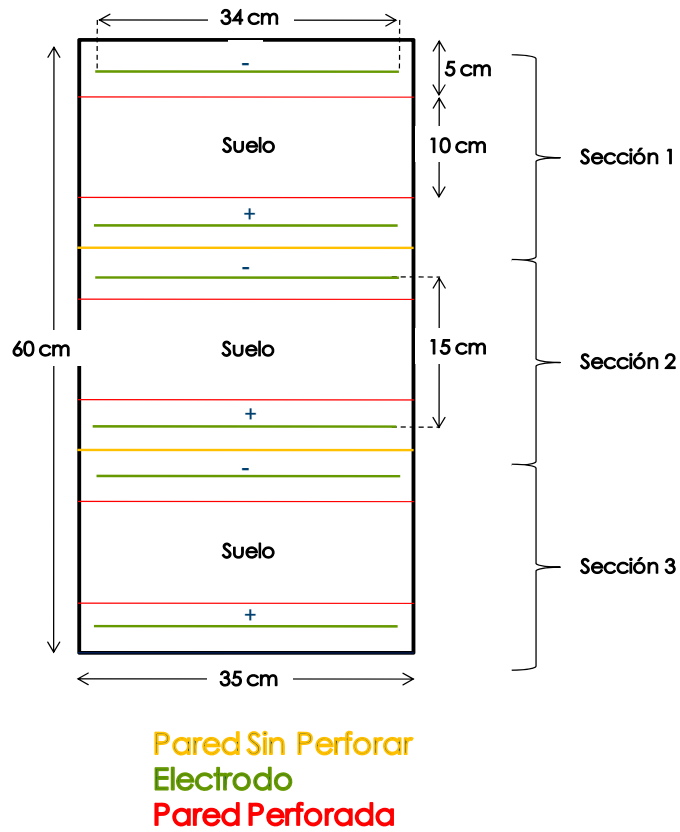


Figura 1. Celda de Electrobiorremediación. Vista Superior

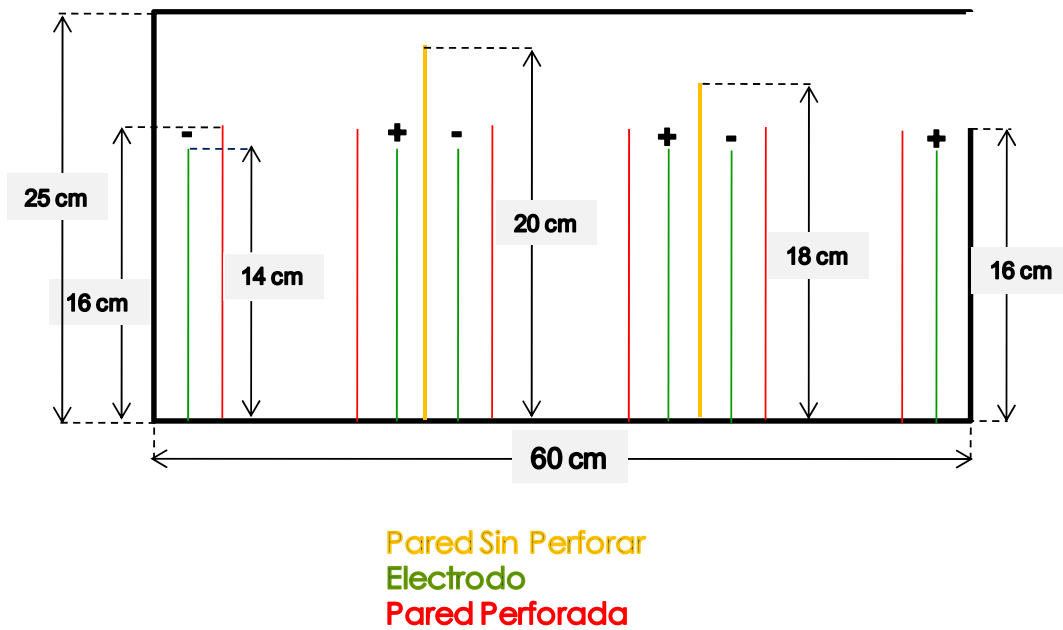


Figura 2. Celda de Electrobiorremediación. Vista Frontal

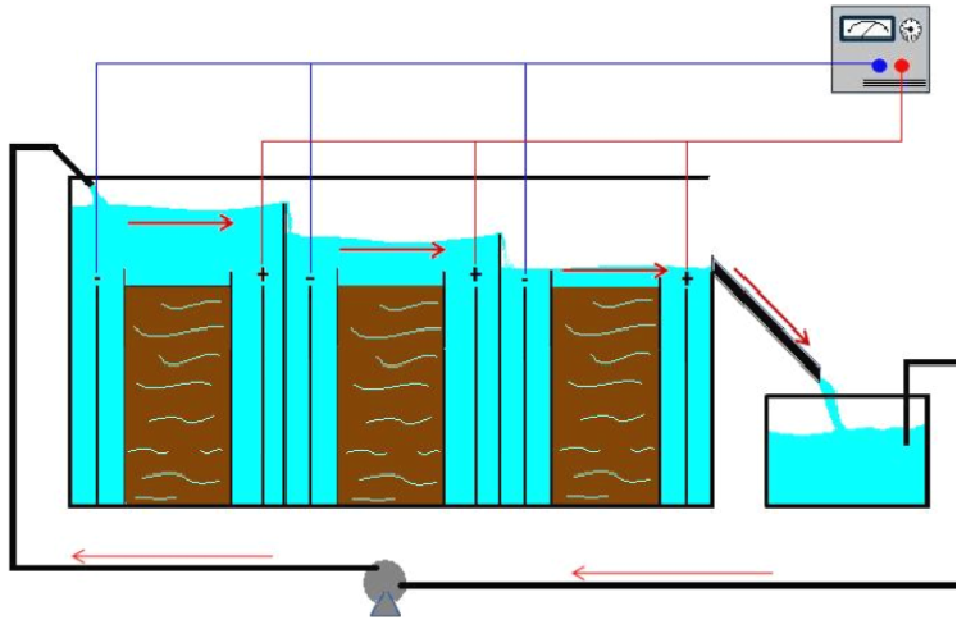


Figura 3. Celda de Electrobiorremediación. Esquema de funcionamiento

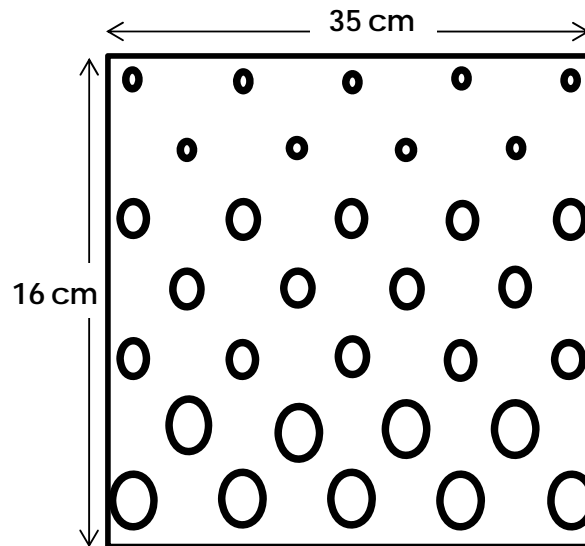


Figura 4. Divisiones internas de cada sección de la celda de Electrobiorremediación.

## 6.2. DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS

Es necesario plantear varios experimentos que empleen distintas técnicas de remediación de suelos para así determinar cual es la más efectiva y demostrar la sinergia al combinarlas. Se realizarán 4 distintos experimentos, por triplicado, los cuales se detallan a continuación:

