

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

REMOCIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO DEL SUELO MEDIANTE SUSTANCIAS HÚMICAS Y SURFACTANTES

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Cedeño H., Daniela
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

REMOCIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO DEL SUELO MEDIANTE SUSTANCIAS HÚMICAS Y SURFACTANTES

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Fernando Morales
Prof. Armando Vizcaya

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Cedeño H., Daniela
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, Junio de 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Daniela Cedeño Hamana, titulado:

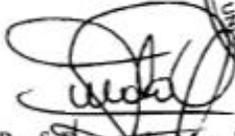
“Remoción de crudo extrapesado del suelo mediante Sustancias Húmicas y Surfactantes”

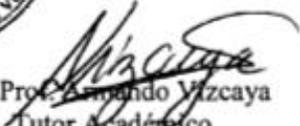
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Leonardo Oropeza
Jurado


Prof. José Cordova
Jurado




Prof. Fernando Morales
Tutor Académico


Prof. Armando Yzcaya
Tutor Académico



ACTA

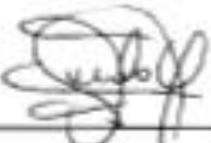
MENCIÓN HONORÍFICA

Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico presentado por la Br. **Cedeño H. Daniela del V.**, (CI: 17.417.672) y cuyo título es **"REMOCIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO DEL SUELO MEDIANTE SUSTANCIAS HÚMICAS Y SURFACTANTES."**, consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.

Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

1. El trabajo representa un aporte desde el punto de vista técnico y de investigación en el área de remoción en suelos de crudos pesados.
2. Es un trabajo de alto nivel, que va más allá de la normativa para trabajos de pre-grado.
3. La bachillera demostró que se compenetró con el tema y utilizó todas las herramientas y conceptos relacionados con la remoción de crudos pesados.
4. La bachillera durante la presentación fue precisa, concisa y las respuestas fueron convincentes, con ello demostró un excelente dominio del trabajo que realizó.

Acordado y firmado a los veintinueve días del mes de Junio del dos mil nueve.



Professor Fernando Morales





Professor Armando Vizcaya



Professor José Cordova



Professor Leonardo Oropeza

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la UCV por enseñarme que hay todo un universo de pensamientos diferentes al mío.

A mi madre por creer en mí y brindarme su apoyo incondicional.

A mi hermano Rodman, ya que sin su ayuda no lo hubiera logrado.

A mi abuela Gisela por haber estado siempre presente.

A mi hermano Aquiles por todo el amor brindado.

A mis tutores por toda la colaboración brindada a lo largo de este trabajo.

A Giuseppe y a Nathalie por brindarme siempre una mano amiga.

Al equipo de trabajo de la USB, los técnicos Gilberto Gleder y Diego Alizo, muchas gracias por todo su apoyo.

Finalmente, a todos aquellos que no menciono pero que de alguna forma u otra siempre han estado allí apoyándome.

Cedeño H., Daniela

REMOCIÓN DE CRUDO EXTRAPESADO DEL SUELO MEDIANTE SUSTANCIAS HÚMICAS Y SURFACTANTES

**Tutores Académicos: Prof. Armando Vizcaya y Prof. Fernando Morales. Tesis.
Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2009, 95 p.**

Palabras Claves: remediación, Sustancias Húmicas, Dodecil Sulfato de Sodio, Nonilfenol Etoxilado, HTP, centrifugación, Poliestireno.

Resumen

Los desechos orgánicos generados por las actividades de la industria petrolera, tales como lodos y ripios de perforación, constituyen un problema desde el punto de vista ambiental. En vista del alto impacto que generan estos residuos, se desarrollan numerosas investigaciones sobre técnicas de remediación de suelos que sean amigables con el medio ambiente.

En este trabajo se propone el uso de Sustancias Húmicas provenientes del proceso de potabilización de las aguas del río Caroní, al igual que surfactantes convencionales como el Dodecil Sulfato de Sodio y el Nonilfenol Etoxilado (EO₆), como estrategia para la remediación de suelos contaminados con un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco.

El procedimiento seguido consistió en una serie de lavados sucesivos de las muestras suelo/crudo con los diferentes aditivos ya mencionados, a determinadas condiciones de temperatura y concentración (surfactante/agua), de manera tal de estudiar el efecto de estas variables en la remoción de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP); encontrándose que las condiciones óptimas de lavado corresponden al ensayo con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio a 50°C y 5% p/p.

Esta técnica no se limita a remover los hidrocarburos contenidos en el suelo, sino que involucra la recuperación del crudo emulsionado en la solución sobrenadante del lavado. Al respecto se proponen dos procedimientos, uno de ellos es el mezclado del líquido sobrenadante con residuos de poliestireno en polvo, formándose por consiguiente la mezcla crudo/polímero; con esta estrategia fue posible recuperar el 80,6% del crudo extraído del suelo. La otra opción considerada fue la centrifugación de la solución crudo/aditivo. No obstante, proporcionó una menor recuperación del crudo en comparación con la técnica anterior.

Posteriormente, se procedió a fabricar una pastilla con la mezcla crudo/polímero obtenida, a fin de cuantificar la capacidad calorífica del material; obteniéndose un poder calorífico similar al de un fuel oil, por lo que sería factible utilizar dicha mezcla como combustible por ejemplo en hornos de cemento.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.1 Definición del problema.....	3
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivo General	5
1.4 Objetivos Específicos.....	5
CAPÍTULO II	6
MARCO REFERENCIAL	6
2.1 POLÍMEROS	6
2.1.1 Clasificación de los polímeros	6
2.1.2 Poliestireno.....	7
2.1.3 Propiedades del poliestireno	7
2.1.4 Clasificación del poliestireno.....	8
2.2 SURFACTANTES	8
2.2.1 Clasificación.....	9
2.2.2 Dodecil Sulfato de Sodio	10
2.2.3 Nonilfenol Etoxilado.....	11
2.3 SUELO	12
2.3.1 Clasificación.....	12
2.4 SUSTANCIAS HÚMICAS.....	13
2.4.1 Extracción de las sustancias húmicas.....	14
2.4.2 Clasificación de las Sustancias Húmicas	16
2.5 PETRÓLEO	20
2.5.1 Fracciones del petróleo	20
2.5.2 Gravedad API (°API)	20
2.5.3 Clasificación del petróleo.....	21
2.6 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (HTP).....	22

2.7	REMEDIACIÓN.....	22
2.7.1	Objetivos	23
2.7.2	Técnicas de remediación de suelos	23
2.8	REMEDIACIÓN DE SUELOS MEDIANTE ADITIVOS Y PARTÍCULAS POLIMÉRICAS.	34
2.8.1	Antecedentes	34
2.8.2	Descripción de la técnica en estudio.	36
2.8.3	Criterios de limpieza considerados.	38
CAPÍTULO III.....		39
METODOLOGÍA		39
3.1	Caracterización de la muestra de suelo virgen.....	39
3.1.1	Interferencias.....	39
3.1.2	Procedimiento	39
3.2	Preparación de las muestra suelo/crudo por rotaevaporación.....	41
3.2.1	Procedimiento	41
3.3	Diseño de los experimentos de extracción y recuperación del crudo	42
3.3.1	Procedimiento	43
3.4	Cuantificación del porcentaje de humedad de la muestra luego del lavado	46
3.4.1	Procedimiento	46
3.5	Extracción de los hidrocarburos por reflujo (Soxhlet).....	46
3.5.1	Procedimiento	47
3.6	Cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP).....	47
3.6.1	Interferencias.....	48
3.6.2	Procedimiento	48
3.7	Cuantificación de la eficiencia de separación de la mezcla suelo/crudo.	49
3.8	Definición de las condiciones óptimas de lavado y tratamiento del líquido sobrenadante.	50
3.9	Cuantificación del calor de combustión de la mezcla polímero/crudo	50
3.9.1	Procedimiento	50

3.10	Caracterización de las sustancias húmicas	52
3.10.1	Procedimiento	52
CAPÍTULO IV		53
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		53
4.1	Caracterización de la muestra de suelo virgen.....	53
4.2	Caracterización de la muestra suelo/crudo antes de los experimentos de extracción del crudo.....	54
4.3	Cuantificación de la eficiencia de separación de la mezcla suelo/crudo.	54
4.4	Definición de las condiciones óptimas de lavado.	60
4.5	Definición de las condiciones óptimas para el tratamiento del líquido sobrenadante.....	63
4.6	Cuantificación del calor de combustión de la mezcla polímero/crudo.	67
4.7	Caracterización de las sustancias húmicas.....	69
CONCLUSIONES.....		73
RECOMENDACIONES.....		74
BIBLIOGRAFÍA.....		75

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

<i>Figura N° 1. Estructura de la molécula de poliestireno.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura N° 2 Estructura general de un surfactante.</i>	<i>8</i>
<i>Figura N° 3 Dispersión del crudo por acción del surfactante.</i>	<i>9</i>
<i>Figura N° 4. Estructura de la molécula de Dodecil Sulfato de Sodio.</i>	<i>10</i>
<i>Figura N° 5. Estructura de la molécula de Nonilfenol Etoxilado.</i>	<i>11</i>
<i>Figura N° 6. Clasificación del suelo.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura N° 7. Proceso de extracción de las sustancias húmicas.</i>	<i>16</i>
<i>Figura N° 8. Modelo de la estructura de los ácidos fúlvicos.</i>	<i>17</i>
<i>Figura N° 9. Modelo de la estructura del ácido húmico.</i>	<i>18</i>
<i>Figura N° 10 Esquema del proceso de desorción térmica.</i>	<i>28</i>
<i>Figura N° 11. Esquema del proceso de vitrificación.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura N° 12. Representación esquemática del lavado de suelos.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura N° 13. Esquema de la técnica de remediación estudiada.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura N° 14. Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas.</i>	<i>40</i>
<i>Figura N° 15. Fotografía de un rotavapor.</i>	<i>42</i>
<i>Figura N° 16. Recipientes empleados en el lavado.</i>	<i>45</i>
<i>Figura N° 17. Plancha de agitación y calentamiento.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura N° 18. Esquema de un extractor Soxhlet.</i>	<i>47</i>
<i>Figura N° 19. Estufa. (Fuente: propia)</i>	<i>49</i>
<i>Figura N° 20. Recipientes empleados para la evaporación del solvente.</i>	<i>49</i>
<i>Figura N° 21. Esquema de una bomba calorimétrica.....</i>	<i>51</i>

<i>Figura N° 22. Proceso de lavado de la muestra suelo/crudo con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.</i>	<i>56</i>
<i>Figura N° 23. Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.</i>	<i>57</i>
<i>Figura N° 24. Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas.</i>	<i>58</i>
<i>Figura N° 25. Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado.</i>	<i>60</i>
<i>Figura N° 26. Comparación del porcentaje de remoción del crudo después del lavado con los aditivos.</i>	<i>61</i>
<i>Figura N° 27. Muestra del poliestireno antes y después del mezclado con crudo.</i>	<i>65</i>
<i>Figura N° 28. Esquema de la distribución del crudo después del proceso de remediación.</i>	<i>66</i>

TABLAS

<i>Tabla N° 1. Propiedades del Dodecil Sulfato de Sodio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$).....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla N° 2. Propiedades del Nonilfenol Etoxilado ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6$).</i>	<i>12</i>
<i>Tabla N° 3. Intervalos usuales para la composición de las sustancias húmicas.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla N° 4.Extractantes para los constituyentes orgánicos del suelo.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla N° 5. Interacciones de los grupos funcionales presentes en los ácidos húmicos.</i>	<i>19</i>
<i>Tabla N° 6. Cuadro comparativo de los tratamientos de remediación de suelos</i>	<i>33</i>
<i>Tabla N° 7. Propiedades físicas y composición de un crudo Zuata de la Faja Petrolífera del Orinoco.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla N° 8. Caracterización de las fracciones de una muestra de suelo virgen.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla N° 9. Caracterización de las condiciones iniciales de la muestra suelo/crudo.</i>	<i>54</i>
<i>Tabla N° 10. Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.</i>	<i>55</i>
<i>Tabla N° 11. Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla N° 12. Caracterización del sólido decantado luego del lavado con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado (EO_6).</i>	<i>59</i>
<i>Tabla N° 13. Réplicas de las condiciones óptimas del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla N° 14. Cuantificación del porcentaje de crudo recuperado por centrifugación y mezclado con poliestireno del líquido sobrenadante.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla N° 15. Capacidades caloríficas de sustancias combustibles de uso común.....</i>	<i>68</i>

<i>Tabla N° 16. Capacidades caloríficas del polímero solo y la mezcla crudo/poliestireno.</i>	<i>68</i>
<i>Tabla N° 17. Caracterización de las Sustancias Húmicas.</i>	<i>70</i>
<i>Tabla N° 18. Réplicas de las condiciones óptimas del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla N° 19. Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Hidróxido de Sodio.</i>	<i>71</i>

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera genera considerables cantidades de suelos contaminados con petróleo, producto de sus operaciones y de los derrames accidentales. La existencia de políticas ambientales que controlan el manejo y disposición de los residuos tóxicos, ha dado como resultado el desarrollo de técnicas orientadas a reducir la presencia de materiales o residuos peligrosos en aquellos suelos o sitios contaminados.

Durante el curso de esta investigación se estudió la factibilidad de remoción de un crudo extrapesado del suelo y su posterior recuperación. Para dar cumplimiento a lo anterior, se llevaron a cabo un conjunto de operaciones de lavado del suelo con diferentes aditivos, siendo estos: Sustancias Húmicas, Nonilfenol Etoxilado (EO₆) y Dodecil Sulfato de Sodio; asimismo, el proceso de recuperación contempló la aplicación de dos técnicas, tales como: centrifugación y mezclado del líquido sobrenadante con poliestireno.

En cada una de los procedimientos de lavado se estudió el efecto de la temperatura y concentración del aditivo sobre el porcentaje de remoción del crudo, pudiéndose determinar la eficiencia de la separación de la mezcla suelo/crudo. Igualmente, se analizó la influencia del pH en la recuperación de los hidrocarburos extraídos con los lavados.

Para evaluar la eficacia de los procedimientos en estudio se calcularon los hidrocarburos totales de petróleo (HTP), ya que se utilizan para establecer niveles de limpieza en suelos y agua.

La extracción de hidrocarburos remanentes en el suelo luego del lavado se realizó mediante el método de reflujo con equipo Soxhlet y posteriormente fueron cuantificados por técnicas gravimétricas. De esta manera se identificaron las condiciones óptimas para la remoción del crudo.

Es importante destacar que no solo debe lograrse la remediación del suelo, sino que debe tratarse la solución sobrenadante del lavado, pues contiene el contaminante

y por lo tanto sigue siendo un desecho tóxico. Al respecto, se procedió a mezclar el líquido sobrenadante con poliestireno en polvo, quedando el crudo retenido físicamente en el polímero.

Otra de las opciones considerada para el tratamiento de la solución sobrenadante fue la centrifugación, que estuvo orientada a romper la emulsión y lograr la separación de la mezcla crudo/aditivo.

Finalmente, se fabricó una pastilla con la mezcla polímero/crudo y se le determinó el calor de combustión para evaluar su empleo como combustible. Sin embargo, la cantidad de crudo adherida al poliestireno no representó un aporte considerable al poder calorífico del material solo.

En líneas generales, este procedimiento de remediación además de eliminar los contaminantes busca darle una utilidad a los residuos que se generan, siendo por lo tanto una tecnología amigable con el medio ambiente.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Definición del problema

En la actualidad uno de los problemas ambientales de mayor relevancia lo constituye la contaminación de ecosistemas terrestres y acuáticos por derrames de hidrocarburos y sus derivados. Las principales fuentes de contaminación por hidrocarburos son las actividades de exploración, producción, transporte y comercialización del petróleo.

En el caso específico del suelo, las principales consecuencias ambientales que se generan después de un evento de contaminación por hidrocarburos son: la reducción o inhibición del desarrollo de la cobertura vegetal del lugar del derrame, los cambios en la dinámica poblacional de la fauna y la biota microbiana; así como la contaminación por potencial infiltración de cuerpos de agua subterráneos. Además del impacto ambiental negativo, los derrames de hidrocarburos pueden generar daños de tipo económico, social y de salud pública en las zonas circundantes al lugar afectado.

Dentro de los procedimientos utilizados para la remediación de materiales sólidos se encuentran: la biorremediación, lavado acuoso de suelos, extracción con solventes orgánicos, desorción térmica, entre otros; si bien tales tecnologías son eficaces, también tienden a ser costosas y no producen buenos resultados en crudos extrapesados, que son la fuente de contaminación de los suelos en la presente investigación.

Actualmente, grandes volúmenes de suelo son contaminados en nuestro país durante el bombeo de crudos de los pozos petroleros. En vista de ello hay un interés sustancial en el desarrollo de métodos económicos que permitan separar y recuperar el petróleo y sus residuos, a partir de partículas sólidas como el suelo.

Debido a su baja solubilidad en agua los hidrocarburos tienden a adherirse fuertemente en materiales sólidos, razón por la cual se estudió la posibilidad de encontrar un procedimiento alternativo que emplea aditivos como sustancias húmicas y surfactantes, así como residuos de poliestireno para la recuperación y reincorporación de los suelos a su medio ambiente y la posterior utilización del material removido (mezcla crudo/polímero) como combustible; simplemente cargando las sustancias antes mencionadas a un reactor tipo Batch y sometiénolas a determinadas condiciones de temperatura y relaciones máxicas crudo/polímero/aditivo, las cuales permitieron una remoción y recuperación efectiva del contaminante.

1.2 Justificación

Los reservorios de crudo están formados por una matriz de roca porosa o arenosa, donde se encuentra una mezcla de crudo, agua (salmuera) y gas. Durante el proceso de perforación de los pozos petroleros, se inyecta un fluido de perforación constituido por una serie de aditivos químicos; su principal función es facilitar la perforación de un agujero dentro de un reservorio, con el mínimo daño a los instrumentos de perforación y a la formación rocosa.

