

**DIVISIÓN DE EDUCACIÓN CONTINUA
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM**

Curso

BIORREMEDIACIÓN DE SUELOS Y AGUA SUBTERRÁNEA

Enero 29 al 2 de Febrero del 2001

LUNES 29 DE ENERO

- 9:00 - 10:00 h Introducción
10:00 - 14:00 h Microbiología y bioquímica
Dra. Susana Saval, Instituto de Ingeniería, UNAM
- 14:00 - 16:00 Receso para comer
- 16:00 - 19:00 Química del suelo
Dra. Silke Cram, Instituto de Geografía, UNAM

MARTES 30 DE ENERO

- 9:00 - 14:00 Geohidrología
Ing. Juan Manuel Lesser, Lesser y Asociados, S.A.
- 14:00 - 16:00 Receso para comer
- 16:00 - 19:00 Prospección de hidrocarburos en el subsuelo
Ing. Juan Manuel Lesser, Lesser y Asociados, S.A.

MIÉRCOLES 31 DE ENERO

- 9:00 - 11:30 Remedación física
Ing. Melvin Hernández, CFE
- 11:30 - 14:00 Química de hidrocarburos
Dra. Elvira Santos, Facultad de Química, UNAM
- 14:00 - 16:00 Receso para comer

16:00- 19:00 Muestreo y análisis
Quim. Juan Ignacio Ustarán, Lab. ABC

JUEVES 1 DE FEBRERO

9:00 - 14:00 Técnicas de biorremediación
Dra. Susana Saval, Instituto de Ingeniería, UNAM.

14:00 - 16:00 Receso para comer

16:00 – 19:00 Riesgos y efectos a la salud
M. en I. Héctor Zegarra, Instituto de Ingeniería, UNAM

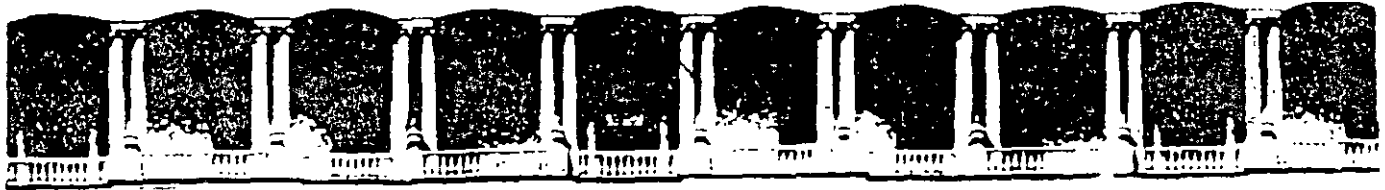
VIERNES 2 DE FEBRERO

9:00 - 12:00 Aspectos regulatorios
M. en C. José Antonio Medina
Ing. Sergio A. Vallejo, INE

12:00 - 14:00 Procedimientos administrativos
Ing. Juan Manuel Muñoz, PROFEPA

14:00-16:00 Receso para comer

16:00 – 19:00 Conclusiones
Dra. Susana Saval, Instituto de Ingeniería, UNAM



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 19971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

**BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA
CONTAMINADA**

TEMA

**MICROBIOLOGIA, BIOQUÍMICA Y TÉCNICAS DE
BIORREMEDIACION**

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO 2001**

Primera edición: 1995

DR. © 1995. Universidad Nacional Autónoma de México

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES JURÍDICAS

Circuito Maestro Mario de la Cueva
Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F.