- 1. Lixiviación (LIX):** este tratamiento consiste en colocar suelo contaminado (27 Kg) en la celda, inundarlo con agua de la llave e iniciar el flujo (17ml/min) a fin de evaluar la posible desorción del contaminante del suelo por acción del agua.
- 2. Electrorremediación (ER):** este tratamiento consiste en colocar suelo contaminado (27 Kg) en la celda, inundarlo con agua de la llave, colocar los electrodos de acero inoxidable para hacer circular la corriente eléctrica (12 V CD) e iniciar un flujo continuo (17ml/min).
- 3. Biorremediación estimulada (BRE):** este tratamiento consiste en colocar suelo contaminado (27 Kg) en la celda, inundarlo con solución de medio mineral (SMM), fuente de micro y macronutrientes, para estimular el crecimiento de los microorganismos nativos del suelo e iniciar el flujo continuo (17ml/min).
- 4. Electrobioremediación estimulada (EBRE):** este tratamiento consiste en colocar suelo contaminado (27 Kg) en la celda, inundarlo con solución de medio mineral (SMM) para estimular el crecimiento de los microorganismos nativos del suelo, colocar los electrodos de acero inoxidable para hacer circular la corriente eléctrica (12 V CD) e iniciar el flujo continuo (17ml/min) de la SMM.

## 6.3. SUELO CONTAMINADO

El suelo contaminado con hidrocarburos a tratar es procedente de la empresa minera GOLDCORP Inc., (antes LUISMIN, S.A. de C.V.) perteneciente a, en la localidad de Tayoltita en el municipio de San Dimas Durango.

#### 6.4. MEDIO MINERAL

Cuando se lleva a cabo biorremediación es necesario la utilización de solución medio mineral (SMM) para llevar a cabo la estimulación de los microorganismos presentes en el suelo.

La solución de medio mineral se prepara adicionado a 1 litro de agua destilada los componentes a las concentraciones que se muestran en la Tabla 1 (Gómez, 2007).

| <b>Tabla 1. Composición del Medio Mineral</b>  |                            |
|--|----------------------------|
| <b>Componentes</b>   | <b>Concentración (g/L)</b> |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | 1.5                        |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 1.5                        |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | 2.0                        |
| MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O  | 0.5                        |
| NaCl   | 1.0                        |
| FeSO <sub>4</sub> + EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> * 2H <sub>2</sub> O) | 1 ml                       |

#### 6.5. DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS Y OBTENCIÓN DE DATOS

Cada uno de los experimentos se llevará a cabo por triplicado y durante un periodo de 360 horas (15 días), durante este tiempo se harán diferentes análisis de distintos parámetros con las técnicas y equipo de análisis correspondiente, a fin de monitorear lo que ocurre en el proceso.

En la Tabla 2 se detallan los análisis que se harán durante el proceso ya sea al efluente (cuadro azul) o al suelo (cuadro café). Cada medición se llevará a cabo a un cierto tiempo a lo largo de todo el tratamiento.

**Tabla 2. Calendario de análisis de los experimentos**

| Análisis | DÍAS |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
|----------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|
|          | 0    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| pH       |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| POR      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| CE       |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| SDT      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| HTP's    |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| UFC      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |

**pH**= potencial de hidrógeno.  
**POR**= potencial óxido reducción.  
**CE**= conductividad eléctrica.  
**SDT**= sólidos disueltos totales.  
**HTP's**= hidrocarburos totales del petróleo.  
**UFC**= Unidades formadoras de colonia.

**Efluente** 
**Suelo**

Los análisis de HTP's miden la concentración de hidrocarburos presentes tanto en el suelo como en el efluente a fin de observar su cambio de fase y porcentaje de degradación. Para este tipo de análisis se utilizará un cromatógrafo de gases con ionización de flama (FID, por sus siglas en ingles) y se empleara la técnica cromatográfica TNRCC Method 1005 (TNRCC, 2001) a condiciones ya establecidas.

Los datos obtenidos de cada experimento serán sometidos a tratamientos estadísticos a fin de determinar los comportamientos que se presentan para finalmente obtener las conclusiones y resultados de este proyecto.

## 7. CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

**Revisión bibliográfica.** Llevar a cabo toda la investigación necesaria en publicaciones científicas, libros, internet, etc., para desarrollar el estado del arte que soportará esta Tesis.

**Diseño y Construcción de la unidad experimental.** Proponer un diseño y construir la celda de electrobiorremediación para dar tratamiento al suelo contaminado con HTP's en un nivel semi-piloto con recirculación.

**Estabilización del proceso.** Realizar pruebas a la unidad experimental a fin de detectar y corregir problemas de diseño, construcción y operación.