El fluido se inyecta desde la superficie por medio de una tubería y es expulsado por el trépano (la mecha de perforación que va cortando las formaciones rocosas), circulando desde el fondo de la perforación hacia la superficie; por lo que arrastra consigo grandes cantidades de suelo contaminado con crudo y ripios de perforación.

Por razones económicas y ambientales, debe recuperarse el fluido de perforación de la mezcla que forma con el suelo y los desechos de extracción, para luego reinyectarlo al pozo. En vista de estos requerimientos, el suelo removido del yacimiento pasa a través de zarandas y tamices, donde es lavado.

Si bien es cierto que el proceso antes descrito permite recuperar el fluido de perforación, también proporciona grandes volúmenes de suelo impregnado con crudo, lo cual constituye un problema desde el punto de vista ambiental, ya que los suelos no

pueden ser depositados a la ligera en vertederos, puesto que contienen sustancias tóxicas, que generarían un alto impacto tanto en los ecosistemas como en la salud de los seres vivos. Asimismo, existen reglamentaciones gubernamentales que rigen el contenido de crudo permisible en suelos de este tipo.

Por ser nuestro país un productor petrolero no estamos exentos de ésta situación, es por ello que Petrocedño, quién es una operadora petrolera conformada por PDVSA-STATOIL-TOTAL y que se dedica a la exploración, extracción, producción, mejoramiento y comercialización de crudo, en conjunto con la Universidad Simón Bolívar, desarrolla una línea de investigación relacionada con la búsqueda de opciones para el tratamiento de suelos contaminados con crudos, que permitan reusar los desechos y minimizar la generación de residuos, con el menor costo de tratamiento posible.

1.3 Objetivo General

- Evaluar la factibilidad de remoción de un crudo extrapesado del suelo mediante el uso de surfactantes convencionales y sustancias húmicas, así como su posterior recuperación con residuos de poliestireno.

1.4 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en suelo mediante técnicas de cromatografía de gases y gravimétricas.
- Determinar la eficiencia de la separación de la mezcla suelo/crudo/agua/aditivo, mediante el porcentaje de remoción del crudo.
- Identificar el procedimiento de lavado, condiciones de adición de aditivos y temperatura, más eficientes para la remoción selectiva de los hidrocarburos.
- Determinar el calor de combustión de la mezcla polímero/crudo a fin de evaluar su empleo como combustible.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

2.1 POLÍMEROS

Con el nombre de polímero se define toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición de uno o más tipos de unidades monoméricas. Se trata de cadenas muy largas (o también redes) en las que muchos átomos están alineados unos junto a otro. Los monómeros son, por lo tanto, sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otras sustancias para formar un polímero. (Álvarez *et al*, 2006)

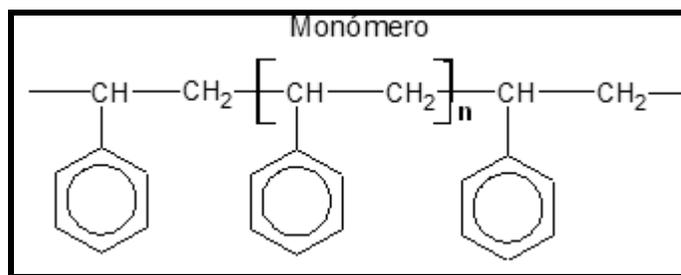


Figura N° 1. Estructura de la molécula de poliestireno. (Fuente: Álvarez *et al*, 2006)

2.1.1 Clasificación de los polímeros

De acuerdo a su estructura

- Polímeros de cadena lineal
- Polímeros de cadena ramificada
- Polímeros de cadena reticular (tridimensional)

En función de su comportamiento frente al calor (Álvarez *et al*, 2006):

- **Polímeros termoplásticos**

En esta categoría se ubican los polímeros que se ablandan por acción del calor y a causa de esta condición pueden volver a moldearse nuevamente.

- **Polímeros termoestables**

Estos materiales se caracterizan por tener cadenas lineales unidas entre si, lo que les confiere una estructura rígida que no se funde por la acción del calor.

2.1.2 Poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico con muchas propiedades deseables: es transparente, fácil de colorear y fabricar. Se obtiene a partir de la polimerización del estireno, a través de cuatro mecanismos diferentes: radicales libres, polimerización aniónica, catiónica y sobre catalizadores. (Billmeyer, 1981)

2.1.3 Propiedades del poliestireno

Algunas propiedades de este polímero según Billmeyer (1981) son:

- Ligeramente frágil y se reblandece a menos de 100 °C.
- Es químicamente inerte.
- Resistente a los álcalis, haluros de ácidos y a los agentes reductores y oxidantes.
- A temperaturas elevadas se degrada a una mezcla de compuestos de bajo peso molecular.

2.1.4 Clasificación del poliestireno

- Poliestireno cristal.
- Poliestireno de alto impacto (HIPS).
- Poliestireno expandido (EPS).

2.2 SURFACTANTES

Los agentes tensoactivos o surfactantes son compuestos químicos que tienen la capacidad de alterar las propiedades en la interfaz de un fluido. La molécula de surfactante está compuesta por un grupo hidrofílico y otro lipofílico (Fig 2). La porción hidrofóbica es generalmente una cadena hidrocarbonada. Por otra parte, el grupo hidrofílico puede ser un anión como el cloruro o bromuro o un anión con su contra ión sodio. (Salager *et al*, 2004)

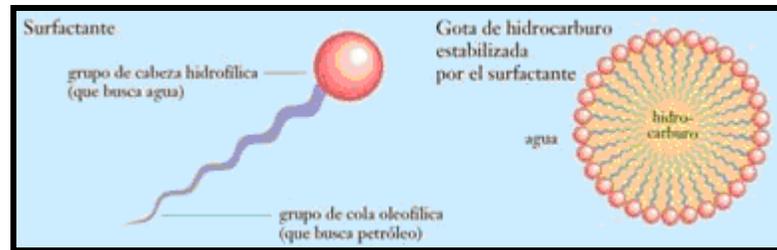


Figura N° 2 Estructura general de un surfactante. (Fuente: Norman et al, 2007)

Los surfactantes permiten la formación de numerosas y minúsculas gotas de crudo en agua si existe una mezcla vigorosa; esto se debe a que reducen la tensión interfacial entre los hidrocarburos y el agua. El extremo hidrofílico se asocia con el agua, mientras que el grupo lipofílico busca los hidrocarburos; de esta manera las moléculas de surfactante rodean las gotas de crudo, formando micelas como se aprecia en la Fig. 3. En vista del comportamiento de estas sustancias, se considera su empleo para la limpieza de suelos contaminados con crudos (Nudelman, 2004).

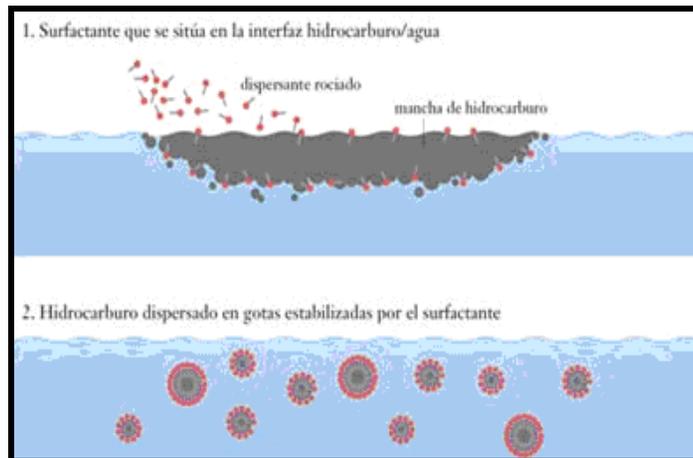


Figura N° 3 Dispersión del crudo por acción del surfactante. (Fuente: Norman et al, 2007)

2.2.1 Clasificación

Según la naturaleza de su grupo hidrofílico, los surfactantes se clasifican en: surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. (Salager *et al*, 2004)

- **Surfactantes aniónicos**

Los surfactantes aniónicos son aquellos que contienen un grupo polar aniónico (carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato) combinado con una cadena hidrocarbonada hidrofóbica. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquil benceno sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato, entre otros.

- **Surfactantes catiónicos**

Están compuestos por una molécula anfifílica, consistente de uno o varios grupos amonios terciarios o cuaternarios. Estos surfactantes se usan en aplicaciones como: acondicionadores para el cabello, tratamiento de textiles, suavizantes o en emulsiones asfálticas

- **Surfactantes no iónicos**

Se caracterizan por no formar iones en solución acuosa, ya que su parte hidrofílica está conformada por grupos polares no ionizados, tales como: alcoholes, tioles, éteres, ésteres y aminos. Una gran parte de estos surfactantes se utilizan en lavaplatos, champúes y en las industrias farmacéutica, alimenticia y petrolera.

2.2.2 Dodecil Sulfato de Sodio

El Dodecil Sulfato de Sodio, mejor conocido como Lauril Sulfato de sodio, es un surfactante aniónico utilizado en la presente investigación para la remediación de los suelos contaminados con crudo. La molécula de surfactante está constituida por un extremo hidrofóbico (cadena hidrocarbonada) y un extremo hidrofílico (anión), como se observa en la figura 4. (Salager *et al*, 2004)

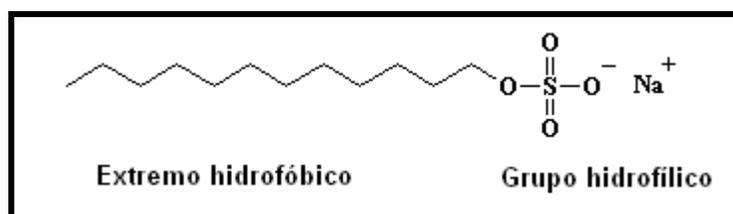


Figura N° 4. Estructura de la molécula de Dodecil Sulfato de Sodio.

A continuación se presenta una tabla con las propiedades físicas y químicas del Dodecil Sulfato de Sodio (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 2008):

Tabla N° 1. Propiedades del Dodecil Sulfato de Sodio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$).

<i>Estado físico</i>	<i>Sólido</i>
<i>Apariencia</i>	<i>Cristales o polvos blancos, crema o ligeramente amarillos</i>
<i>pH</i>	<i>7,3-8,5 (en pasta)</i>
<i>Temperatura de ebullición</i>	<i>Se descompone</i>
<i>Presión de vapor</i>	<i>0 mmHg a 20°C</i>
<i>Gravedad específica</i>	<i>>1,1</i>
<i>Solubilidad</i>	<i>Solubilidad moderada en agua (10 g por 100 ml de agua a 20°C). Insoluble en Acetona y Alcohol Etilico</i>

2.2.3 Nonilfenol Etoxilado

El Nonilfenol Etoxilado es un surfactante no iónico, igualmente utilizado para la remediación de suelos contaminados. De acuerdo a la longitud de la cadena de óxidos de etileno que conforman el compuesto, se distinguen diversos grados de etoxilación y a medida que dicha cadena aumenta, se observa un incremento en la solubilidad del emulsionante y una disminución en el tamaño de las micelas formadas (Salager *et al*, 2004). Un esquema de la estructura general de la molécula de Nonilfenol es el siguiente:

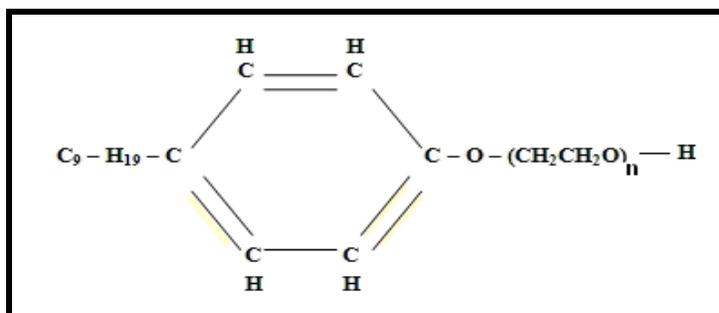


Figura N° 5. Estructura de la molécula de Nonilfenol Etoxilado.

(Fuente: Fernández *et al*, 2004)

Las propiedades físicas y químicas del Nonilfenol Etoxilado (EO₆) se presentan en la tabla N°2 (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 2008):

Tabla N° 2. Propiedades del Nonilfenol Etoxilado (C₁₅H₂₄O(C₂H₄O)₆).

<i>Estado físico</i>	<i>Líquido</i>
<i>Color</i>	<i>Transparente</i>
<i>Temperatura de ebullición</i>	<i>197,92 °C</i>
<i>Presión de vapor</i>	<i>2 KPa</i>
<i>Gravedad específica</i>	<i>1,03</i>
<i>Solubilidad</i>	<i>En agua: poco soluble. En disolventes orgánicos: soluble en metanol y acetona.</i>

2.3 SUELO

El suelo es un cuerpo natural, no consolidado, constituido por una mezcla compleja de materiales inorgánicos (fracciones minerales), materia orgánica, agua/aire y organismos vivos. En un promedio general, la materia orgánica constituye un 5% del suelo y el agua un 25%; mientras que la fracción mineral está representada por un 45%. (Volke *et al*, 2005)

La materia orgánica del suelo o humus se divide en dos grupos: sustancias no húmicas y sustancias húmicas; estas últimas se producen a través del proceso de humificación, que consiste en la degradación o descomposición de la materia orgánica (Stevenson *et al*, 1986).

2.3.1 Clasificación

Los suelos se clasifican en función del tamaño de partícula en cuatro principales componentes: arcilla (tamaño de partícula menor a 0,002 mm), limo (0,002 a 0.05 mm), arena (0,05-2 mm) y grava (partículas mayores a 2mm). Las cantidades relativas de cada tipo de partícula mineral determinan la textura del suelo y tienen un impacto directo sobre sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Pellini, 2006).

Las diversas partículas que conforman el suelo se aprecian claramente en la siguiente figura:

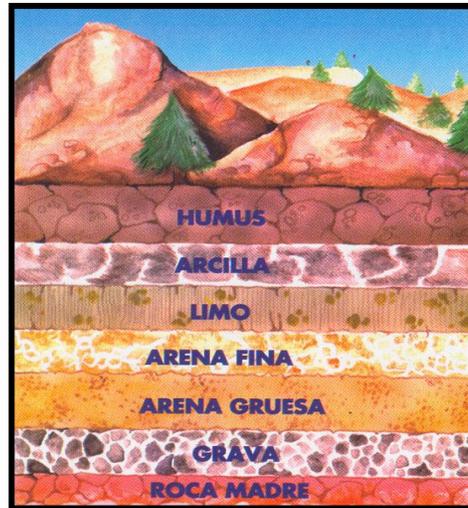


Figura N° 6. Clasificación del suelo. (Fuente: Volke et al, 2005)

2.4 SUSTANCIAS HÚMICAS

Son compuestos constituidos por grupos heterogéneos que no están definidos por una composición determinada, sino que se establecen en base a su comportamiento frente a determinados reactivos, según sean solubles o precipiten. El humus al tratarlo con una serie de reactivos extractantes se separa en una serie de fracciones: huminas, ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. (Stevenson *et al*, 1986)

Los análisis elementales de las sustancias húmicas muestran en general que el 98-100% de sus elementos (libres de cenizas) son carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, cuya distribución se presenta en la siguiente tabla:

Tabla N° 3. Intervalos usuales para la composición de las sustancias húmicas.

(Schnitzer, 1978)

<i>Elemento</i>	<i>Ácidos Húmicos (%)</i>	<i>Ácidos Fúlvicos (%)</i>
<i>Carbono</i>	53,8-58,7	40,7-50,6
<i>Oxígeno</i>	32,8-38,3	39,7-49,8
<i>Nitrógeno</i>	3,2-6,2	3,8-7,0
<i>Hidrógeno</i>	0,8-4,3	0,9-3,3
<i>Azufre</i>	0,1-1,5	0,1-3,6

2.4.1 Extracción de las sustancias húmicas

La extracción es el primer paso para aislar y caracterizar las sustancias húmicas, debiéndose extraer en la forma menos alterada posible y evitando la co-extracción de otro tipo de sustancias con características no húmicas, tales como: carbohidratos, grasas y aminoácidos, que interfieren en su correcta caracterización (Ciavatta et al, 1988).

El extractante ideal debería solubilizar estas sustancias sin producir cambios en su estructura molecular y propiedades (Schnitzer, 1978). Según Stevenson y Cole (1986), el método de extracción idóneo debe cumplir los siguientes objetivos:

- Extraer las sustancias húmicas sin alterarlas.
- Las sustancias húmicas extraídas deben estar libres de impurezas inorgánicas como arcillas y cationes polivalentes.
- La extracción debe ser completa, siendo por lo tanto representativa de todas las fracciones de distinto peso molecular.
- El método debe ser aplicable a cualquier tipo de sustrato.

No existe ningún extractante que cumpla con todos estos requisitos, los más empleados se encuentran en la Tabla N° 4, que se muestra a continuación:

Tabla N° 4. Extractantes para los constituyentes orgánicos del suelo.

(Stevenson et al, 1986)

<i>Tipo de material</i>	<i>Extractante</i>	<i>Materia orgánica extraída (%)</i>
<i>Sustancias Húmicas</i>	<i>NaOH</i>	80
	<i>Na₂CO₃</i>	30
	<i>Na₄P₂O₇, NaF</i>	30
	<i>Sales orgánicas</i>	30
	<i>Quelatos</i>	30
	<i>Acido fórmico</i>	55
<i>Aminoácidos, aminoazúcares</i>	<i>HCl (6N, caliente)</i>	25-45
	<i>H₂SO₄ (1N caliente)</i>	5-25
<i>Polisacáridos</i>	<i>NaOH, HCOOH</i>	<5

Los procedimientos de extracción constituyen la fase más crítica en el estudio de las sustancias húmicas, ya que según el material hay que adaptar el método extractivo, buscando un rendimiento máximo en la obtención de dichas sustancias, pero a la vez se debe minimizar la posible interferencia de otros componentes.