Impreso y hecho en México

ISBN 968-36-4802-9

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES JURÍDICAS

Serie E: Varios, núm. 69

Edición y formación en computadora al cuidado de Isidro Saucedo

PEMEX: AMBIENTE Y ENERGÍA

Los retos del futuro



PEMEX

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PETRÓLEOS MEXICANOS

MÉXICO, 1995

REMEDIACIÓN Y RESTAURACIÓN

Susana SAVAL BOHÓRQUEZ

SUMARIO: I. *Introducción.* II. *El concepto de contaminación;* III. *Fuentes de contaminación en instalaciones petroleras.* IV. *Dispersión de contaminantes en suelos y acuíferos.* V. *La auditoría ambiental como parte de la caracterización de un sitio.* VI. *El concepto de remediación.* 1. *Tomando como referencia normas extranjeras.* 2. *Por evaluación de riesgo.* 3. *En función del uso que se dará al suelo.* VII. *Alternativas tecnológicas para la remediación de suelos.* 1. *Biorremediación.* 2. *Arrastre por aire (Air Stripping).* 3. *Extracción al vacío.* 4. *Solidificación/Estabilización.* 5. *Lavado de suelo.* 6. *Desorción térmica.* 7. *Por arrastre de vapor.* 8. *Incineración.* 9. *Confinamiento.* 10. *Vitrificación.* VIII. *Costos de remediación.* IX. *Criterios para la selección de tecnologías de remediación.* X. *Acciones para la remediación de suelos en México.* 1. *Las empresas de consultoría ambiental.* 2. *Los organismos gubernamentales involucrados en materia ambiental.* 3. *El papel de las universidades.* 4. *Educación ambiental para la sociedad.* XI. *Los compromisos de PEMEX.* XII. *Conclusiones.* XIII. *Bibliografía.*

I. INTRODUCCIÓN

El suelo y el subsuelo son términos que difícilmente pueden emplearse por separado. En un lenguaje coloquial, suelo es la superficie y subsuelo hacia la profundidad, sin existir una referencia para saber que tan profundo es el suelo y desde donde empieza el subsuelo.

Suelo y subsuelo constituyen un recurso natural que desempeña diversas funciones entre las que destacan su papel como medio filtrante durante la recarga de acuíferos y de protección de los mismos, también están integrados al escenario donde ocurren los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y de la cadena alimentaria, además de ser el espacio donde se realizan actividades agrícolas y ganaderas y áreas verdes de generación de oxígeno.

Aunque se ha venido haciendo mucho énfasis en el establecimiento de medidas preventivas con el fin de reducir o eliminar la descarga de materiales extraños al medio ambiente, no se puede ignorar la contaminación que ocurrió en el pasado.

Ante la inmensa superficie de zonas afectadas por la actividad humana, surge la necesidad de tomar acciones para controlar la dispersión de contaminantes y buscar su eliminación. En los países más avanzados se han desarrollado tecnologías para remediación y restauración de sitios, sin embargo, dado que cada sitio dañado constituye una problemática específica, se requiere el establecimiento de criterios y gran cantidad de información para decidir cómo controlar y eliminar los contaminantes.

Existen varios términos que comúnmente se usan como sinónimos: *remediación (remediation)*, *limpieza (clean-up)*, *restauración (restoration)*, *recuperación (reclamation)*, sin embargo, es necesario entender el contexto en el que estos se emplean, ya que puede hacerse alguna diferenciación entre ellos.

Se entiende por remediación o limpieza a las acciones que se toman para la reducción o eliminación de los niveles de contaminantes en suelo y subsuelo. Restauración o recuperación es la acción de devolver a un sitio, sus características originales. Es decir, rescatar o mejorar la función y la imagen que el suelo tenía antes de haber sido afectado por los contaminantes

El concepto del suelo

a) Desde el punto de vista científico-tecnológico

El suelo se define como un material no consolidado sobre la superficie de la tierra, que ha sido formado mediante una dinámica natural a partir de la corteza terrestre con la influencia de factores genéticos y ambientales, proceso que ha tomado miles de años para tenerlo en su estado comúnmente conocido. Es un medio complejo y dinámico en constante evolución.

El suelo y el subsuelo en su conjunto, porque no pueden ser entidades separadas, tienen diversas funciones como: filtro amortiguador y transformador, productor de alimentos, hábitat biológico y reserva genética, medio físico para la construcción, fuente de materias primas y herencia cultural.