**Implementación de técnicas analíticas.** Aprender cuales y como se aplican las técnicas de análisis que serán necesarias para obtener los datos experimentales en cada experimento.

**Fase experimental.** Llevar a cabo las corridas experimentales que están programadas para obtener los datos necesarios de esta investigación de acuerdo a los objetivos planteados.

**Interpretación y evaluación estadística de los resultados.** Evaluar los resultados, producto de las corridas experimentales, para obtener patrones de comportamiento, ver la efectividad de cada proceso y encontrar si existen diferencias significativas entre los mismos con la finalidad de saber a que proceso atribuir la remediación del suelo y/o el efluente, para así formular conclusiones y posteriores recomendaciones.

**Divulgación de resultados en un foro Técnico Científico.** Exponer los resultados obtenidos en un Simposio/Congreso correspondiente al área de investigación en la que se trabaja.

**Publicación.** Someter un artículo científico par su publicación donde se presenta todo el trabajo realizado y los resultados de éste.

**Redacción de Tesis de Grado.** Escribir la tesis en base a todo en trabajo realizado y con la cual se obtendrá el grado de maestro en ciencias en ingeniería química.

**Defensa.** Presentar una evaluación oral donde se presenta el trabajo concluido.

| CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES                                 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| ACTIVIDADES   | 2008       |            |            |            |            |            | 2009       |            |            |            |
|   | ENE<br>FEB | MAR<br>ABR | MAY<br>JUN | JUL<br>AGO | SEP<br>OCT | NOV<br>DIC | ENE<br>FEB | MAR<br>ABR | MAY<br>JUN | JUL<br>AGO |
| Revisión Bibliográfica                                    | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          |            |            |
|   | ■          | ■          | ■          |            |            |            |            |            |            |            |
| Diseño y construcción de la Unidad Experimental           | ■          | ■          | ■          |            |            |            |            |            |            |            |
|   | ■          | ■          | ■          |            |            |            |            |            |            |            |
| Estabilización del proceso                                |            |            | ■          |            |            |            |            |            |            |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Implementación de técnicas analíticas                     |            |            | ■          | ■          |            |            |            |            |            |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Fase Experimental   |            |            |            | ■          | ■          | ■          | ■          |            |            |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Interpretación y evaluación estadística de los resultados |            |            |            |            | ■          | ■          | ■          | ■          |            |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Divulgación de resultados en un foro técnico científico   |            |            |            |            | ■          |            |            |            | ■          |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Publicación   |            |            |            |            |            |            |            |            | ■          |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Redacción de Tesis de grado                               |            |            |            | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          | ■          |            |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Defensa   |            |            |            |            |            |            |            |            |            | ■          |
|   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Garcia Nogueira M., Pazos M. Sanroman M.A., Cameselle C. (2006). "Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents". Elsevier. *Electrochimia Acta*.
- Gómez Contreras N. (2007). "Reproducción de un cultivo mixto para remediar un suelo contaminado con hidrocarburos". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Durango.
- INE (Instituto Nacional de Ecología). (2005). "Fuentes de contaminación en México". <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>
- Madigan M. T., Martinko J.M. Parker J. (2003). Brock: biología de los microorganismos. Decima edición. Editorial Prentice hall.
- Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.
- Ortiz Brito O., Ize Iema I., Gavilán García A. (2005). "La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México". <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/422/restauracion.html>.
- Pellini L. (2006). "Biorremediación eestimulada por efluentes cloacales tratados de suelos contaminados con hidrocarburos" <http://www.tesis.bioetica.org/lp1.htm>
- Soto Álvarez C. E. (2007). "Regeneración de un suelo contaminado con hidrocarburos mediante remediación electrocinética y biorremediación". Tesis de Maestría en Ciencias en Química. Instituto Tecnológico de Durango.
- Turer D., Genc A. (2005). "Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis". Elsevier. *Journal of Hazardous Materials*.
- Volke Sepúlveda Tania L. y Velasco Trejo Juan Antonio. (2002). "Tecnologías de remediación para suelos contaminados". <http://www.ingenieroambiental.com/2020/Tecnologías%20de%20remediación%20para%20suelos%20contaminados.pdf>