La técnica que se utiliza para la extracción de las sustancias húmicas del río Caroní consiste en el empleo de soluciones alcalinas como KOH; sin embargo no fue posible conocer en que consiste el proceso en detalle por razones de confidencialidad.

No obstante, autores como Thurman y Malcom plantean un procedimiento para la extracción de las sustancias húmicas del agua que consiste en hacer pasar la muestra de agua acidificada (pH igual a 2) a través de una columna que contiene una resina polimérica no iónica (Amberlita XAD-7), en la cual quedan adsorbidas las sustancias húmicas (ácidos fúlvicos y húmicos). La elución de las sustancias húmicas de la columna se consigue con NaOH 0,1 N y la posterior diferenciación entre ácidos

fúlvicos y húmicos se hace por precipitación de los últimos a pH igual a 1, quedando los ácidos fúlvicos en disolución. Ambas fracciones se separan mediante centrifugación a 8000 rpm y 4°C durante 20 minutos. Un esquema de este proceso se presenta en la siguiente figura (Rodríguez, 2006):

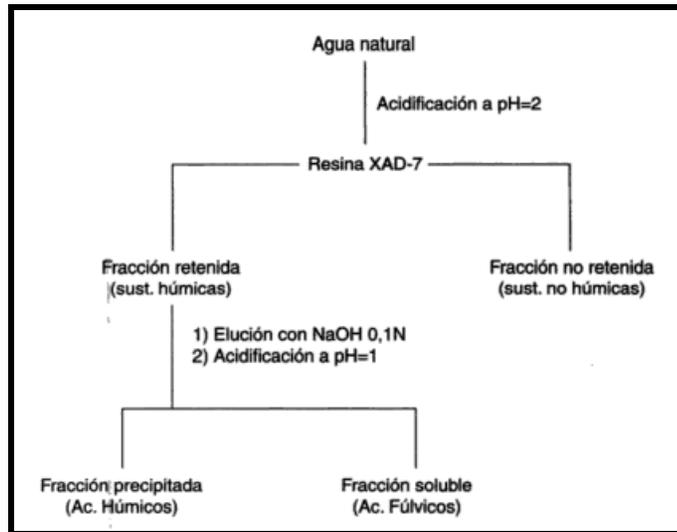


Figura N° 7. Proceso de extracción de las sustancias húmicas.

2.4.2 Clasificación de las Sustancias Húmicas

- **Ácidos Fúlvicos**

Constituyen una serie de compuestos sólidos o semisólidos, amorfos, de color amarillento y naturaleza coloidal, los cuales se caracterizan por ser solubles a cualquier valor de pH. (Perminova *et al.*, 2005).

Debido a la complejidad de la molécula se han planteado varios modelos hipotéticos de la estructura de estos ácidos, siendo uno de ellos el modelo de Buffle (1982) que se presenta a continuación:

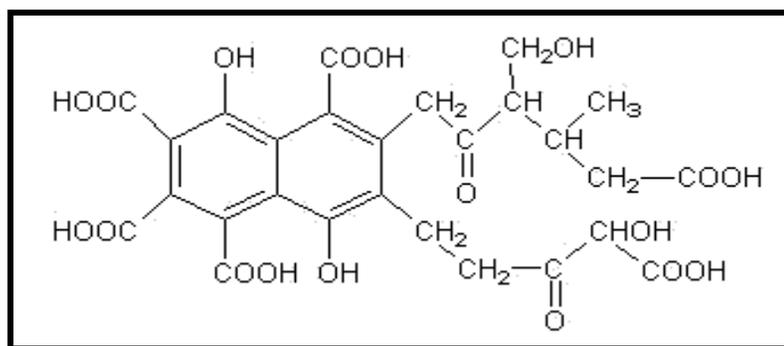


Figura N° 8. Modelo de la estructura de los ácidos fúlvicos. (Fuente: Mosquera *et al*, 2001)

- **Huminas**

Los compuestos húmicos no extraíbles con reactivos alcalinos o huminas, constituyen un grupo de sustancias insolubles a cualquier valor de pH, cuyo origen puede tener lugar mediante la vía de herencia o la de neoformación. (Perminova *et al.*, 2005)

- **Ácidos Húmicos**

Son macromoléculas aromáticas complejas formadas por la descomposición de la materia orgánica presente en el suelo, las cuales comprenden amino-ácidos, amino-azúcares, péptidos y compuestos alifáticos, localizados en las uniones entre los grupos aromáticos. Se presentan como sólidos amorfos de color marrón oscuro, generalmente insolubles en agua y en casi todos los solventes no polares, pero fácilmente dispersables en las soluciones acuosas de los hidróxidos y sales básicas de metales alcalinos. Su estructura hipotética está constituida por varios grupos funcionales, tales como: grupos fenólicos libres y enlazados, estructuras quinonas, nitrógeno y oxígeno como puentes de unión y ácidos carboxílicos ubicados en diversos lugares de los anillos aromáticos. (Mosquera *et al.*, 2001)

Los grupos funcionales más reactivos presentes en la estructura de los ácidos húmicos y fúlvicos son:

- Grupos carboxilos ($-\text{COOH}$): característicos de los ácidos orgánicos que se ionizan a valores de pH entre 2 y 4, dejando una carga negativa que puede atraer cualquier catión.
- Grupo hidroxilo: el hidrógeno del grupo OH se ioniza a valores de pH mayores a 10, dejando una carga negativa.
- Grupo Amino ($-\text{NH}_2$): posee un par de electrones no apareados, los cuales confieren carácter básico al compuesto. El NH_2 se protona a valores de pH mayores a 9 (Thompson *et al*, 1973)

Respecto a un modelo que represente su estructura, es importante precisar que se han sugerido varios de ellos. No obstante, dada la complejidad de estas moléculas se han considerado hipotéticos los mismos, ya que no son enteramente satisfactorios.

Un ejemplo de un modelo planteado por Stevenson y Cole (1986) se observa a continuación:

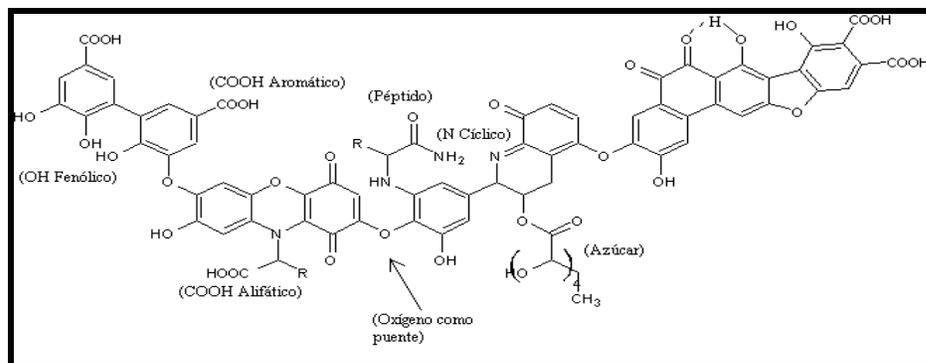


Figura N° 9. Modelo de la estructura del ácido húmico.

Debido a la variedad de grupos reactivos que involucra, estas sustancias proporcionan un amplio rango de interacciones químicas, dentro de las cuales se mencionan: se oxidan en presencia de oxidantes fuertes, actúan como agentes reductores, participan en el intercambio iónico, en las reacciones de formación de

complejos y en las interacciones donador-aceptor; asimismo pueden formar puentes de hidrógeno y comportarse como agentes tensoactivos. (Perminoiva *et al*, 2005)

Basados en lo anterior, se establece que los ácidos húmicos interactúan con la mayoría de las sustancias presentes en el medio ambiente y con variados agentes ecotóxicos como metales pesados, petróleo e hidrocarburos clorados, pesticidas, explosivos y nitro-aromáticos, entre otros.

En vista de que tales sustancias son sumamente reactivas y presentan un comportamiento similar a los surfactantes, se utilizan en la presente investigación como una alternativa para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, ya que pueden contribuir a la separación de la mezcla crudo/suelo, removiendo de esta forma los contaminantes.

A fin de lograr una mejor comprensión del tema, se muestra en la siguiente tabla las interacciones químicas de los diversos grupos funcionales que conforman los ácidos húmicos:

Tabla N° 5. Interacciones de los grupos funcionales presentes en los ácidos húmicos (Perminoiva *et al*, 2005).

<i>Grupo funcional</i>	<i>Tipo de interacción</i>
$-COOH$	<i>Formación de complejos e intercambio iónico</i>
$-OH$	<i>Formación de complejos Y puentes de hidrogeno</i>
$-C=O$	<i>Reacciones de oxido-reducción</i>
	<i>Interacciones donador-aceptor</i>
$-CH_n$	<i>Interacciones hidrofóbicas</i>

2.5 PETRÓLEO

Es una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos de todo tipo (parafínicos, nafténicos y aromáticos); entendiéndose por hidrocarburos, todas aquellas sustancias cuyas moléculas están constituidas exclusivamente por átomos de hidrogeno y carbono (Favennec *et al*, 2001).

En cuanto al contenido de los crudos, se sabe que presentan una serie de impurezas tales como: compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y oxigenados, compuestos organometálicos, principalmente a base de vanadio y níquel; además contienen agua y sales, que vienen en mayor o menor proporción con el crudo, tanto emulsionada como libre.

2.5.1 Fracciones del petróleo

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber:

- Saturados.
- Aromáticos.
- Resinas.
- Asfaltenos.

2.5.2 Gravedad API (°API)

Es un parámetro que permite cuantificar la densidad de un petróleo o crudo, o de una fracción o producto de éste, en función de su gravedad específica a 60 °F. La gravedad API se determina por la siguiente ecuación (Gary *et al*, 2001):

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\mathbf{g.e}} - 131.5$$

Dónde:

°API: Gravedad API de un crudo o corte.

g.e: Gravedad específica del crudo o fracción a 60 °F, con respecto a la gravedad específica del agua a 60 °F.

2.5.3 Clasificación del petróleo

Los crudos pueden clasificarse en términos de diversos criterios (Favenec *et al.*, 2001), entre los que cabe señalar:

En función de su gravedad API

- Condensados: > 43 °API
- Livianos : (30 - 42.9) °API
- Medianos: (24 - 29.9) °API
- Pesados: (10 - 23.9)°API
- Extra-pesados : < 10 °API

En función del tipo de compuestos o base de hidrocarburos

- Parafínicos
- Nafténicos
- Asfálticos
- De base mixta

De acuerdo al contenido de azufre:

En términos de su contenido de azufre (% peso de S) con frecuencia se distinguen dos categorías de crudos, los denominados “crudos dulces o *sweet crudes*” (<0,5 % de S), y los crudos “agrios o *sour crudes*”, con mas de 0,5 % de S.

2.6 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (HTP)

Dada la diversidad de compuestos que conforman el petróleo, generalmente no es práctico analizarlos a cada uno individualmente, siendo útil medir la cantidad total de hidrocarburos que se encuentran en una muestra particular de suelo, agua o aire. A este grupo de compuestos que constituyen el petróleo, se le denomina ‘hidrocarburos totales del petróleo’ (HTP). (Pellini, 2006)

Tradicionalmente, el impacto en suelos por hidrocarburos en sitios de exploración y explotación ha sido tratado tomando en consideración el contenido total de hidrocarburos de petróleo (HTP), ya que comúnmente se ha utilizado para establecer niveles objetivos de limpieza para suelo y agua.

2.7 REMEDIACIÓN

Actualmente, uno de los problemas ambientales más importantes es la contaminación de ecosistemas terrestres por derrames de hidrocarburos y sus derivados, que ocurren en las actividades de exploración, producción y transporte del petróleo. Para dar solución a esta problemática, existen métodos de tratamiento para recuperar suelos contaminados, los cuales en su conjunto se conocen como remediación. (Pardo *et al*, 2006)

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), recomienda el uso de técnicas de remediación de suelos que proporcionen de manera significativa y permanente, una “*reducción del volumen, toxicidad y movilidad de las sustancias peligrosas y contaminantes*” y define el término tecnología de tratamiento como “*cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias, que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas*” (US EPA, 2001).

2.7.1 Objetivos

Por otra parte, cualquier tecnología de remediación empleada para la recuperación de suelos, debe cumplir con alguno(s) de los siguientes objetivos:

- Separar los contaminantes del suelo, agua o algún otro medio afectado.
- Aislar o inmovilizar dichos contaminantes.
- Destruirlos.

El propósito fundamental de la remediación de suelos contaminados, es devolverle al mismo su valor ecológico y económico, evitando al máximo que los suelos y otros materiales tratados tengan como destino final el confinamiento. Existen diversas opciones para la disposición final de los suelos una vez tratados, siendo las más viables las que se mencionan a continuación:

- Regreso de los suelos tratados a su lugar de origen, siempre y cuando no generen un impacto negativo al ambiente, ni representen un riesgo para la salud y el ecosistema.
- Utilizarlos en lugares donde se desarrollen actividades industriales y comerciales.
- Emplearlos como materiales de construcción o combustibles.

El uso de una tecnología en particular dependerá, además de los factores mencionados, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada o proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala), condiciones particulares de cada sitio y de su costo. (Pellini, 2006)

2.7.2 Técnicas de remediación de suelos

Las tecnologías de remediación pueden agruparse de diferentes maneras, en base a los siguientes principios: lugar en que se realiza el proceso de remediación y tipo de tratamiento. Las clasificaciones anteriores se describen con más detalle a lo largo del tema. (Sellers, 1999; US EPA, 2001)

a) Lugar en que se realiza el proceso de remediación

- In situ: el tratamiento se lleva a cabo en el mismo sitio en donde se encuentra el suelo contaminado.
- Ex situ: en este caso se requiere realizar una excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de ser tratado, que puede realizarse en el mismo sitio o fuera de él.

b) Tipo de tratamiento.

▪ **Biológicos**

El término biorremediación se emplea para describir un conjunto de procesos que utilizan organismos vivos (plantas, hongos, bacterias), para degradar o transformar compuestos orgánicos tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos. Esta estrategia depende de las actividades catabólicas de los organismos y por consiguiente de su capacidad para utilizar los contaminantes como fuente de alimento y energía (US EPA, 2001).

En este sentido, PDVSA-INTEVEP ha desarrollado metodologías y formulaciones mejoradas del proceso de biodegradación con las proporciones idóneas de productos orgánicos y fertilizantes, registrados bajo las denominaciones de INTEBIOS[®] y BIORIZE[®] respectivamente.

INTEBIOS[®] es la marca comercial que engloba la composición y dosificación de compuestos orgánicos o biomasa vegetal y fertilizantes, para acelerar procesos de biotratamiento o biorremediación de diferentes desechos orgánicos de la industria petrolera, así como los procedimientos y control de aplicación de la tecnología, tanto a nivel de laboratorio para evaluar su factibilidad como en el campo para garantizar su efectividad y cumplir con las exigencias de la normativa ambiental. Describe la metodología óptima para el tratamiento de desechos y suelos impactados, al igual que las proporciones de compuestos orgánicos o biomasa vegetal y fertilizantes,

necesarios para acelerar el proceso de biodegradación, bajo las condiciones particulares de nuestros ecosistemas tropicales. (Infante et al, 1998)

Por su parte, la marca comercial BIORIZE[®] es un producto que incluye las proporciones óptimas de diferentes compuestos orgánicos en forma de biomasa vegetal, así como los fertilizantes orgánicos e inorgánicos necesarios para ajustar las relaciones C/P y C/N requeridas para estimular la actividad microbiana. (Infante et al, 1996)

Los nichos de aplicación de INTEBIOS[®] y BIORIZE[®] son diferentes, ya que están condicionados por: la disponibilidad de los materiales antes señalados en el área impactada, el volumen de desecho a tratar, la sensibilidad del ecosistema y la accesibilidad al área afectada. Para citar un ejemplo, en parques nacionales PDVSA-INTEVEP ha saneado 8.000 m² de suelos impactados por derrames de crudo, utilizando la metodología INTEBIOS[®] con el producto BIORIZE[®]. (Infante et al, 1998)

Adicionalmente, INTEBIOS[®] y BIORIZE[®] pueden utilizarse en forma combinada para tratar los ripsos de perforación base aceite generados durante las operaciones de exploración y producción, de una manera ambientalmente aceptable, mediante la combinación de prácticas de biorremediación, tales como: Landfarming y Composteo.

Algunas de las técnicas que comprenden tratamientos biológicos, se mencionan a continuación:

- **Bioventeo**

El bioventeo es una tecnología que tiene como objetivo estimular la degradación natural de compuestos biodegradables en condiciones aerobias. El aire es suministrado al sitio contaminado a través de pozos de extracción, por movimiento forzado (extracción o inyección), con el fin de proveer el oxígeno necesario para sostener la actividad de los microorganismos degradadores.

Se utiliza para tratar compuestos orgánicos biodegradables semivolátiles o no volátiles en la zona no saturada del subsuelo; asimismo, se ha logrado remediar exitosamente suelos contaminados con HTPs, solventes no clorados, pesticidas y conservadores de la madera, entre algunos otros químicos (Van Deuren *et al*, 1997).

Algunos factores que pueden limitar la efectividad del bioventeo son:

- Tipo y concentración del contaminante.
- Falta de nutrientes.
- Bajo contenido de humedad.
- Dificultad para alcanzar el flujo de aire necesario.

- **Fitorremediación**

La fitorremediación es un proceso que utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar y/o destruir contaminantes en suelos, lodos y sedimentos. Los mecanismos de fitorremediación incluyen: la rizodegradación, fitoextracción, fitodegradación y la fitoestabilización.