Suelo y subsuelo son el filtro que limpia el agua de lluvia que recarga los acuíferos y que los protege contra la contaminación. El agua de lluvia arrastra un sinúmero de compuestos, durante su recorrido éstos son retenidos en el subsuelo, de aquí que se hable de una capacidad amortiguadora. Algunos compuestos son transformados por la microbiota nativa, antes de llegar a los acuíferos. Para resaltar esta importante función del suelo conviene recordar que los acuíferos constituyen la fuente de suministro de agua de las poblaciones.

Como productor de alimentos, el suelo es la base para la vida del hombre y los animales, permite la implantación de las raíces de las plantas y les proporciona agua y elementos nutritivos. La producción de alimentos depende, entre otros factores, de la disponibilidad y fertilidad de terrenos agrícolas.

El suelo desempeña también una importante función como hábitat biológico y reserva genética. Se pueden desarrollar gran cantidad de vegetales y animales que forman parte de la cadena alimentaria y constituyen la riqueza de la biodiversidad, por lo que deben ser protegidos de su posible extinción.

Para la construcción, el suelo es la base física de las edificaciones, sean viviendas, industrias, lugares de recreación, sistemas de transporte o sitios para disposición de residuos. También, es fuente de materias primas como arcillas, arena, grava y minerales.

Finalmente, el suelo alberga una importante herencia cultural, representada por tesoros arqueológicos y paleontológicos, que son una fuente única de información que debe ser mantenida como un testimonio de la historia de la tierra y de la humanidad.

Todo lo anterior lleva a pensar en la necesidad de prevenir daño al suelo y recuperarlo cuando éste es afectado, pero nunca destruirlo, debido a que es un recurso natural difícilmente renovable.

b) Desde el punto de vista jurídico-administrativo

El suelo es parte del patrimonio nacional, independientemente de su valor y de su uso, razón por la que su cuidado es corresponsabilidad de todos los mexicanos. El artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos establece que

la propiedad de las tierras y aguas comprendidas dentro del territorio nacional corresponden originalmente a la Nación [por lo que] se dictarán medidas necesarias para preservar y restaurar el equilibrio ecológico... y para evitar la destrucción de los elementos naturales y los daños que pueda sufrir en perjuicio de la sociedad.

Por otro lado, la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección Ambiental es el instrumento fundamental de referencia que sirve como base para todas aquellas acciones relativas a nuestros recursos naturales. El título IV, capítulo III lleva por nombre *Prevención y Control de Contaminación del Suelo*, consta de 11 artículos, del 134 al 144 inclusive, pero en su redacción existe poca precisión. Menciona que los residuos sólidos son la principal fuente de contaminación del suelo, siendo que son uno de los tantos ejemplos de contaminación. La LGEEPA parece no considerar otros contaminantes que se derraman como parte de actividades industriales, como los residuos del procesamiento del petróleo, incluyendo combustibles y petroquímicos, aceites gastados y metales, los cuales se consideran residuos peligrosos.

Gran parte de los contaminantes del suelo y el subsuelo se generan en instalaciones que cuentan con tanques de almacenamiento de combustibles, los cuales son utilizados como materias primas. También en cementerios industriales que son zonas restringidas o de difícil acceso. Otros ejemplos de contaminantes son las aguas residuales que son vertidas sobre el suelo sin previo tratamiento, los lodos residuales provenientes de plantas de tratamiento, la infiltración en canales de aguas residuales a cielo abierto, las fugas de alcantarillados y los agroquímicos.

La LGEEPA es el instrumento fundamental de referencia para realizar las auditorías ambientales, si partimos de la base que la legislación ambiental en materia de suelo es deficiente, las auditorías ambientales que oficialmente se realizan deben ser también deficientes. De ahí surge la necesidad de contar con una ley precisa en los aspectos considerados y clara en su redacción para evitar interpretaciones erróneas.