Puede aplicarse eficientemente para tratar suelos contaminados con compuestos orgánicos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX); solventes clorados, desechos de nitrotolueno, agroquímicos clorados y organofosforados, además de compuestos inorgánicos con Cd, Cr, Co, entre otros. Se ha demostrado también su eficiencia en la remoción de metales radioactivos de suelos y agua. (Sellers, 1999)

Existen varias limitaciones que deben considerarse para su aplicación:

- El tipo de plantas utilizado determina la profundidad a tratar.
- Altas concentraciones de contaminantes pueden resultar tóxicas.
- Puede depender de la estación del año.
- No es efectiva para tratar contaminantes fuertemente sorbidos.

- La toxicidad y biodisponibilidad de los productos de la degradación no siempre se conocen y pueden movilizarse o bioacumularse en animales.

- **Biorremediación en fase sólida (composteo)**

El composteo es un proceso biológico controlado, mediante el cual pueden tratarse suelos y sedimentos contaminados con compuestos orgánicos biodegradables, para obtener subproductos inocuos. El material contaminado se mezcla con agentes de volumen (paja, aserrín, estiércol, desechos agrícolas), que son sustancias orgánicas sólidas adicionadas con el propósito de mejorar el balance de nutrientes, así como para asegurar una mejor aireación y la generación de calor durante el proceso.

Por otra parte, se han obtenido resultados satisfactorios en la remediación de suelos contaminados con HTPs y gasolinas. Se ha demostrado también la reducción hasta niveles aceptables, en la concentración y toxicidad de explosivos (TNT). (Van Deuren *et al*, 1997)

Algunas limitaciones del proceso son:

- Necesidad de espacio.
- Necesidad de excavar el suelo contaminado, lo que puede provocar la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COVs).
- Incremento volumétrico del material a tratar.
- No pueden tratarse metales pesados.

- **Tratamientos térmicos:**

En este tipo de técnicas por medio de la acción del calor, se logra la volatilización, quema, descomposición o fusión de los contaminantes en el suelo. Se caracterizan por producir vapores, residuos sólidos (cenizas) y en ocasiones residuos líquidos que deben ser tratados. Si bien estos métodos poseen la ventaja de ser rápidos, tienen el inconveniente de ser costosos y en algunos casos destruyen el suelo.

Las tecnologías térmicas más importantes son: vitrificación, pirólisis y desorción térmica (US EPA, 2001).

- **Desorción térmica (DT):**

La desorción térmica es un proceso de separación física, que consiste en calentar el suelo con el fin de vaporizar y separar los contaminantes presentes. El calor acelera la liberación y transporte de los residuos a través del suelo, que luego son dirigidos hasta un sistema de tratamiento de gases con el uso de un gas acarreador o un sistema de vacío (US EPA, 2001).

Para lograr una mejor comprensión del proceso se muestra el siguiente esquema:

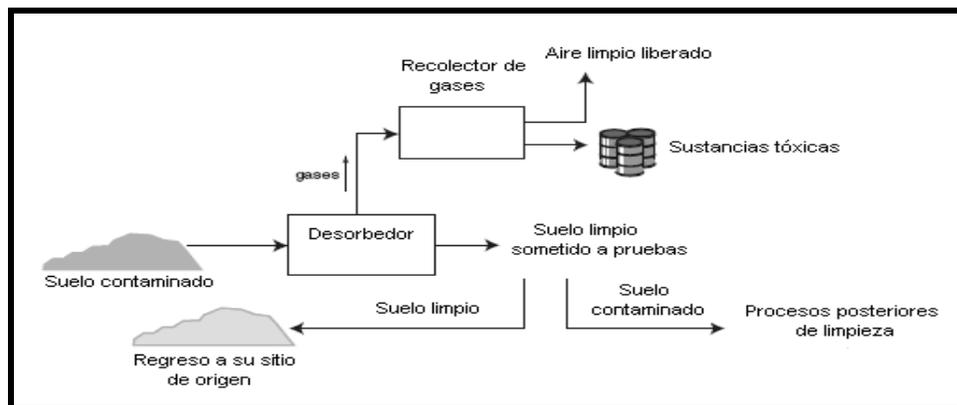


Figura N° 10 Esquema del proceso de desorción térmica. (Fuente: US EPA, 2001)

El suelo contaminado es sometido a una serie de etapas previas que involucran la trituration, secado, mezclado con arena y la remoción de residuos de gran tamaño, lo que permite limpiar el suelo de una manera fácil y uniforme. El material recolectado es enviado a un desorbedor, el cual funciona como un gran horno, calentando el suelo hasta que se produce la evaporación de los contaminantes presentes. Los gases tóxicos que salen del desorbedor se dirigen a un sistema de recolección de gases, que se encarga de limpiar el aire separándolo de las sustancias nocivas (US EPA, 2001).

Finalmente, se aplican varias pruebas al suelo que sale del desorbedor, con el propósito de comprobar si efectivamente cumple con los niveles reglamentarios para devolverlo a su sitio de origen; de no ser así, puede tratarse nuevamente en el desorbedor o bien utilizar otra técnica de remediación.

Los sistemas de desorción térmica pueden usarse para tratar sustancias orgánicas volátiles no halogenadas, gasolinas y pesticidas. Estas tecnologías no son efectivas en zonas saturadas, suelos muy compactos o con permeabilidad variable, además de que producen emisiones gaseosas. (Van Deuren *et al*, 1997)

▪ **Vitrificación**

El proceso de vitrificación utiliza una corriente eléctrica para fundir los suelos contaminados, alcanzándose temperaturas que van de 1600 a 2000 °C. El producto del proceso, es un material cristalino químicamente estable que no produce lixiviados, en donde quedan inmovilizados los contaminantes inorgánicos. (US EPA, 2001).

Una representación esquemática de esta técnica se observa a continuación:

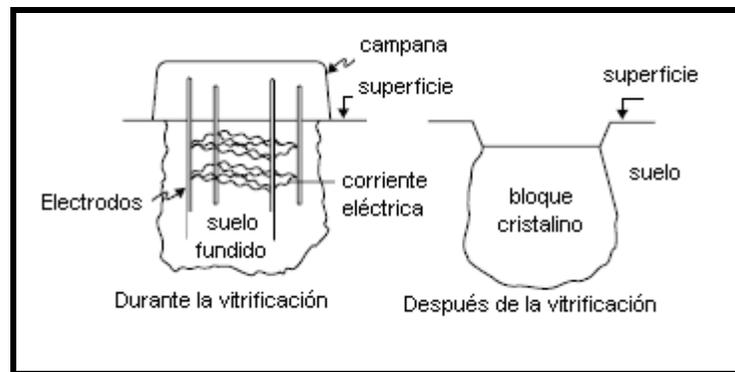


Figura N° 11. Esquema del proceso de vitrificación. (Fuente: US EPA, 2001)

En la zona contaminada se introducen cuatro electrodos y se hace circular a través de ellos una corriente eléctrica, lo cual ocasiona que el suelo se funda.

Una vez que cesa la transmisión de energía se deja enfriar el material, convirtiéndose posteriormente en un sólido bloque cristalino, quedando encapsulados parte de los contaminantes; el resto de los residuos tóxicos se eliminan con el calor

generado o bien se evaporan y luego son retenidos en una campana que abarca el área, permitiendo la recolección de los productos químicos gaseosos. (US EPA, 2001)

- **Pirólisis**

La pirólisis es la descomposición química de materiales orgánicos, inducida por calor en ausencia de oxígeno. El proceso normalmente se realiza a temperaturas de operación mayores a 430 °C. Los productos primarios formados de la pirólisis de materiales orgánicos son: gases residuales (metano, etano y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros), condensados acuosos y aceitosos y residuos sólidos carbonosos (coque), que pueden usarse como combustible (Riser-Roberts, 1998).

Se utiliza para tratar compuestos orgánicos semi-volátiles y pesticidas; además de desechos de alquitrán, pinturas y suelos contaminados con hidrocarburos. No es efectiva para destruir o separar sustancias inorgánicas en suelos.

- **Tratamientos físico-químicos**

Generalmente estas tecnologías se aplican *in situ* y están basadas en el aprovechamiento de las propiedades físicas y químicas de los contaminantes o del medio contaminado, a fin de destruir, separar o contener la contaminación.

Dentro de estos procedimientos se mencionan: la extracción de vapores del suelo, lavado de suelos, solidificación/estabilización, remediación electrocinética, extracción con solventes, entre otros (US EPA, 2001; Sellers, 1999).

- **Remediación electrocinética (RE)**

La remediación electrocinética es una tecnología que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, con la finalidad de separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos, lodos y sedimentos; mediante el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas. (Van Cauwenberghe, 1997)

Es un procedimiento aplicable cuando se está en presencia de contaminantes orgánicos polares y metales pesados, además de los BTX (Benceno, Tolueno, Xileno). A nivel piloto se ha utilizado para tratar contaminantes inorgánicos como Pb, Ni, Hg, As, entre otros. (Sellers, 1999)

En cuanto a limitaciones, se ha encontrado que la eficiencia del método disminuye en medios con un contenido de humedad menor al 10%. Por otra parte, la presencia de ciertos metales o materiales aislados pueden provocar variaciones en la conductividad eléctrica del suelo.

▪ Lavado de suelos

Es una técnica basada en el uso de soluciones acuosas para remover y separar la porción de suelo que está más contaminada. Las partículas finas, en las cuales se adhieren fuertemente los contaminantes, son extraídas del resto del suelo reduciendo de esta forma el volumen de material contaminado. Esta característica resulta ventajosa, debido a que disminuye los costos de limpieza y eliminación de los residuos. El lavado de suelos se ha utilizado en el tratamiento de químicos, tales como: hidrocarburos, pesticidas y metales pesados. (US EPA, 2001)

A continuación se presenta un esquema del proceso:

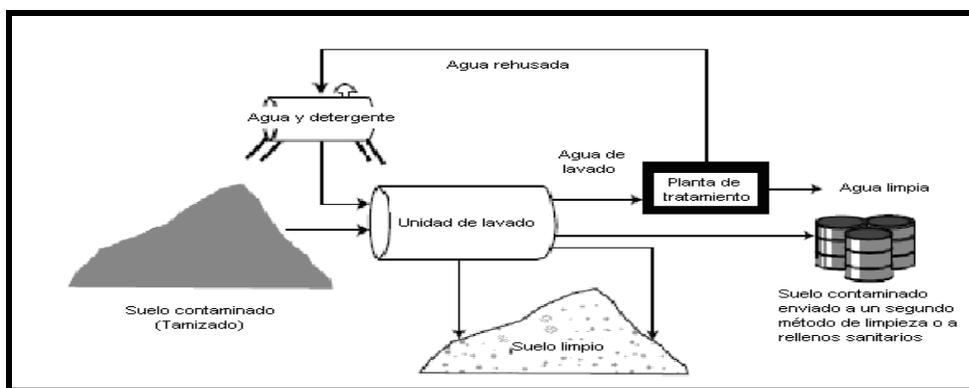


Figura N° 12. Representación esquemática del lavado de suelos. (Fuente: US EPA, 2001)

El primer paso del método consiste en tamizar el suelo excavado de la zona contaminada, para eliminar objetos grandes como rocas y escombros. El producto del

tamizado se coloca en una unidad de lavado, en donde se añaden agua y detergente. La mezcla de suelo y agua es pasada a través de tamices, mezcladores y aspersores de agua, de manera tal de limpiar las partículas finas de suelo; parte de los contaminantes se disuelven en el agua o permanecen en suspensión.

El agua contaminada es enviada a una planta de tratamiento, una vez limpia puede reutilizarse o disponerse a otros fines. En ocasiones, todos los contaminantes son removidos por el agua; sin embargo, las partículas de suelo deben ser sometidas generalmente a un proceso posterior de limpieza; estas pueden ser lavadas de nuevo en la unidad de lavado o se emplean otras técnicas como biorremediación o desorción térmica (US EPA, 2001).

El tiempo que tarda limpiar una zona depende de varios factores:

- Cantidad de partículas finas y desechos presentes en el suelo.
- Tipo de contaminante.
- Tamaño de la unidad de lavado.

- **Extracción con solventes**

La extracción con solventes es una operación unitaria, la cual como lo indica su nombre utiliza un solvente volátil para despojar los compuestos orgánicos presentes en el suelo. Una de las limitaciones de este método es que el líquido resultante de la extracción, requiere de un tratamiento posterior para remover o destruir los contaminantes; tampoco es útil para remover metales pesados como plomo, arsénico y selenio. (Sellers, 1999; Espinoza, 2003)

Con el propósito de realizar un estudio comparativo de los diferentes métodos de remediación de suelos, se presenta la Tabla N° 6:

Tabla N° 6. Cuadro comparativo de los tratamientos de remediación de suelos (US EPA, 2001).

<i>Tipo de tratamiento</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Tratamientos biológicos</i>	<i>Son efectivos en cuanto a costos</i>	<i>Requieren mayores tiempos de tratamiento</i>
	<i>Requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior</i>	<i>No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano</i>
<i>Tratamientos físico- químicos</i>	<i>Pueden realizarse en periodos cortos</i>	<i>Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse lo que aumenta en costos</i>
	<i>El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía.</i>	<i>Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación</i>
<i>Tratamientos Térmicos</i>	<i>Procesos de limpieza rápidos</i>	<i>Intensivos en manos de obra y capital.</i>
		<i>Son los mas costosos</i>

2.8 REMEDIACIÓN DE SUELOS MEDIANTE ADITIVOS Y PARTÍCULAS POLIMÉRICAS.

2.8.1 Antecedentes

La revisión bibliográfica de estudios previos relacionados con el uso de residuos poliméricos y surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, estuvo conformada por varias patentes cuyos autores se mencionan a continuación:

- **Process for remediating soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated phenols, US Patent 6,069,292 (2000).**

Murarka, Mason y Sims estudian en su trabajo la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos y fenoles clorados, basándose en la fotodegradación de los contaminantes. Aun cuando el principio que emplean estos autores no guarda relación con los objetivos de la presente investigación, resulta importante consultar esta patente y extraer algunas recomendaciones; por ejemplo, establecen un proceso de separación de las partículas finas y gruesas que conforman el suelo, con la finalidad de optimizar el transporte de solventes y aditivos, facilitando por lo tanto la eliminación de los contaminantes.

- **Treatment of soil contaminated with oil or oil residues, US Patent 6,153,017 (2000).**

Ward y Ajay desarrollaron un método para el tratamiento de suelos arcillosos y arenosos contaminados con lodos y ripios de perforación, empleando para ello materiales absorbentes de naturaleza hidrofóbica y baja densidad, tales como: espumas poliméricas y polímeros o copolímeros variados; además de surfactantes del tipo aniónico como alquilbencenos sulfonatos y no-iónicos como los alcoholes y fenoles etoxilados. En líneas generales, el procedimiento comprende el mezclado del suelo con agua y los componentes ya mencionados. Posteriormente, se deja decantar

el contenido para luego llevar a cabo la separación de la mezcla crudo/polímero de la solución acuosa obtenida. Este proceso no se limita únicamente a la remoción de los hidrocarburos presente en el suelo, sino que involucra el tratamiento posterior del polímero, con el fin de recuperar el crudo.

- **Adsorbent particles preparation method and treatment of soils polluted by hydrocarbons using said particles, US Patent 6,860,679 (2005).**

Patrice Stengel inventó un procedimiento de preparación de partículas poliméricas y describe en su trabajo el uso de dichas partículas en las tareas de remediación de suelos. Concretamente, esta técnica abarca la limpieza de suelos contaminados con crudo, haciendo uso de materiales adsorbentes constituidos por mezclas de varios polímeros, los cuales han sido reducidos a virutas mediante molienda mecánica y por consiguiente exhiben poros donde quedan retenidos los hidrocarburos. Una vez que el crudo se adhiere al polímero en un medio acuoso, por diferencia de densidades es separado del suelo limpio y se procede a la centrifugación de las partículas para extraer los hidrocarburos.

- **Method of removal of hydrocarbons from soils using solids loaded polymer foam, US Patent 6,962,467 (2005).**

Ryerson y Campbell contemplan en su patente el uso de cargas sólidas de espumas poliméricas para la recuperación de suelos, cuyo procedimiento se resume a continuación: un primer paso consiste en elaborar la carga sólida, la cual está constituida por una matriz polimérica porosa envuelta en zeolitas. En la siguiente etapa se procede a mezclar el suelo que contiene hidrocarburos con agua y el polímero, para finalmente recuperar el crudo retenido en los poros de la carga polimérica.

2.8.2 Descripción de la técnica en estudio.

El presente trabajo involucra el desarrollo de un método para la limpieza de suelos contaminados con hidrocarburos, haciendo uso de un solvente (agua) y varios aditivos, tales como: sustancias húmicas y surfactantes.

El suelo contaminado con crudo es mezclado con los materiales antes mencionados y posteriormente la mezcla resultante es separada en dos fases: la fase receptora de hidrocarburos y la que contiene el suelo limpio o con menor contenido de contaminantes. En la recuperación del crudo extraído mediante el lavado con los aditivos, se utilizó un sustrato constituido por partículas adsorbentes poliméricas.

Este procedimiento de remediación limita la solubilidad o movilidad del contaminante, asegurando que el mismo se mantenga en su forma menos móvil. Igualmente, se logró separar la mezcla crudo/polímero, debido a su menor densidad en comparación con el suelo y el agua.

El término suelo tal como se utiliza en esta investigación, hace referencia a cualquier material granular, mineral o vegetal y abarca por consiguiente arenas, arcillas, gravas, entre otros. Asimismo, se encuentra constituido por una mezcla de agua, crudo, aditivos orgánicos e inorgánicos y sólidos en suspensión.

Por su parte, el crudo contenido en el suelo proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco y se caracteriza por tener un valor de gravedad API menor a 10°.

En cuanto a los adsorbentes poliméricos utilizados, están constituidos por residuos de poliestireno, presentes en forma de polvo fino. Sin embargo, esta técnica no se limita únicamente a estos materiales, pudiéndose emplear polímeros o copolímeros seleccionados de polietileno, polipropileno, poliuretano, resinas epóxicas, fenólicas y de urea-formaldehído, e incluso mezclas de ellos; los cuales han sido utilizados por investigadores como Ward y Ajay en sus estudios de remediación de suelos.

Después de un análisis con microscopio electrónico, Patrice Stengel (US Patent 6,860,679 (2005)) descubre que los polímeros vistos a nivel microscópico conforman

una matriz de concatenaciones moleculares, originando alveólos, células o microcavidades. Estas estructuras celulares abiertas aumentan el área superficial específica de la partícula o la relación superficie/volumen, permitiendo que los hidrocarburos puedan ser retenidos en los poros.

A continuación, se presenta un esquema simplificado del ensayo experimental desarrollado en la presente investigación:

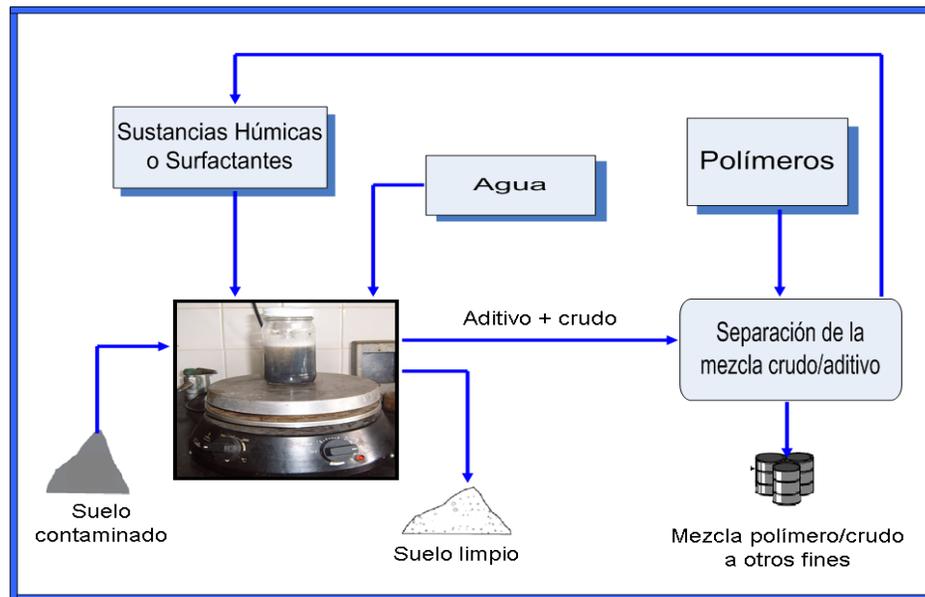


Figura N° 13. Esquema de la técnica de remediación estudiada. (Fuente: propia)

En el diagrama anterior se observa que el suelo contaminado con crudo se alimenta a un reactor por cargas tipo Batch (unidad de lavado); donde también se introducen agua y un aditivo (sustancias húmicas o surfactantes). Posteriormente, el contenido del recipiente es sometido a agitación mecánica, con el propósito de permitir el contacto de los materiales alimentados; al mismo tiempo se aplica calor para agilizar el proceso de remoción del crudo.

Después del lavado del suelo tuvo lugar la recuperación del crudo extraído, adicionando para ello poliestireno en polvo y formándose por consiguiente la mezcla polímero/crudo. Es importante destacar que la porosidad y el carácter hidrofóbico de los residuos poliméricos desempeñan un papel importante en la remediación, porque

promueven la retención del crudo; igualmente, la baja densidad de estos materiales (menor a la del agua) les proporciona una alta flotabilidad, facilitando la separación de las diferentes fases observadas.

La función del aditivo es disolver/emulsionar el crudo contenido en el suelo. No obstante, debe cuidarse la concentración del surfactante usado, ya que tiene que ser lo suficientemente elevada como para promover la movilización del contaminante, pero no tanto como para inhibir su retención en el polímero (US Patent 6,153,017(2000)). De esta manera, las sustancias que se desean remover pueden ser liberadas de las partículas de suelo como una emulsión y luego quedar retenidas físicamente en los polímeros.

Finalmente, es posible obtener suelos con un menor contenido de crudo y la mezcla polímero/crudo separada se dispone a otros fines, como por ejemplo para ser utilizada como combustible en hornos de cemento

En cuanto a las ventajas que ofrece este método se encuentran:

- Emplea equipos accesibles
- Permite reciclar y reutilizar materiales de desecho
- Los residuos que genera se utilizan en otras aplicaciones.
- Puede utilizarse para un amplio rango de contaminantes orgánicos y en suelos impregnados con todo tipo de hidrocarburos, ya sean ligeros o gasóleos pesados.

2.8.3 Criterios de limpieza considerados.

Los límites permisibles de hidrocarburos en suelos dependen de la disposición final del desecho (esparcimiento: 1% en peso, confinamiento: 3% en peso), según lo establece el decreto 2635 (modificación al Decreto 2289 sobre Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

El procedimiento empleado para dar cumplimiento a los objetivos del proyecto es el que se muestra a continuación:

3.1 Caracterización de la muestra de suelo virgen.

La textura del suelo es la proporción relativa por tamaños de partículas de arena, limo y arcilla; las cuales al combinarse permiten categorizar al suelo en una de las doce clases texturales. La determinación del tamaño de partículas del suelo puede realizarse entre otros métodos por el llamado procedimiento de la pipeta.

El método de la pipeta es un procedimiento de muestreo directo, que consiste en tomar una submuestra (alícuota) de una suspensión de suelo en agua, donde se está llevando a cabo un proceso de sedimentación, determinando el tipo de partícula en función de su velocidad de sedimentación, la cual es una función directa de su diámetro equivalente. (Fernández, 2006)

3.1.1 Interferencias

En el caso de suelos que contienen abundante materia orgánica, si no se realiza una buena eliminación de esta, puede interferir en la determinación de la textura.

3.1.2 Procedimiento

El cálculo de las fracciones que conforman el suelo consistió en pesar una muestra de éste (30 gramos) proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, a la cual se le añadieron 10 ml de Oxalato de Sodio saturado; seguidamente se trasvasó la mezcla a un cilindro graduado y se enrazó con agua destilada hasta un litro, se sometió a agitación todo el contenido y se dejó decantar.

Transcurridos 40 segundos, se procedió a tomar una alícuota con una pipeta de 25 ml a una distancia de 10 centímetros. En este tiempo han sedimentado las partículas de arena y permanecen en suspensión el limo y arcilla presentes en la muestra.

Dos horas después, se tomó una segunda alícuota con la pipeta, esta vez a una distancia de 3 centímetros; lo que permitió obtener el porcentaje de arcilla y con el valor anterior se calculó la fracción de limo. Finalmente, se determinó la fracción de arena por diferencia de peso con la muestra inicial.

Para obtener los porcentajes antes mencionados, las alícuotas extraídas se colocaron en frascos previamente pesados, que fueron llevados a la estufa hasta evaporarse por completo el agua, determinando así por gravimetría las diferentes fracciones del suelo. Es importante mencionar, que se realizó un ensayo en blanco solo con Oxalato de Sodio, ya que éste agente dispersante tiene un peso que influye en el procedimiento de cálculo.

Con los porcentajes de arena, limo y arcilla y mediante el uso del triángulo de textura (Fig 13) se determinó la textura del suelo. (Fernández, 2006)

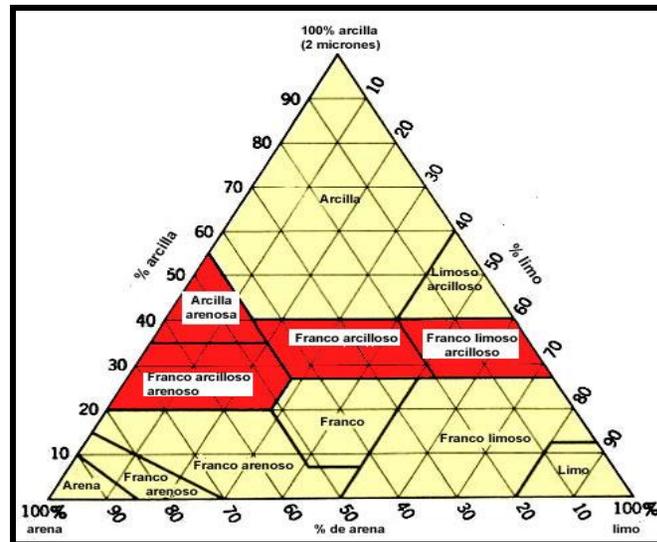


Figura N° 14. Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas.

3.2 Preparación de las muestra suelo/crudo por impregnación.

3.2.1 Procedimiento

Para la preparación de las muestras suelo/crudo se utilizó una muestra de suelo arenoso previamente caracterizada, así como un crudo extrapesado denominado Zuata, proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, cuyas propiedades se presentan en la siguiente tabla:

Tabla N° 7. Propiedades físicas y composición de un crudo Zuata de la Faja Petrolífera del Orinoco. (Barberi, 1998; Paez, 2008)

<i>Propiedades del crudo Zuata</i>	
<i>Gravedad, °API</i>	<i>9,1^a</i>
<i>Gravedad específica</i>	<i>1,01</i>
<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>1500-15000</i>
<i>Azufre, (%p)</i>	<i>>4</i>
<i>Sales, (lbs/bbl)</i>	<i>355</i>
<i>Nitrógeno (ppm)</i>	<i>>4000</i>
<i>Metales, ppm (Ni+V)</i>	<i>468</i>
<i>Acidez (TAN)</i>	<i>>3</i>
<i>Rangos de cortes, % volumétrico</i>	
<i>Nafta, <330°F</i>	<i>1</i>
<i>Kerosén, 330-480°F</i>	<i>1</i>
<i>Diesel, 480-650°F</i>	<i>8</i>
<i>VGO, 650-975°F</i>	<i>32</i>
<i>Residuo, 975°F</i>	<i>58</i>

El procedimiento consistió en disolver el crudo mediante un solvente orgánico apropiado (tolueno), para luego adicionarlo al suelo limpio y obtener un valor aproximado de 5% en peso. Después, se llevó a cabo la evaporación del solvente en un rotavapor; colocando para ello la solución a destilar en un balón principal, el cual se encontraba semisumergido en un baño de agua, cuya temperatura se ajustó a 70°C.

Seguidamente, se encendió la bomba de vacío con la finalidad de disminuir la presión dentro del dispositivo, de manera tal de descender el punto de ebullición del solvente.

Una vez que el tolueno se evapora y condensa por acción del refrigerante, cae en el balón de recepción; logrando separarse la mezcla suelo/crudo del solvente. Por otra parte, el equipo cuenta con un motor que hace girar el balón principal, permitiendo que el calentamiento de éste, en el baño de agua caliente, fuera uniforme. Este proceso permitió obtener una mezcla homogénea de crudo en suelo.

A continuación se muestra una fotografía del equipo que se utilizó en la preparación de la muestra suelo/crudo:

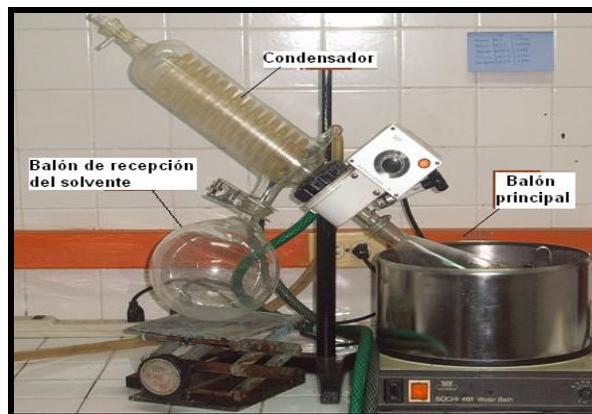


Figura N° 15. Fotografía de un rotavapor. (Fuente: propia)

3.3 Diseño de los experimentos de extracción y recuperación del crudo.

Los porcentajes de remoción y recuperación del crudo en las muestras suelo/crudo, se evaluaron mediante el diseño de ensayos por carga (Batch), siendo las variables consideradas:

- Temperatura de proceso.
- Uso y concentración de un aditivo.
- pH de la solución sobrenadante.
- Uso de residuos poliméricos.

Los diferentes ensayos realizados se presentan a continuación:

Ensayo N° 1: Lavado de la muestra suelo/crudo con una solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.

Ensayo N° 2: Lavado de la muestra suelo/crudo con una solución acuosa de Sustancias Húmicas.

Ensayo N° 3: Lavado de la muestra suelo/crudo con una solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado (EO₆).

Ensayo N° 4: Lavado de la muestra suelo/crudo con una solución acuosa de Hidróxido de Sodio.

Ensayo N° 5: Mezclado del líquido sobrenadante del lavado con poliestireno, sólo para el aditivo con el mejor desempeño en la remoción del crudo.

Ensayo N° 6: Centrifugación del líquido sobrenadante del lavado para el aditivo con mayor remoción del contaminante.

3.3.1 Procedimiento

- **Lavado de la muestras suelo/crudo con las diferentes soluciones.**

El procedimiento consistió en colocar una muestra de suelo/crudo en un recipiente, al cual se adicionaron un solvente y un aditivo. Se procedió posteriormente a la agitación magnética de los componentes por un intervalo de media hora y se dejó decantar el contenido del recipiente por un lapso de 5-10 minutos. Una vez que se observaron las dos fases, tuvo lugar la separación manual del líquido sobrenadante y el sólido decantado, debido a la diferencia de densidades.

Finalmente, se sometieron a extracción ambas fases, a fin de cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo extraídos con el lavado.

La metodología antes descrita se realizó a dos valores de temperatura (25°C y 50°C) y concentración solvente/aditivo variables, a excepción del lavado con NaOH que se efectuó a 25°C y a una concentración de 0,1 Molar; asimismo se llevaron a cabo tres lavados consecutivos para cada muestra suelo/crudo.

- **Recuperación del crudo extraído luego del lavado con los aditivos.**

El proceso de recuperación del crudo contenido en el líquido sobrenadante que se obtuvo con la técnica de lavado que proporcionó una mejor remoción de los hidrocarburos, estuvo conformado por varias opciones:

Centrifugación

El procedimiento consistió en centrifugar el líquido sobrenadante del lavado por espacio de 5 minutos a una velocidad de 2000 rpm; esto con el propósito de romper la emulsión y separar el crudo extraído de la solución acuosa del aditivo. Con este método fue posible observar claramente una separación de fases, ya que se obtuvo un sobrenadante con un menor contenido de hidrocarburos y en el fondo quedó asentado el crudo, combinado con una pequeña porción de suelo que ha quedado en suspensión luego de los lavados.

Posteriormente, se extrajo el crudo depositado mediante la adición de tolueno; la mezcla suelo/crudo/solvente se introdujo en la estufa hasta evaporar la máxima cantidad de solvente, para luego someter a extracción Soxhlet el crudo recuperado y así cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo (HTP).

Es importante destacar que la centrifugación se realizó a dos valores de pH, tanto en un medio básico propio de las soluciones de lavado (Sustancias Húmicas y Dodecil Sulfato de Sodio) como en medio ácido, añadiendo para ello una solución diluida de H₂SO₄ hasta fijar el pH entre 2-3; pudiéndose estudiar el efecto de esta variable en la recuperación del crudo removido de la muestra suelo/crudo original.

Mezclado del líquido sobrenadante del lavado con poliestireno.

Antes de recuperar el crudo contenido en el líquido sobrenadante del lavado mediante el mezclado con poliestireno, éste debió ser tratado previamente y para ello se tomó como muestra una caja de CD (disco compacto comercial), la cual está fabricada de poliestireno “cristal”.

Se procedió a triturar y pulverizar el poliestireno hasta obtener un polvo fino, con un tamaño de partícula específico, capaz de pasar a través de un tamiz de 0,8mm; luego de esta preparación se añadió el polímero a la mezcla crudo/solvente/aditivo, quedando el crudo retenido físicamente en el polvo.

La baja densidad de este material facilitó la posterior separación de la mezcla crudo/polímero de la solución acuosa del aditivo. Finalmente, el líquido sobrenadante restante fue sometido a un proceso de centrifugación para recuperar cualquier contenido de crudo remanente.

En el proceso de lavado de la mezcla suelo/crudo se utilizaron recipientes de vidrio comunes (250 ml) como los que se observan a continuación:



Figura N° 16. Recipientes empleados en el lavado. (Fuente: propia)

La agitación magnética y la temperatura son factores de suma importancia en el proceso de lavado, por tal razón se dispuso de una plancha de agitación y calentamiento como la siguiente:



Figura N° 17. Plancha de agitación y calentamiento. (Fuente: propia)

3.4 Cuantificación del porcentaje de humedad de la muestra luego del lavado.

3.4.1 Procedimiento

El método utilizado para esta medición fue el gravimétrico, ya que la humedad se calculó por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda y después de haberse secado a 80°C en la estufa, hasta obtener un peso constante. Es necesario conocer el porcentaje de humedad de la muestra luego del lavado, para realizar el balance de masa por componentes, que permitió determinar el contenido de HTP y agua, antes y después de la extracción. (Fernández, 2006)

3.5 Extracción de los hidrocarburos por reflujo (Soxhlet)

Para extraer los hidrocarburos del suelo se utilizó el método de reflujo con equipo Soxhlet, tomando como referencia las normas 3540C y 3541 de la US EPA (1996, 1994).

La extracción Soxhlet es una técnica analítica ampliamente utilizada para la extracción de compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles de sólidos como suelos, lodos y residuos, mediante la acción de un solvente orgánico volátil apropiado.

3.5.1 Procedimiento

La muestra sólida (suelo/crudo) obtenida después del lavado con el solvente y los aditivos se mezcló con sulfato de sodio anhidro, a fin de fijar químicamente el agua residual; posteriormente se colocó en un cartucho de papel o fibra de vidrio y se introdujo en el extractor.