Otros instrumentos de referencia necesarios para que la ley pueda aplicarse y que no existen son: un Reglamento para la Protección del Medio Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación del Suelo y del Subsuelo y las normas oficiales mexicanas correspondientes.

Como producto de estos vacíos en la legislación, no se le ha dado al suelo su valor como un recurso natural y por lo que no se ha enfatizado la necesidad de limpiar las zonas dañadas.

c) Desde el punto de vista político y social

En la vida diaria de nuestro México, el suelo es visto con solamente dos ópticas, como el escenario de actividades agrícolas y forestales o bien como una superficie donde se asientan edificaciones.

Prácticamente todos los problemas de contaminación de suelos son ocasionados por actividades antropogénicas, ya sea por derrames accidentales o irresponsables, durante la descarga de subproductos o bien durante el transporte dentro y fuera de instalaciones industriales o de mantenimiento.

Somos una sociedad sin una cultura ambiental, no hemos sido educados para respetar a nuestro ambiente y esto ha sido la consecuencia de una actitud pasiva, que ha llegado incluso a nuestros gobernantes. En el pasado no se exigió a las industrias corregir los daños ocasionados por el derrame de contaminantes y ahora, la carencia de instrumentos legales y regulatorios en materia de suelo envuelve a todos los aspectos involucrados, en un círculo vicioso del que cada vez es más difícil salir.

Para involucrar a la sociedad, necesita haber pruebas de que hay voluntad política y ética detrás de todas las acciones encaminadas a mejorar el ambiente y la calidad de vida. La sociedad pierde cada vez más credibilidad en los funcionarios públicos, los problemas ambientales se han convertido en un tema de discursos políticos y el ambiente está cada vez más deteriorado. Esto ha venido a causar mayor desinterés de la sociedad, la cual asume un papel pasivo y ya no expresa sus ideas.

d) Desde el punto de vista internacional

Aparentemente, hasta la fecha no se ha reportado la migración de contaminantes a los países vecinos, que hayan sido vertidos en nuestro territorio. Debemos estar concientes de que los contaminantes no distinguen fronteras y si las condiciones de un sitio favorecen su migración, estaríamos en graves problemas, de ahí la necesidad de tomar acciones antes de que pase más tiempo. Algo que nos ha evitado más problemas es el hecho de que el petróleo, por sus características, penetra muy lentamente

las capas del suelo, más bien se encuentra en la parte superficial. Cuando los derrames han ocurrido en las costas se ha facilitado relativamente su recuperación, dado que el aceite crudo flota en la superficie.

El compromiso que adquirimos recientemente ante la firma del Tratado de Libre Comercio con Estados Unidos y Canadá, es un reto de competitividad ante estas dos grandes potencias en el terreno comercial, pero también ambiental a través de los Acuerdos de Cooperación Ambiental y Laboral. Entre los objetivos prioritarios de los Acuerdos de Cooperación Ambiental, quedó establecido: *fortalecer la conservación, la protección y el mejoramiento del ambiente a partir de la cooperación y el apoyo mutuo en políticas ambientales con un alto nivel de protección; esto incluye el establecimiento de las leyes y reglamentos, así como su observancia y cumplimiento.*

El hecho de no contar con una legislación clara en materia de suelo y subsuelo, nos pone en desventaja, por lo que se hace prioritaria una modificación razonable.

Estados Unidos cuenta con una legislación bien establecida en materia prevención y control de la contaminación de suelo y subsuelo. La ley federal directamente exige la limpieza del sitio contaminado con petróleo, a través del Acta de Conservación y Recuperación de Recursos (Resource Conservation and Recovery Act, RCRA). Otras leyes rigen durante la remediación del sitio, como el Acta Global de Respuesta, Compensación y Responsabilidad (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability, CERCLA) de 1980, mejor conocida como *Superfund* y el Acta de Reautorización a las Mejoras del Superfund (Superfund Amendments Reauthorization Act, SARA) de 1986, así como el Acta de Seguridad de Agua Potable (Safe Drinking Water Act, SDWA) y el Acta de Agua Limpia (Clean Water Act, CWA). El organismo encargado de que estas leyes se cumplan es la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA).