El solvente es evaporado y luego condensado por acción del refrigerante, y cae gota a gota en el depósito interior que contenía la muestra a extraer, produciéndose un contacto íntimo entre el solvente y los hidrocarburos presentes en la muestra, ocurriendo la transferencia de masa de estos. Por su parte, el solvente acumulado en la cámara interna del extractor es succionado y devuelto al matraz inferior que continúa calentándose, por lo que el solvente es destilado de nuevo, repitiéndose así el proceso durante un tiempo determinado.

La estructura de un extractor Soxhlet se presenta en la siguiente figura:

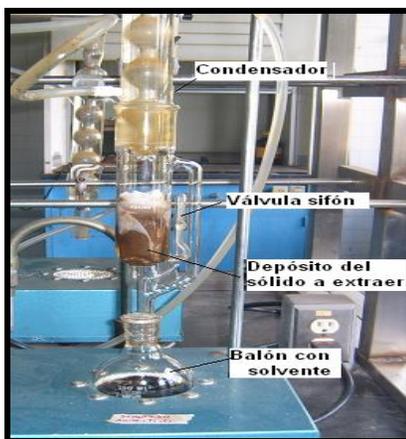


Figura N° 18. Esquema de un extractor Soxhlet. (Fuente: propia)

3.6 Cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP)

Después de realizar la extracción y/o fraccionamiento de los hidrocarburos contenidos en una muestra de suelo, estos se cuantificaron empleando para ello un método gravimétrico; sin embargo, para dar cumplimiento a este objetivo se hizo necesario desarrollar cada uno de los pasos antes mencionados.

La técnica consistió en medir la masa de los contaminantes totales extraídos por medio de una balanza analítica, luego de que el solvente es evaporado y el extracto orgánico obtenido es pesado; esta cuantificación es llamada HTPs y es reportada como porcentaje de la muestra total en peso seco. (US EPA 821-B94-004, 1995)

3.6.1 Interferencias

Este método no es adecuado para mediciones de hidrocarburos ligeros que volatilizan a temperaturas por debajo de 70–85°C.

3.6.2 Procedimiento

Una vez culminado el proceso de extracción Soxhlet, se procedió a la evaporación del solvente (tolueno) hasta obtener peso constante. Primeramente, se pesó el recipiente sólo donde se depositaría el extracto orgánico obtenido, luego se introdujo el solvente en el mismo y se llevó a la estufa a 60°C hasta que se evaporó la máxima cantidad de solvente.

Finalmente, se pesó el recipiente con el extracto libre de solvente; la diferencia en peso corresponde al contenido total de HTPs. Para hacer el cálculo de la concentración de hidrocarburos totales de petróleo provenientes de la muestra, se consideró la cantidad de suelo pesado para la extracción, así como la humedad de la muestra.

La estufa y los recipientes utilizados para la evaporación del solvente, se presentan en las figuras 19 y 20 respectivamente:



Figura N° 19. Estufa. (Fuente: propia)



Figura N° 20. Recipientes empleados para la evaporación del solvente. (Fuente: propia)

3.7 Cuantificación de la eficiencia de separación de la mezcla suelo/crudo.

En base a los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) medidos tanto en la muestra inicial suelo/crudo como en el sólido decantado y el líquido sobrenadante, después del proceso de lavado con los diferentes aditivos, se desarrolló un balance de masa por componentes para cuantificar los porcentajes de remoción del crudo y de esta manera determinar si es eficiente el proceso de lavado del suelo con los diferentes aditivos.

3.8 Definición de las condiciones óptimas de lavado y tratamiento del líquido sobrenadante.

Con los resultados obtenidos de los ensayos experimentales antes mencionados, se realizó un estudio comparativo de los porcentajes de remoción y recuperación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP), con la finalidad de identificar las condiciones de temperatura, concentración, uso de residuos poliméricos y pH más efectivas para la remediación de suelos.

3.9 Cuantificación del calor de combustión de la mezcla polímero/crudo

La capacidad calorífica o calor de combustión de un combustible, es la máxima cantidad de calor que se puede obtener de él cuando se quema en forma completa y sus productos son enfriados hasta la temperatura original de la mezcla aire-combustible. (Kurt et al, 2007)

Para medir el calor de combustión se coloca una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, denominado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno a 20 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la Figura N° 21; la combustión se inicia mediante una resistencia eléctrica y el calor producido por la reacción de combustión se puede calcular con exactitud al registrar el aumento de temperatura en el agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua contenida en el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en el que se hacen las mediciones. (Arencibia et al, 2007)

3.9.1 Procedimiento

Se pesó 1 gramo de la mezcla polímero/crudo (limpia y seca) y se fabricó una pastilla, utilizando para ello una prensa; éste material se colocó en el portamuestra de la bomba calorimétrica. Posteriormente, se procedió a llenar con 2 litros de agua destilada el recipiente del calorímetro y se cortó un trozo de alambre de ignición, el

cual se ató firmemente a los electrodos de la bomba calorimétrica, asegurándose que el alambre toque la muestra. Se cerró la bomba, la cual se presuriza con oxígeno a 20 atmósferas y se introdujo en el recipiente de agua, el que a su vez se colocó dentro de la camisa adiabática.

Una vez que se alcanzó el equilibrio térmico entre los distintos componentes del sistema, se tomó nota de la temperatura del agua en la bomba. Seguidamente, se presionó el interruptor correspondiente a la ignición. En este momento el hilo de hierro se torna incandescente y se funde, formándose óxido de hierro y quemando completamente el combustible (mezcla polímero/crudo). A partir de ese instante la temperatura comenzó a subir rápidamente y una vez que se estabilizó se tomó nota de la temperatura registrada. (Arencibia et al, 2007)

Finalmente, mediante un balance de energía se determinó la capacidad calorífica de la mezcla polímero/crudo, para así evaluar la factibilidad de su uso como combustible en hornos de cemento.

Un esquema de los componentes de una bomba calorimétrica se observa a continuación:

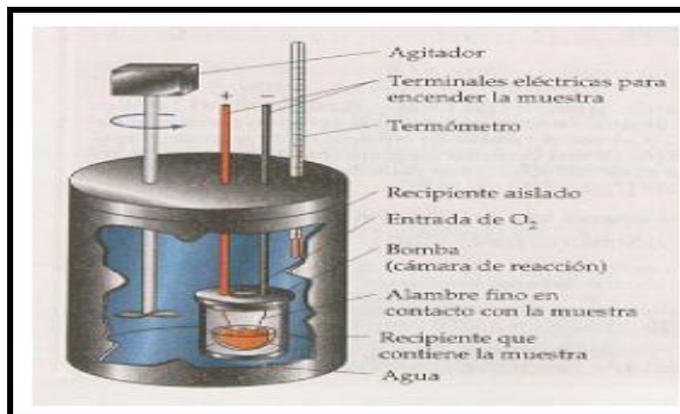


Figura N° 21. Esquema de una bomba calorimétrica. (Fuente: Rapin et al, 1997)

3.10 Caracterización de las sustancias húmicas

3.10.1 Procedimiento

Las sustancias húmicas utilizadas en la presente investigación provienen del proceso de potabilización de las aguas del río Caroní; en donde son extraídas mediante el uso de soluciones alcalinas como KOH. Las propiedades de este aditivo cambian con las estaciones seca y lluviosa, razón por la cual se hizo necesario realizar una caracterización de las mismas, que consistió en determinar el contenido de sustancia activa y el pH de dos soluciones de sustancias húmicas correspondientes a ambas estaciones.

Este aditivo se presenta como una solución acuosa constituida por una serie de fracciones, tales como: ácidos húmicos, fúlvicos y huminas, además de cierto porcentaje de NaOH y sales en suspensión, que representan el contenido de sustancia activa de la muestra.

El método utilizado para la medición del porcentaje de sustancia activa fue el gravimétrico y dicho valor se calculó como la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda y después de haberse secado a 80°C en la estufa, hasta obtener un peso constante. Por su parte, el pH se obtuvo con la ayuda de un pH-metro.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de las pruebas experimentales desarrolladas durante este trabajo, los cuales dan cumplimiento a los objetivos anteriormente planteados:

4.1 Caracterización de la muestra de suelo virgen.

En la siguiente tabla se muestran los porcentajes de arena, limo y arcilla obtenidos luego de la caracterización de la muestra de suelo virgen:

Tabla N° 8. Caracterización de las fracciones de una muestra de suelo virgen.

<i>Fracciones de suelo</i>	<i>Porcentaje de limo (%)</i>	<i>Porcentaje de arena (%)</i>	<i>Porcentaje de arcilla (%)</i>
	3,9	93,1	3,0
<i>Tipo de suelo</i>	<i>Arena</i>		

En base a los porcentajes de arena, limo y arcilla obtenidos y con la ayuda del triangulo de textura se determinó que el tipo de suelo empleado para la elaboración de las muestras suelo/crudo corresponde a una arena; la cual se caracteriza por tener un tamaño de partícula que oscila entre 0,05-2 mm. Este tamaño de grano facilitó las tareas de remoción del crudo, ya que el grado de dificultad de la extracción de hidrocarburos del suelo se incrementa con el aumento en el contenido de arcillas. (US Patent 6,860,679 (2005))

4.2 Caracterización de la muestra suelo/crudo antes de los experimentos de extracción del crudo.

Los porcentajes de humedad, crudo y concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) contenidos en la muestra suelo/crudo antes de los experimentos de extracción se presentan en la Tabla N° 9:

Tabla N° 9. Caracterización de las condiciones iniciales de la muestra suelo/crudo.

<i>Humedad</i>		<i>Contenido de crudo</i>		<i>Concentración de HTP</i>	
<i>Porcentaje (%)</i>	<i>Desviación estándar (δ)</i>	<i>Porcentaje (%)</i>	<i>Desviación estándar (δ)</i>	$\left(\frac{\text{mgHTP}}{\text{Kg suelo seco}} \right)$	<i>Desviación estándar (δ)</i>
0,58	0,06	5,10	0,13	51304	1263

La muestra suelo/crudo empleada en esta investigación presentó un bajo contenido de humedad, lo cual era de esperarse debido a que el procedimiento posterior a su elaboración en el rotavapor consistió en llevarla a la estufa para evaporar el solvente residual.

Por otra parte, la cantidad de crudo presente en la muestra en base seca es reportada como concentración de hidrocarburos totales de petróleo, cuyo valor obtenido es de 51304 mg TPH/Kg suelo seco, aproximadamente 5,1% de HTP.

Los valores mostrados corresponden al promedio de tres réplicas, realizadas con la finalidad de garantizar tanto la reproducibilidad de los resultados como la homogeneidad de la mezcla.

4.3 Cuantificación de la eficiencia de separación de la mezcla suelo/crudo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP), así como los porcentajes de remoción del

crudo en las muestras suelo/crudo, después del proceso de lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.

Tabla N° 10. Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.

Temperatura (°C ± 0,1)	Concentración Surfactante/Agua (%p/p)	Concentración de HTP en el suelo $\left(\frac{\text{mgHTP}}{\text{Kg suelo seco}} \right)$	Porcentaje de crudo removido (% HTP)
25	5	22179	56,77
50	5	6765*	86,81*
25	9	19274	62,43
50	9	12614	75,41

*Valor promedio de un conjunto de tres réplicas

Se observa que el experimento realizado a 50°C y 5% p/p proporcionó el menor contenido de HTP en el suelo, lo que se traduce en un porcentaje de crudo removido del 86,8%.

Al estudiar la influencia de la concentración (a temperatura constante) se presentaron dos situaciones: a temperatura ambiente (25°C) se obtuvo que el aumento de esta variable favorece la remoción de los hidrocarburos, debido a que existe una estrecha relación entre la concentración del surfactante y la tensión interfacial hidrocarburo-agua, disminuyendo esta última al aumentar la cantidad de surfactante en la solución acuosa, facilitando por lo tanto la emulsión del crudo presente en la muestra de suelo.

No obstante, al variar la temperatura de operación a 50°C el efecto fue el contrario; en este sentido, Salager (1993) señala que el aumento de la temperatura favorece la micelización, es decir, se alcanza la concentración micelar crítica (CMC)

a menor concentración del surfactante, lo cual implica que la fase acuosa está saturada y por mas que se añada surfactante no se producirá una variación en el porcentaje de crudo removido.

En el presente caso no solo no aumentó sino que disminuyó la eficiencia de extracción de HTP al aumentar la concentración de surfactante a 50 °C. Sin embargo, es importante destacar que por razones de disponibilidad de materiales no se realizaron réplicas de este último ensayo y no es posible concluir si es estadísticamente diferente al anterior.

Asimismo, se encontró que al aumentar la temperatura (a concentración fija de surfactante) se produce un incremento en el porcentaje de remoción del crudo; la razón de este comportamiento obedece a que la solubilidad del surfactante crece proporcionalmente con la temperatura, dando como resultado un mayor poder de detergencia, lo cual concuerda con lo planteado por Salager (2004).

El proceso de remoción de los hidrocarburos contenidos en las muestras suelo/crudo se aprecia visualmente en la figura 22, en donde es posible distinguir como varió el color de la muestra inicial a medida que se realizaron los distintos lavados.



Figura N° 22. Proceso de lavado de la muestra suelo/crudo con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio. (Fuente: propia)

Finalmente, la inspección del suelo sometido a la extracción sucesiva con los tres lavados, muestra claramente la eficacia del proceso aún cuando persisten pequeñas gotas remanentes de crudo emulsionado (Figura N° 23).

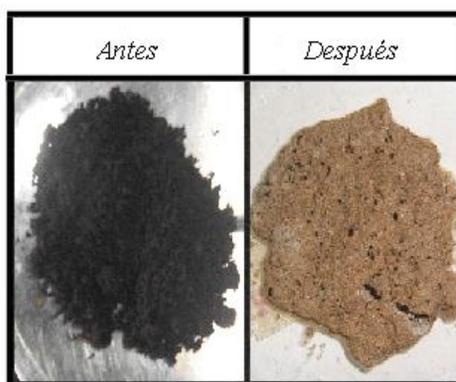


Figura N° 23. *Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio. (Fuente: propia)*

Otro de los aditivos utilizado como estrategia para la remediación de suelos contaminados con crudo fueron las sustancias húmicas, las cuales proporcionaron los siguientes resultados:

Tabla N° 11. *Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas.*

<i>Temperatura (°C ± 0,1)</i>	<i>Concentración Surfactante/Agua (%p/p)</i>	<i>Concentración de HTP en el suelo $\left(\frac{\text{mgHTP}}{\text{Kg suelo seco}} \right)$</i>	<i>Porcentaje de crudo removido (% HTP)</i>
25	1	14528	71,68
50	1	14878	71,00
25	2	13645	73,40
50	2	14133	72,45

Los valores reportados en la tabla anterior muestran que el incremento en la concentración de la solución acuosa de sustancias húmicas, dio como resultado un aumento en el porcentaje de HTP removidos del suelo; esto como consecuencia de la naturaleza de tales sustancias, ya que la fracción de ácidos húmicos que la conforma

se comporta como un agente tensoactivo según Perminova et al (2005), por lo que la tensión interfacial entre los hidrocarburos y el agua es menor a una mayor concentración, mejorando la emulsión del crudo contenido en el suelo y facilitando por lo tanto las tareas de remediación.

La temperatura por su parte no tuvo efectos significativos en el porcentaje de remoción de los hidrocarburos.

En términos generales, los resultados obtenidos no presentan diferencias considerables de acuerdo a los parámetros de concentración y temperatura seleccionados, aun cuando el mayor porcentaje de crudo removido se logra a 25°C y 2% p/p de concentración.

Para establecer una verdadera comparación es necesario realizar un análisis estadístico a las réplicas de cada ensayo; sin embargo, este procedimiento se llevó a cabo únicamente para los mejores resultados registrados en cuanto a extracción del crudo.

Igualmente, se realizó un estudio cualitativo de la remoción de los hidrocarburos luego del lavado con este aditivo, observándose un menor contenido de crudo en comparación con la muestra original (Figura N° 24); no obstante, el suelo adquiere una coloración un tanto más oscura que en el lavado con el surfactante aniónico, producto de la coloración marrón propia de las sustancias húmicas.



Figura N° 24. *Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas. (Fuente: propia)*

Aparte del Dodecil Sulfato de Sodio se utilizó un surfactante no-iónico como aditivo para el lavado del suelo contaminado, tal es el caso del Nonilfenol Etoxilado (EO₆), cuyo desempeño se aprecia en la Tabla N° 12:

Tabla N° 12. Caracterización del sólido decantado luego del lavado con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado (EO₆).

<i>Temperatura (°C ± 0,1)</i>	<i>Concentración Surfactante/Agua (%p/p)</i>	<i>Concentración de HTP en el suelo $\left(\frac{\text{mgHTP}}{\text{Kg suelo seco}} \right)$</i>	<i>Porcentaje de crudo removido (% HTP)</i>
25	2	39750	22,52
25	3	46064	10,21
50	2	43724	14,78
50	3	39787	22,45

Durante el lavado de la mezcla suelo/crudo se observaron ciertas diferencias con respecto al Dodecil Sulfato de Sodio; en primer lugar, la selección de la concentración a usar estuvo determinada por una característica propia de los alquil fenoles etoxilados que es la formación de la fase gel.

En vista de tal condición se emplearon bajas concentraciones, las cuales proporcionaron menores porcentajes de remoción del crudo en comparación con los aditivos antes mencionados.

Aunque este procedimiento se realizó con el propósito de eliminar los contaminantes, la muestra de suelo resultante del lavado presentó un abundante contenido de Nonilfenol en forma de gel; como consecuencia de esto los resultados se vieron afectados, debido a que el surfactante ocasiona interferencias en la extracción de los hidrocarburos por el método Soxhlet y su posterior cuantificación.

A causa de esta situación, los resultados reportados no muestran una tendencia definida en cuanto a los efectos de las variables temperatura y concentración sobre el porcentaje de crudo removido.