La EPA tiene varias estrategias para obligar a la limpieza de sitios, una de ellas se refiere a la obligación de reportar derrames o "liberaciones al ambiente", hay enormes multas y hasta encarcelamiento para aquellos que no lo hagan. Cuando un derrame ocurre, a través de la RCRA se obtiene la licencia para aislar el sitio por considerar que en el lugar hay materiales peligrosos, su limpieza se obliga por una resolución que se toma en la corte y los estándares impuestos para la limpieza son sustancialmente más

estrictos y caros. Esto hace más atractivo el limpiar un derrame por voluntad propia en lugar de llevar el asunto a juicio.

Por lo que respecta a Canadá, el gobierno federal ha promulgado varias leyes ambientales de aplicación general, además de que cada provincia tiene sus propios esquemas que regulan la descarga o emisión de sustancias en el ambiente y establecen medidas de protección ambiental y procedimientos de evaluación ambiental. En Canadá ha sido muy fácil la toma de acciones a emergencias ambientales, debido a que como parte de su cultura todos los recursos naturales realmente se protegen de la contaminación. Por ejemplo, la declaración inicial del Acta Canadiense de Protección Ambiental (Canadian Environmental Protection Act, CEPA) de 1988 dice que: *la protección del ambiente es esencial para el bienestar de Canadá, la presencia de sustancias tóxicas en el ambiente es de interés nacional, en parte por aspectos de salud y además porque éstas no pueden ser contenidas dentro de barreras geográficas y es necesario cumplir con las obligaciones internacionales en materia ambiental.*

Por otro lado, los propósitos del Acta Canadiense de Evaluación Ambiental (Canadian Environmental Assessment Act, CEAA, que sustituye a Environmental Review Process Guidelines Order, EARP) de 1992, son *asegurar que los efectos ambientales de proyectos se revisen cuidadosamente antes de que las autoridades responsables inicien su desarrollo, esto asegura también que los proyectos que se realicen en Canadá o en sus territorios federales no causen efectos ambientales adversos ni dentro ni fuera de la jurisdicción en la cual los proyectos son llevados a cabo.* Además de la claridad de esta legislación, la participación pública ha sido un factor fundamental para que se tenga un ambiente verdaderamente limpio que incluye: agua, aire y suelo. El Plan Verde para un Ambiente Saludable (Green Plan for a Healthy Environment) ha establecido objetivos muy precisos para trabajar por un ambiente limpio.

Una situación que vale la pena señalar, es el hecho de que en México la limpieza de sitios contaminados se ha venido dando como una condición de inversionistas extranjeros interesados en la compra de empresas mexicanas. Es decir, para que el inversionista extranjero decida comprar o invertir capital en una empresa mexicana, es necesario demostrar que no hay contaminantes en el subsuelo del terreno donde la empresa ha venido realizando sus actividades desde años atrás, si los hay, se debe limpiar el sitio en un tiempo que legalmente se determina al momento de

la transacción. Esta situación ha abierto mercado a todo tipo de tecnologías y consultoras ambientales extranjeras, de las cuales se hablará más adelante.

II. EL CONCEPTO DE CONTAMINACIÓN

El término contaminación puede definirse como la introducción al ambiente de un compuesto, en cantidad tal que incrementa su concentración natural y que excede la capacidad de la naturaleza para degradarlo y reincorporarlo a los ciclos de transformación de la materia y energía.