Un ejemplo de la baja remoción de los hidrocarburos del suelo se presenta en la siguiente figura, donde se comparan cualitativamente la mezcla suelo/crudo original y la resultante de los tres lavados consecutivos con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado (EO₆):

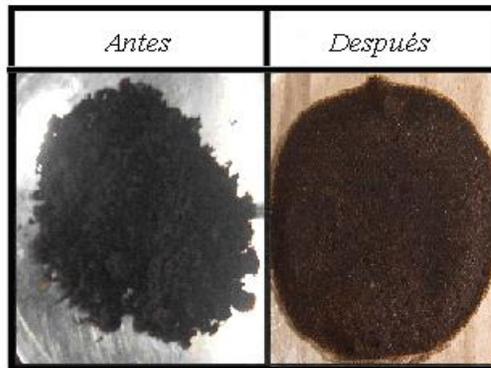


Figura N° 25. Contenido de crudo antes y después del lavado con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado. (Fuente: propia)

4.4 Definición de las condiciones óptimas de lavado.

Para definir las condiciones de temperatura y concentración que permiten que la remoción de los hidrocarburos del suelo sea óptima, se realizó un estudio comparativo de los mejores resultados obtenidos durante los ensayos experimentales con los diferentes aditivos, cuya síntesis se aprecia en el siguiente gráfico:

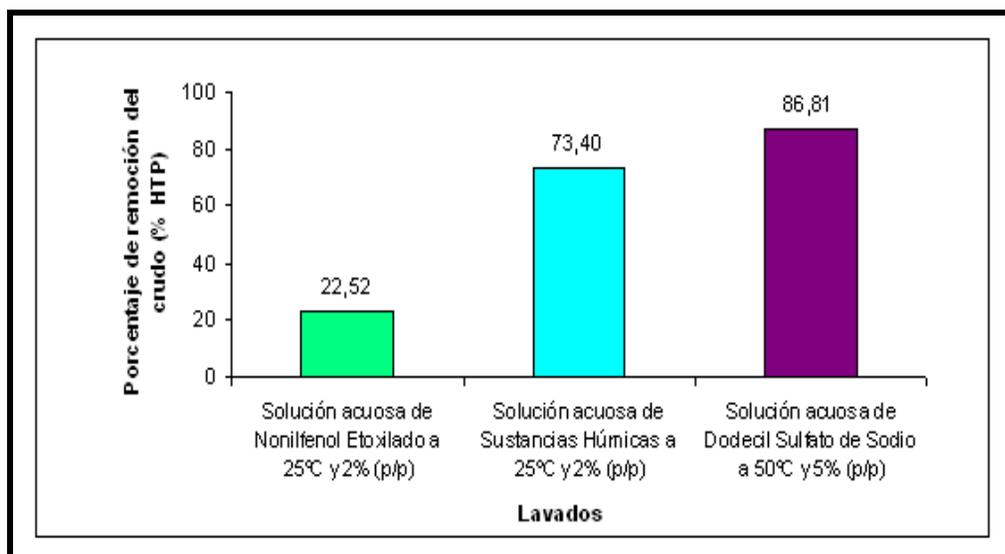


Figura N° 26. Comparación del porcentaje de remoción del crudo después del lavado con los aditivos.

Al comparar los porcentajes de remoción del crudo, resulta evidente que las condiciones óptimas corresponden al lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio a 50°C y 5 % p/p de concentración (surfactante/agua). No obstante, las sustancias húmicas también proporcionan altos porcentajes a una menor concentración y temperatura; además hay que tomar en cuenta que los surfactantes tienen un costo asociado, mientras que estas sustancias son desechos generados en el proceso de potabilización de las aguas del río Caroní.

Por su parte, el lavado con la solución acuosa de Nonilfenol Etoxilado (EO₆) no mostró un buen desempeño en la remoción de los hidrocarburos presentes en el suelo.

En base a los resultados obtenidos se establece que los aditivos que se comportan como agentes tensoactivos aniónicos, lo cual es el caso del Dodecil Sulfato de Sodio y las sustancias húmicas, son más eficientes en el proceso de remediación de suelos que los surfactantes no-iónicos como el Nonilfenol Etoxilado (EO₆).

En este sentido, se hace necesario introducir el concepto de balance hidrofílico-lipofílico (HLB), cuya definición se basa en el hecho de que cualquier molécula de

emulsionante contiene grupos hidrofílicos y lipofílicos. La relación existe entre las proporciones en que ambos se encuentran en la molécula se define como valor HLB. (Fernández, 1983)

Los emulsionantes con un HLB comprendido entre 7-11 propician la formación de emulsiones de agua en crudo (W/O); como por ejemplo, el Nonilfenol Etoxilado (EO₆) que tiene un HLB igual a 10,7. (Sasol Olefins & Surfactants, 2009)

Contrario a esto, los agentes tensoactivos con un HLB mayor a 12 forman emulsiones de crudo en agua (O/W), debido a que el aumento de este número origina un incremento en la afinidad del surfactante por la fase acuosa (Delgado et al, 2007). En este rango se encuentra el Dodecil Sulfato de Sodio, cuyo valor de HLB es igual a 40 (Salager, 1998); asimismo, se considera que las sustancias húmicas también originan emulsiones de este tipo, tomando como referencia los porcentajes de HTP removidos mediante el lavado con este aditivo, ya que se desconoce su valor de HLB.

La formación de emulsiones de crudo en agua (O/W) facilita el proceso de extracción de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) de las muestras suelo/crudo, a diferencia de las del tipo agua en crudo (W/O) y es por ello que los tensoactivos aniónicos utilizados proporcionaron altos porcentajes de remoción.

De haberse utilizado un surfactante no-iónico con un HLB superior a 12, se habrían logrado mejores resultados. Al respecto, autores como Ward y Ajay (2000) utilizaron un surfactante no-iónico denominado IGEPAL CO-630 en sus estudios sobre remediación de suelos, el cual tiene un HLB de 13 y obtuvieron un porcentaje de remoción del crudo del 92% a una concentración del 0,05% p/v (Surfactante/agua).

Como consecuencia de los resultados obtenidos y tomando en cuenta las ventajas que representa el uso de las sustancias húmicas, se consideran al igual que el Dodecil Sulfato de Sodio como una buena estrategia para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, a las condiciones de temperatura y concentración reportadas en el grafico anterior.

Finalmente, se realizaron un conjunto de réplicas del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio a las condiciones óptimas, para garantizar la reproducibilidad de los experimentos; estos ensayos extras se muestran en la siguiente tabla:

Tabla N° 13. Réplicas de las condiciones óptimas del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio.

<i>Réplica</i>	<i>Porcentaje de crudo removido (% HTP)</i>	<i>Promedio (HTP)</i>	<i>Desviación estándar (δ)</i>
<i>1</i>	<i>84,38</i>	<i>86,81</i>	<i>2,81</i>
<i>2</i>	<i>89,89</i>		
<i>3</i>	<i>86,17</i>		

En vista de la baja desviación estándar de la muestra se considera que los resultados obtenidos son reproducibles.

4.5 Definición de las condiciones óptimas para el tratamiento del líquido sobrenadante.

Una vez definidas las mejores condiciones de lavado, el paso siguiente consistió en recuperar el crudo contenido en la solución acuosa del Dodecil Sulfato de Sodio, considerando para ello varias opciones que permitieron definir bajo que circunstancias es óptima la recuperación. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

Tabla N° 14. Cuantificación del porcentaje de crudo recuperado por centrifugación y mezclado con poliestireno del líquido sobrenadante.

<i>Tratamiento del sobrenadante</i>	<i>pH del líquido sobrenadante</i>	<i>Concentración de HTP</i> $\left(\frac{\text{mgHTP}}{\text{Kg suelo seco}} \right)$	<i>Porcentaje de crudo recuperado (%)</i>
<i>Centrifugación (medio básico)</i>	8,15	27388	53,38
<i>Centrifugación (medio ácido)</i>	3,03	26510	51,67
<i>Tratamiento con poliestireno</i>	8,34	<i>Polímero:</i> 26833	80,6
		<i>Líquido:</i> 14518	

La variable a considerar en la recuperación del crudo mediante el centrifugado del líquido sobrenadante fue el pH. En primer lugar se realizó la centrifugación de la solución acuosa de surfactante/crudo a las condiciones de pH que se obtienen directamente del lavado, es decir, en medio básico; obteniéndose al respecto un porcentaje de crudo recuperado del 53,38%.

Paralelamente a esto, se llevó a cabo la centrifugación de otra solución sobrenadante pero en medio ácido, adicionando para ello ácido sulfúrico con la finalidad de que parte del crudo emulsionado precipitara; sin embargo, al cambiar el pH del medio no se observó a simple vista un cambio aparente, lo cual se evidencia en el porcentaje de crudo recuperado, igual al 51,67%.

Otra de las estrategias para el tratamiento del líquido sobrenadante consistió en mezclar esta solución con poliestireno cristal en forma de polvo, quedando parte del crudo emulsionado retenido físicamente en el polímero (Figura N° 26). El crudo remanente en el sobrenadante fue extraído mediante centrifugación, recuperándose en

total un 80,6 % de los HTP removidos de la muestra suelo/crudo; este resultado demuestra que la adición de poliestireno mejora considerablemente la recuperación de los hidrocarburos totales de petróleo.

Esta tendencia concuerda con los estudios realizados por los investigadores Ward y Ajay (2000), quienes emplearon residuos de poliestireno expandido, así como espumas de poliestireno para la retención de los hidrocarburos emulsionados por la adición de un surfactante, alcanzándose porcentajes de remoción del 70% y 92% para cada tipo de polímero respectivamente.



Figura N° 27. Muestra del poliestireno antes y después del mezclado con crudo.

(Fuente: propia)

Por otra parte, para facilitar la comprensión de la información suministrada en las tablas anteriores, se presenta a continuación un esquema de la distribución porcentual del crudo removido del suelo, luego del lavado con la solución acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio y su tratamiento posterior:

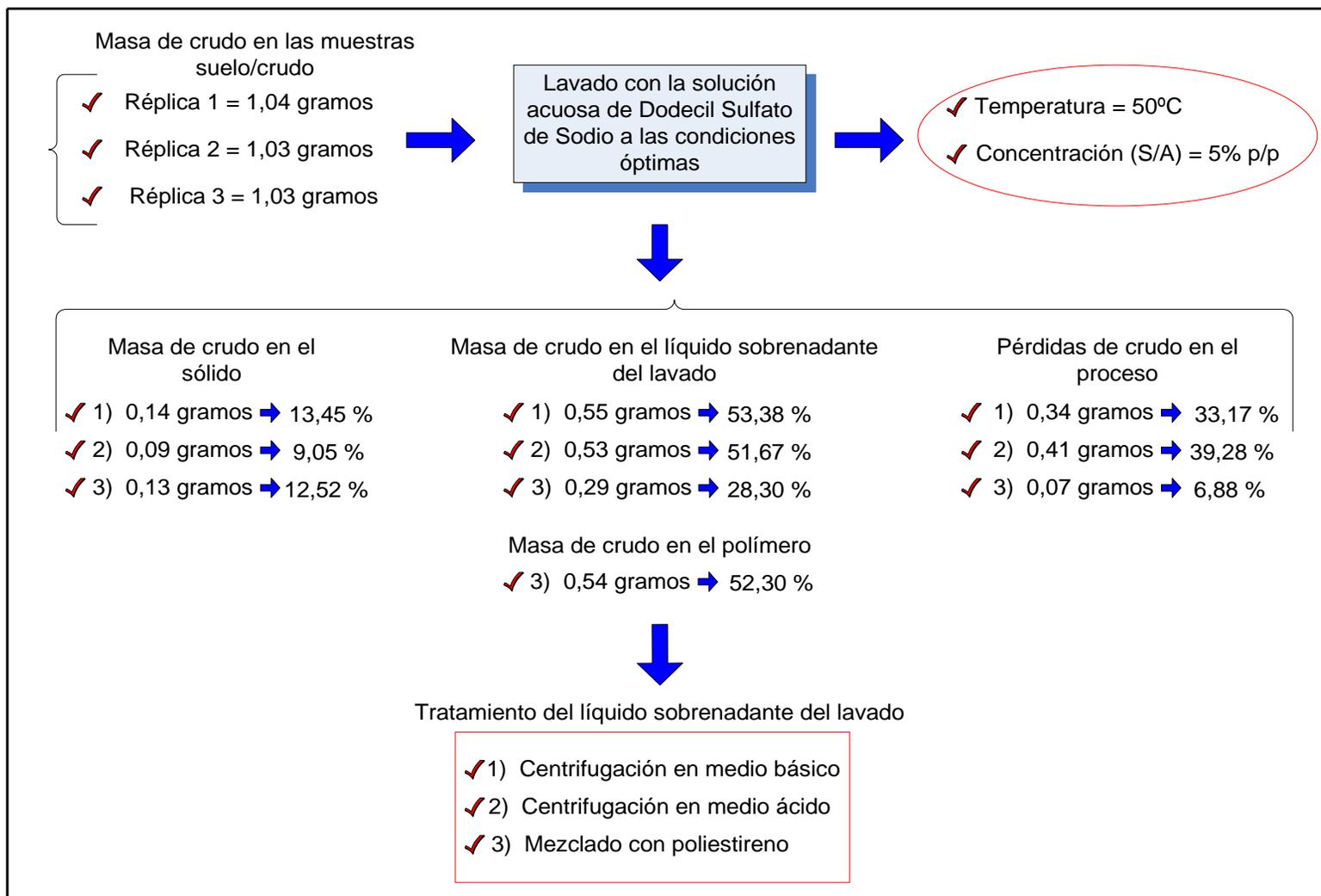


Figura N° 28. Esquema de la distribución del crudo después del proceso de remediación. (Fuente: propia)

Al realizar un seguimiento de la distribución del crudo removido del suelo se pudo constatar que luego del lavado queda remanente en el sólido un bajo porcentaje de crudo, garantizando con ello la emulsión de los HTP por acción del surfactante.

Como ya se había mencionado, el uso de poliestireno en conjunto con la centrifugación del sobrenadante permite una mayor recuperación de los hidrocarburos extraídos, aun cuando no fue posible recuperarlos en su totalidad.

Las pérdidas de crudo reportadas son considerables y se calcularon como la diferencia entre la masa inicial de crudo y el contenido remanente en el sólido, así como el crudo recuperado mediante la centrifugación y mezclado del líquido sobrenadante con poliestireno.

La causa del alto porcentaje de pérdidas obedece a que la muestra utilizada en los ensayos experimentales fue muy pequeña; se partió de 20 gramos de muestra suelo/crudo, la cual tenía un 5% de crudo y con el lavado se perdían aproximadamente unos 2 gramos de suelo. Asimismo, durante las pruebas se observó que parte del crudo extraído del suelo se adhería tanto a las paredes de los recipientes de lavado, como a la pastilla de agitación y los tubos de la centrifuga, contribuyendo por lo tanto al aumento de las pérdidas.

4.6 Cuantificación del calor de combustión de la mezcla polímero/crudo.

La principal característica de un combustible es su poder calorífico, que es el calor desprendido por la combustión completa de una unidad de masa (Rapin et al, 1997); en la siguiente tabla se presentan algunos ejemplos de poderes caloríficos de sustancias combustibles, a fin de compararlos con la capacidad calorífica de la mezcla crudo/polímero:

Tabla N° 15. Capacidades caloríficas de sustancias combustibles de uso común.

(Kurt et al, 2006)

Combustible	Capacidad calorífica (Kcal/Kg)
Gas Natural	12800
Gasolina	11000
Gas oil	10200
Fuel oil	9600
Coque	7800
Hulla	4000

Las capacidades caloríficas tanto del polímero solo como de la mezcla crudo/polímero se presentan a continuación:

Tabla N° 16. Capacidades caloríficas del polímero solo y la mezcla crudo/poliestireno.

Combustible	Capacidad calorífica promedio (Kcal/Kg)	Desviación estándar (δ)
Poliestireno	9575	184
Mezcla crudo/poliestireno	9043	229

La capacidad calorífica obtenida para el poliestireno es ligeramente mayor a la de la mezcla crudo/polímero; al respecto es importante mencionar una serie de aspectos que influyeron directamente en la disminución del poder calorífico de la

mezcla, tales como: presencia de humedad, restos de suelo suspendidos, así como un bajo contenido de crudo, ya que la muestra inicial de la que se partió fue muy pequeña.

De acuerdo a estos resultados resulta evidente que el contenido de crudo adherido al material polimérico, no realiza un aporte considerable a la capacidad calorífica del material solo. A pesar de esto, es necesario eliminar la mezcla crudo/polímero porque es tóxica; asimismo, esta estrategia le da utilidad a los residuos de polímeros.

Finalmente, en base a los valores reportados en la tabla N° 15 se considera que dicha mezcla proporciona un alto poder calorífico semejante al de un fuel oil, por lo que podría utilizarse como combustible, por ejemplo, en hornos de cemento.

4.7 Caracterización de las sustancias húmicas.

Las sustancias húmicas utilizadas en la presente investigación constituyen un desecho generado en el proceso de potabilización de las aguas del río Caroní; cuya extracción se lleva a cabo mediante una serie de elusiones sucesivas con Hidróxido de Sodio (NaOH). Este aditivo se presenta como una solución acuosa sumamente viscosa, de color negro o marrón oscuro, constituida por una serie de fracciones tales como: ácidos húmicos y fúlvicos, huminas, NaOH, agua y sales.

Durante el desarrollo de los experimentos con las sustancias húmicas se presentó un inconveniente; el lote utilizado en los primeros ensayos se terminó y fue sustituido por una muestra fresca correspondiente a otra época del año, encontrándose que el comportamiento de este aditivo cambió considerablemente.

A causa de esta situación se midieron los contenidos de sustancia activa y pH de ambos lotes, a fin de descubrir el origen de tales diferencias (Tabla N° 17) y de esta manera tomar las acciones correctivas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla N° 17. Caracterización de las Sustancias Húmicas.

<i>Lotes</i>	<i>Contenido de sustancia activa (%)</i>	<i>pH de la solución</i>
<i>1</i>	<i>12,49</i>	<i>13,21</i>
<i>2</i>	<i>11,25</i>	<i>9,00</i>

El contenido de sustancia activa de ambos lotes mostró resultados similares, por lo que esta propiedad no explica las diferencias entre las muestras; caso contrario fue el del pH que difiere considerablemente.

Para evaluar el efecto del pH, se ajustó el mismo en el nuevo lote de sustancias húmicas (lote N° 2), adicionando por lo tanto NaOH (8 Molar) hasta llevar el pH de 9 a 13, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla N° 18. Réplicas de las condiciones óptimas del lavado con la solución acuosa de Sustancias Húmicas.

<i>Réplica</i>	<i>pH de la solución de sustancias húmicas</i>	<i>Porcentaje de crudo removido (% HTP)</i>
<i>Lote N° 1</i>	<i>13,21</i>	<i>73,40</i>
<i>Lote N° 2</i>	<i>9,00</i>	<i>29,25</i>
<i>Lote N° 2</i>	<i>13,15</i>	<i>62,46</i>

La primera réplica corresponde al lote de sustancias húmicas empleado durante las pruebas de lavado ya presentadas, mientras que los otros dos ensayos están relacionados con la nueva solución antes y después de ajustar el pH.

El aumento en el porcentaje de crudo removido es la prueba de que el pH influye considerablemente en las propiedades de tales sustancias. Al respecto, autores como Stevenson y Cole (1986) plantean que la reactividad de este aditivo y por lo

tanto los efectos sobre el suelo y las plantas, están estrechamente relacionados con el tipo y concentración de grupos funcionales que la conforman (Stevenson et al, 1986); la disociación de grupos carboxílicos e hidroxilos se incrementa con el aumento del pH según Plaster (1997), aumentando el carácter de tensoactivo aniónico de las sustancias húmicas y por lo tanto favoreciendo la emulsificación del crudo presente en el suelo.

En vista del cambio que generó el aumento del pH se realizó un ensayo de lavado solo con hidróxido de sodio (NaOH), para determinar en que porcentaje contribuye a la remoción de los hidrocarburos presentes en la muestra de suelo; los resultados alcanzados se presentan en la tabla N° 19:

Tabla N° 19. Cuantificación del porcentaje de crudo removido del suelo después del lavado con la solución acuosa de Hidróxido de Sodio.

<i>Temperatura (°C ± 0,1)</i>	<i>Concentración (Molar)</i>	<i>pH de la solución</i>	<i>Concentración de HTP en el suelo $\left(\frac{mgHTP}{Kg\ suelo\ seco}\right)$</i>	<i>Porcentaje de crudo removido (% HTP)</i>
25	0,1	12,50	24645	51,96

El porcentaje de crudo removido en el lavado con la solución acuosa de hidróxido de sodio fue bastante alto, por lo que el aporte de este aditivo al proceso de remediación de suelos es considerable; no obstante, no hay que desconocer el efecto que ejercen las sustancias húmicas en el lavado, sobre todo si se compara con los porcentajes de remoción mostrados en la Tabla N° 11.

El origen de este comportamiento obedece a que el crudo Zuata contiene ácidos nafténicos y al agregar una base se produce la saponificación de estos (Chávez et al, 2003), lo cual da como resultado la emulsión del crudo presente en el suelo.

Luego de esta prueba y tomando en consideración el efecto del aumento del pH en la remoción de los hidrocarburos, podría considerarse que una de las posibles causas de las diferencias entre ambos lotes de sustancias húmicas es el contenido de hidróxido presente en la solución, lo cual trae como consecuencia una variación en el pH de las mismas. Tampoco se puede dejar de lado que la extracción de las sustancias húmicas durante el proceso de potabilización del agua del río Caroní, puede variar, así como la naturaleza de dichas sustancias con las estaciones seca y lluviosa.

CONCLUSIONES

Después de realizar un análisis detallado de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales, se llegó a las siguientes conclusiones:

- La mayor remoción de crudo del suelo (86,81%) se logró con un surfactante aniónico (Dodecil Sulfato de Sodio) a 50°C y 5% p/p de concentración.
- El aumento de la temperatura de operación mejora el poder de detergencia del surfactante aniónico (Dodecil Sulfato de Sodio).
- La influencia de la concentración surfactante/agua sobre la remoción de los HTP está limitada por la concentración micelar crítica.
- La temperatura no tuvo efectos significativos en la remoción del crudo mediante el lavado con sustancias húmicas.
- La concentración del surfactante no-iónico utilizado está limitada por la formación de la fase gel y su baja solubilidad en agua.
- Los surfactantes con un HLB mayor a 12 deben ser más eficientes en la remoción de crudo en suelo.
- La variación del pH no afecta el porcentaje de crudo recuperado.
- La adición de poliestireno facilita la separación de la mezcla crudo/aditivo.
- La mezcla crudo/poliestireno puede ser utilizada como combustible en hornos de cemento.
- El pH de las sustancias húmicas varía con la estación del año.

RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo de este trabajo surgieron algunas limitaciones e interrogantes que no se estudiaron por razones de tiempo, por lo cual se presentan a continuación una serie de recomendaciones para futuras investigaciones:

- Utilizar una mayor cantidad de muestra suelo/crudo para los lavados.
- Determinar el porcentaje de crudo removido en cada lavado.
- Realizar una caracterización detallada de las fracciones de las sustancias húmicas.
- Ampliar los rangos de las variables temperatura y concentración, a fin de obtener los mínimos necesarios para lograr un alto porcentaje de remoción de los hidrocarburos.
- Estudiar los efectos de los aditivos empleados en esta investigación sobre otro tipo de suelos.
- Realizar un estudio económico para determinar la factibilidad del uso de las sustancias húmicas y el Dodecil Sulfato de Sodio en la remediación de suelos.
- Estudiar el comportamiento de otros materiales poliméricos en cuanto a la retención del crudo y la capacidad calorífica de la mezcla resultante.
- Realizar pruebas de control con agua (100%) a 25°C y 90°C (1 atm).
- Usar sistemas de mezcla conocida para estimar la energía de mezcla del proceso de extracción.

BIBLIOGRAFÍA

1. Álvarez, S., Vincent, M y Zaragoza, J (2006). **Ciencia y tecnología de los polímeros**. [Libro en línea]. Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <http://books.google.es/books?q=ciencia+y+tecnologia+de+los+polimeros> [Consulta: 2008, Octubre 15].
2. Arencibia, A., Arsuaga, J., Coto, B y Suárez, I (2007). **Laboratorio de Química Física**. [Libro en línea]. Editorial Universitaria Ramón Areces. Disponible en: <http://books.google.co.ve/books?id=ACcrCVbj10sC&pg=PA53&dq=practica+de+calorimetria>. [Consulta: 2008, Octubre 22].
3. Barberi, E (1998). **El pozo ilustrado**, 4ta ed. Caracas: PDVSA. 196 p.
4. Billmeyer, F (1981). **Ciencia de los polímeros**. [Libro en línea].Reverté. Disponible en: <http://books.google.es/books?id=vL9QrpOKsQcC&pg=PA409&dq=poliestireno> [Consulta: 2008, Octubre 15].
5. Chávez, G., Vivas, E., Bravo, B., Ysambertt, F y Márquez, N (2003). **Isolation and characterization of neutral, acid and basic fractions from a heavy crude oil and its natural surfactants**. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. [Revista en línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0254-07702003000300001&script=sci_arttext. [Consulta: 2009, Mayo 19].
6. Ciavatta, C., Antisari, L y Sequi, P (1988). **A first approach to the characterization of the presence of humified materials in organic fertilizers**. Agrochimica 32: 510-517.
7. Delgado, N., Ysambertt, F., Montiel, C., Chávez, G., Cáceres, A., Bravo, B y Márquez, N (2007). **Evaluation of oil in water emulsions with non-ionic and anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry**. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. [Revista en línea]. Disponible en: <http://www.scielo.org.ve/pdf/rftiuz/v30n2/art02.pdf>. [Consulta: 2009, Mayo 21].

8. Espinoza, J (2003). **Tratamiento y disposición final de residuos industriales generados en una refinería**. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias geográficas. Lima, Perú. [Revista en línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1561-08882003000100003&script=sci_arttext. [Consulta: 2008, Octubre 19].
9. Favennec, J., Trambouze, P. y Wauquier, J (2001). **Petroleum Refining**. [Libro en línea]. Editions TECHNIP. Disponible en: http://books.google.es/books?id=V6VTqs2KgWQC&printsec=frontcover&dq=Petroleum+refining,+clasificaci+on+de+crudos&source=gbp_summary_r&cad=0 [Consulta: 2008, Octubre 23].
10. Fernández, J (1983). **Pavimentos bituminosos en frío**. [Libro en línea]. Editorial Reverte. Disponible en: <http://books.google.es/books?id=VvBi0ApDZ0C&printsec=frontcover>. [Consulta: 2009, Mayo 03].
11. Fernández, L (2006). **Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados**. [Libro en línea]. Instituto Nacional de Ecología de México. Disponible en: <http://books.google.es/books?q=Manual+de+t%C3%A9cnicas+de+n%C3%A1lisis+de+suelos+aplicadas+a+la+remediaci%C3%B3n+de+sitios+contaminados&btnG=Buscar+libros>. [Consulta: 2008, Octubre 15].
12. Gary, J y Handwerk, G (2001). **Petroleum refining: technology and economics**, 4ta edición. USA: Marcel Dekker Inc.455 p.
13. Infante, C., Viale-Rigo, M., Cachutt, R., Salcedo, M., y Liendo, F (1996). **Biotratamiento de Rípios Base Aceite, Corpoven-Barinas. Caso Pozo Bejucal 2E**. INT-STE-00892.
14. Infante, C; Viale-Rigo, M; Romero, M.; Arias, M.; Vasquez, P (1998). **Formulación y metodología de biorremediación o biotratamiento INTEBIOS®**. INT-M-0317, INTEVEP.

15. Kurt, C y Gonzalez, V (2006). **Termodinámica**. [Libro en línea]. Pearson Educación. Disponible en: http://books.google.es/books?id=1rIBBXQhmCwC#reviews_anchor. [Consulta: 2009, Mayo 15]
16. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España. **Fichas Internacionales de Seguridad Química**. [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&c e=&referencia=&rtecs=&nu=&einecs=&y=19&x=32&cas=&icsc=&text=dod ecil+sulfato+de+sodio>. [Consulta: 2008, Octubre 15].
17. Mosquera, C., Bravo, I. y Hansen, E (2007). **Comportamiento estructural de los Ácidos Húmicos obtenidos de un suelo Andisol del Departamento del Cauca**. Revista Colombiana de Química. [Revista en línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-28042007000100003&sc ipt=sci_arttext [Consulta: 2008, Octubre 19].
18. Murarka, I., Mason, B y Sims, R. **Process for remediating soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated phenols**. US Patent 6,069,292 (2000).
19. **Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos** (Decreto N° 2.635). (1998, Julio 22). Gaceta Oficial de la República de Venezuela, N° 5.245 (Extraordinario), Agosto 3, 1998.
20. Nudelman, N (2004). **Química Sustentable**. [Libro en línea]. Universidad Nacional del litoral. Disponible en: <http://books.google.es/books?id=DkQnfw1MuyUC&pg=PA175&dq=Nudelman,+quimica+sustentable#PP1,M1>. [Consulta: 2008, Octubre 10].
21. Páez, R. (2008, febrero 12-13). **Proyectos de mejoramiento de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco: diferencias y similitudes**. Ponencia

presentada en el 1^{ER} Congreso Internacional de Crudos Pesados. Maturín: Baker Energy de Venezuela.

22. Pardo, J., Perdomo, M y Benavides, J. **Efecto de la adición de fertilizantes inorgánicos compuestos en la degradación de hidrocarburos en suelos contaminados con petróleo a nivel de laboratorio.** [Resumen en línea] Tesis, Universidad de la Salle. Disponible en: http://www.unicolmayor.edu.co/invest_nova/NOVA/artorig4_2.pdf. [Consulta: 2008, Septiembre 20].
23. Pellini, L. **Biorremediación estimulada por efluentes cloacales tratados de suelos contaminados con hidrocarburos.** [Resumen en línea] Tesis. Argentina, Universidad Nacional del Comahue, 2006. Disponible en: <http://www.tesis.bioetica.org/lp1.htm> [Consulta: 2008, Septiembre 20].
24. Perminova, I., Hatfield, K y Hertkorn, N (2005). **Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice.** NATO Science Series. Disponible en: [http://books.google.es/books?id=ke0ROik8kXgC & pg=PA30&dq=Semple,remediation#PPP1,M2](http://books.google.es/books?id=ke0ROik8kXgC&pg=PA30&dq=Semple,remediation#PPP1,M2). [Consulta: 2008, Octubre 12].
25. Plaster, E (1997). **La ciencia del suelo y su manejo.** Paraminfo. Madrid. 148-162.
26. Rapin, P y Jacquard, P (1997). **Instalaciones frigoríficas: Física Aplicada.** [Libro en línea]. Marcombo, S.A. Disponible en: http://books.google.es/books?id=LAc3sKX0B_MC&pg=PA127&dq=poder+calorífico. [Consulta: 2009, Mayo 15].
27. Riser-Roberts, E (1998). **Remediation of petroleum contaminated soils.** [Libro en línea]. CRC Press. Disponible en: http://books.google.es/books?id=NegqBYA7G6oC&dq=Biodegradation+and+bioremediation,+Alexander+1994&source=gbs_summary_s&cad=0. [Consulta: 2008, Octubre 12].
28. Rodriguez, F (2006). **Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización.** [Libro en línea]. Editorial Diaz de Santos.

Disponible en: http://books.google.es/books?id=xAvNbixfFpcC&source=gs_navlinks_s. [Consulta: 2009, Mayo 24].

29. Ryerson, J y Campbell, C. **Method of removal of hydrocarbons from soils using solids loaded polymer foam**. US Patent 6, 962,467 (2005).
30. Salager, J (1993). **Surfactantes en solución acuosa**, 2da ed. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química. 28p.
31. Salager, J (1998). **Formulación HLB, PIT, R de Winsor**, 2da ed. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química. 18p.
32. Salager, J y Fernandez, A (2004). **Surfactantes: Generalidades y materias primas**, 1ra ed. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química. 24p.
33. Salager, J., Fernandez, A y Scorzza, C (2004). **Surfactantes no-iónicos**, 1ra ed. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química. 28p.
34. Sasol Olefins & Surfactants (2009). **Alcoholes etoxilados: soluciones versátiles para aplicaciones técnicas**. [Catálogo en línea]. Disponible en: http://www.sasolos.com/products/pdf/Alcohol20Ethoxilates_ES.pdf. [Consulta: 2009, Mayo 20].
35. Schnitzer, M., Khan, S.U (1978). **Soil organic matter**. [Libro en línea]. Elsevier Scientific Publishing Company. Disponible en: http://books.google.es/books?id=nUmMTWcaPkMC&pg=PR3&source=gs_selected_pages&cad=0_1. [Consulta: 2009, Mayo 20].
36. Sellers, K (1999). **Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation**. [Libro en línea]. CRC Press. Disponible en: http://books.google.es/books?id=-Wav5TwgeV8C&printsec=frontcover&dq=Sellers+1999,+remediation&source=gs_summary_s&cad=0 [Consulta: 2008, Octubre 12].
37. Stengel, P. **Adsorbent particles preparation method and treatment of soils polluted by hydrocarbons using said particles**. US Patent 6,860,679 (2005).

38. Stevenson, F.J; Cole, M.A, 1986. **Cycles of soil carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients**. John Wiley & Sons. Second Edition.
39. Thompson; Troeh. (1973). **Soils and soil fertility**. McGraw Hill. Third Ed. 332-33.
40. United States Environmental Protection Agency (2001). **A Citizen's Guide to Bioremediation**. [Publicación en línea]. Disponible en: www.epa.gov/superfund/sites [Consulta: 2008, Octubre 19].
41. United States Environmental Protection Agency (2001). **A Citizen's Guide to Thermal desorption**. [Publicación en línea]. Disponible en: www.epa.gov/superfund/sites [Consulta: 2008, Octubre 19].
42. United States Environmental Protection Agency (2001). **A Citizen's Guide to Vitrification**. [Publicación en línea]. Disponible en: www.epa.gov/superfund/sites [Consulta: 2008, Octubre 19].
43. United States Environmental Protection Agency (2001). **A Citizen's Guide to Soil Washing**. [Publicación en línea]. Disponible en: www.epa.gov/superfund/sites [Consulta: 2008, Octubre 19].
44. US EPA 3541 (1994). **Automated soxhlet extraction**. [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3541.pdf>. [Consulta: 2008, Octubre 19].
45. US EPA 3540C (1996). **Soxhlet extraction**. [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>. [Consulta: 2008, Octubre 19].
46. US EPA 821-B-94-004 (1994). **N-hexane extractable material and silica gel by extraction and gravimetry**. [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1664.pdf>. [Consulta: 2008, Octubre 19].

47. Van Cauwenberghe, L (1997). **Electrokinetics: Technology Evaluation Reports**. [Libro en línea].GWRTAC E Series. Disponible en: <http://www.gwrtac.org>. [Consulta: 2008, noviembre 04].
48. Van Deuren, J; T. Lloyd, S; Chetry, R y Peck, J (1997). **Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide**. [Libro en línea]. Technology Innovation Office, EPA Platinum International, Inc. Disponible en: http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html. [Consulta: 2008, Octubre 12].
49. Volke, T., Velasco, J. y De la Rosa, D (2005). **Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación**. [Libro en línea]. Instituto Nacional de Ecología. Disponible en: http://books.google.es/books?id=A50ITx37ScsC&printsec=frontcover&dq=van+deuren&source=gbs_summary_r&cad=0 [Consulta: 2008, Octubre 20].
50. Ward, O y Singh, A. **Treatment of soil contaminated with oil or oil residues**. US Patent 6,153,017 (2000).