El petróleo es una mezcla muy compleja de cientos de compuestos químicos, sus características y la proporción de sus constituyentes varían en función de su origen geológico y geográfico. El petróleo es un producto natural, por lo que la propia naturaleza es capaz de reincorporar una muy pequeña fracción de éste a los ciclos biogeoquímicos, ya que la complejidad química de algunos de sus constituyentes hace que el proceso requiera de varios años.

Cuando la cantidad de petróleo en el ambiente es mayor de la que puede ser reciclada, el petróleo se convierte en un contaminante presentando un impacto negativo, ya que entre sus componentes existen altas concentraciones de sustancias que son consideradas como residuos peligrosos por su efecto dañino a la salud. Ejemplos de éstos son: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, naftaleno, antraceno, fenantreno, cresoles, fenol, ciclopentano, ciclohexano y etileno. Algunos de ellos son cancerígenos como es el caso de benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno. Por lo anterior, los derrames de petróleo son considerados residuos peligrosos.

Otros productos, como los bifenilos policlorados son completamente sintéticos y altamente tóxicos, es decir, muy ajenos a la naturaleza, por lo que no pueden ser degradados de manera natural, ni reincorporados a ésta.

Cada sitio tiene sus características particulares y por lo tanto su propia dinámica, esa es la razón por la que cada región puede tener diferente normatividad relacionada con los límites máximos permisibles para los contaminantes.

III. FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN INSTALACIONES PETROLERAS

Como producto de las actividades petroleras los suelos son alterados por la construcción de rutas de acceso, remoción de la cubierta vegetal o edáfica para la instalación de campamentos y actitudes depredatorias sobre recursos bióticos por parte de los que realizan dichas actividades. Las vías de acceso se convierten en vectores de colonización espontánea y de asentamientos irregulares, sin importar los riesgos de fuga y explosión. Esto causa perturbación de los ecosistemas, desaparición de especies vegetales y desplazamiento de especies animales del lugar.

La contaminación de suelos y acuíferos ocasionada por la industria petrolera se presenta durante actividades de extracción, refinación, petroquímica, transporte, distribución, almacenamiento y comercialización, por lo que todas las empresas de PEMEX están involucradas, Refinación, Exploración y Producción, Gas y Petroquímica Básica, Petroquímica.

En las actividades de extracción se observan derrames y explosiones de hidrocarburos, acumulación de residuos de perforación y lodos aceitosos. En refinación y petroquímica se requieren grandes extensiones para la construcción de tanques de almacenamiento, así como de plantas industriales de transformación, sistemas para la generación y distribución de fluidos, vapores y de enfriamiento de agua. Se observa un consumo indiscriminado de agua, derrames, explosiones y descargas de residuos industriales de alta toxicidad y no biodegradables. Durante el transporte se presentan riesgos por derrame de residuos peligrosos.

Las redes de ductos de distribución están siempre sujetas a riesgos de accidentes de diversa índole como derrames, explosiones, incendios y fuga de gases. El almacenamiento en tanques es una situación similar.

Las tuberías, ductos y tanques de almacenamiento de combustibles, generalmente no se revisan con la frecuencia requerida, por lo que no se toman las medidas preventivas necesarias y los casos se atienden una vez que ocurre la ruptura de éstos. Además, las instalaciones petroleras están a la intemperie y una gran parte se encuentran en zonas costeras, donde la corrosión acaba con todos los elementos metálicos presentes. Otros derrames de hidrocarburos que ocurren accidentalmente y son menos considerados se refieren a las volcaduras de pipas y son parte de las actividades de transporte.

Los sitios de comercialización manejan menores volúmenes de hidrocarburos y derivados (gas doméstico, petróleo diáfano, diésel, gasolinas, grasas, aceites, solventes, resinas), pero generalmente estos lugares no cuentan con dispositivos adecuados para el control de emisiones y derrames al suelo, así como sistemas de recolección.

Algunos problemas de contaminación que han sido producto de descargas de residuos se encuentran en zonas pantanosas, donde el nivel freático sube de manera sorprendente en la temporada de lluvias. En estas zonas se hace muy difícil el acceso aún para realizar actividades de prospección.

Otro foco de contaminación de subsuelo en las industrias de refinación y petroquímica son las instalaciones antiguas que no fueron completamente desmanteladas y se han convertido en cementerios industriales. En estos sitios, la contaminación con hidrocarburos es mínima, los principales contaminantes son compuestos inorgánicos, muchos de ellos tóxicos, que se lavan fácilmente por efecto de las lluvias y así penetran al subsuelo.

IV. DISPERSIÓN DE CONTAMINANTES EN SUELOS Y ACUÍFEROS

Una vez que ha ocurrido un derrame de contaminantes en el suelo, ocurren diversos fenómenos naturales que tienden a dirigirlos hacia las aguas subterráneas. Esto hace necesario el entender la forma en que los contaminantes penetran, migran y se dispersan en el subsuelo.

En términos generales, el comportamiento de los contaminantes está en función de sus características fisicoquímicas en las que se incluyen principalmente densidad, solubilidad, viscosidad, además de las características del medio que los rodea como son el tipo de suelo, su permeabilidad, el tamaño de las partículas, su contenido de humedad y de materia orgánica, así como la profundidad del nivel freático. Otros factores climatológicos como la temperatura y las precipitaciones pluviales, también tienen una gran influencia. Todas las variables en su conjunto, definen el tamaño y la distribución tridimensional del bulbo o mancha de contaminación en una zona específica.

De acuerdo a su densidad, los compuestos orgánicos se clasifican en dos grupos: aquellos cuya densidad es menor que la del agua se denominan ligeros mientras que a los que poseen una densidad mayor a la del agua se les conoce como densos. Esta clasificación es importante ya que es lo que determina el comportamiento de los contaminantes en el acuífero. Los

ligeros tienden a formar una capa en forma de "nata" en el nivel freático y se mueven horizontalmente en dirección al flujo del agua subterránea, como las gasolinas, los aceites y el petróleo crudo. Los densos por el contrario, migran hacia la base del acuífero creando una columna a partir de la cual pueden migrar en dirección al flujo del agua subterránea contaminando así el acuífero en toda su profundidad, ejemplo de éstos son los bifenilos policlorados.

La combinación de las características del subsuelo, de los contaminantes y las condiciones climatológicas del sitio pueden dar lugar a los diferentes procesos de transporte y distribución de contaminantes. Para entender el transporte y destino de contaminantes en el subsuelo es necesario realizar una buena caracterización del sitio con la cual se conocerán la carga hidráulica y la estratigrafía, así como los coeficientes de adsorción y la permeabilidad del suelo. Con esta información es posible calibrar modelos matemáticos que sean representativos de la distribución tridimensional de los contaminantes en el sitio.

V. LA AUDITORÍA AMBIENTAL COMO PARTE DE LA CARACTERIZACIÓN DE UN SITIO

Por definición, una auditoría ambiental en materia de suelos se refiere a la identificación y evaluación del estado de la contaminación en suelo y subsuelo, incluyendo las aguas subterráneas.

Por otro lado, la caracterización de un sitio del que ya se sabe que ha sido afectado, se refiere a los estudios que permitirán conocer las características de funcionamiento del subsuelo como filtro amortiguador y el comportamiento de los contaminantes en él. Los estudios preliminares de dicha caracterización corresponden a los de una auditoría ambiental.

En los países avanzados, no se practican las auditorías ambientales de esta forma, basta con detectar la presencia de un contaminante en suelo o aguas subterráneas para proceder directa e inmediatamente a la caracterización geohidrológica y química del sitio y de los alrededores. La meta final de estas actividades es proponer alternativas para la limpieza del sitio.

Las etapas básicas de la caracterización de un sitio, que también corresponden a la de una auditoría ambiental en materia de suelo y subsuelo, se describen a continuación:

Recopilación de la información. En principio se requiere un plano del terreno donde se encuentran las instalaciones donde se puedan identificar las instalaciones subterráneas (tanques y ductos), los talleres de mantenimiento, las zonas de disposición de desechos e instalaciones antiguas. Estos datos servirán para detectar la fuente de la contaminación, por lo que es de gran utilidad ubicar las instalaciones en un plano que incluya las zonas circundantes para definir sitios que servirán como control. También se deberán recopilar datos hidrogeológicos, relacionados con la profundidad del nivel freático, la dirección del flujo de la corriente subterránea y la conductividad hidráulica, información que servirá para pronosticar la migración de los contaminantes hacia el acuífero. Un plano de ubicación de los pozos existentes y su caudal de extracción permitirán predecir el efecto sobre la población aledaña.

Reconocimiento del sitio. En la visita a campo se podrá contrastar toda la información recabada. En el caso de instalaciones petroleras o petroquímicas, se podrán registrar las áreas visiblemente contaminadas así como instalaciones o zonas potencialmente contaminantes.

Investigación inicial de la contaminación. La información obtenida servirá como base para definir los puntos donde se deberán perforar los pozos de monitoreo y donde se habrán de tomar muestras de suelo a las diferentes profundidades. Las muestras deberán ser llevadas a un laboratorio químico para la identificación y cuantificación de los contaminantes presentes. En la actualidad ya existen equipos analíticos para realizar pruebas en campo, lo que evita la pérdida de contaminantes de características volátiles. Con la información obtenida será posible realizar un diagnóstico del sitio, en el que se podrán identificar las manchas de contaminación y los gradientes que se forman en función de las características del suelo. Cuando se determinan las características de permeabilidad y porosidad en las muestras de suelo, se pueden correr modelos de migración de los contaminantes que son una herramienta de gran utilidad para el pronóstico y de seguimiento en las actividades de remediación.

Como resultado de la carencia de una legislación clara en materia de suelo y subsuelo en México, el ejercicio de la auditoría ambiental en esta materia se confunde. En los formatos oficiales lo referente a "*Control de la Contaminación del Suelo*" únicamente cuestiona sobre la generación y disposición de residuos sólidos y peligrosos, mientras que las instalaciones subterráneas que merecen mayor investigación dentro de esta materia, se dejan dentro de una sección titulada *Instalaciones*, a la cual se le da menor

importancia. Tampoco se considera que en los tanques subterráneos o sobre tierra pueden albergar combustibles o solventes que son empleados como materias primas, por lo que no corresponden a residuos, aunque pueden tener el mismo grado de peligrosidad.

En instalaciones petroleras en operación se han practicado auditorías ambientales, con el propósito de identificar áreas afectadas. Esto ha dado como resultado un inventario de los residuos generados, la detección de fuentes de contaminación y zonas de alto riesgo actual y potencial. No obstante, hace falta complementar la información sobre el tipo y la concentración de contaminantes presentes y las características de los suelos afectados, es decir, se requiere una caracterización completa para estimar la extensión de las manchas de contaminación y su posible llegada a las aguas subterráneas.

Durante la realización de las auditorías ambientales es indispensable considerar los terrenos aledaños a las instalaciones petroleras, mismos que en ocasiones han servido como cementerios o como zonas de vertido de desechos petroleros y que por la cercanía de poblaciones representan un alto riesgo para la salud.

VI. EL CONCEPTO DE REMEDIACIÓN

Una vez que se ha diagnosticado el estado de contaminación de un sitio, suelo y subsuelo, se deben plantear alternativas para su limpieza y establecer los niveles de limpieza. Es decir, el límite máximo de contaminantes que se aceptará en un suelo después de haber sido sometido a un tratamiento de remediación.

Dado que en México no existen norma oficiales (NOM) que establezcan estos niveles de limpieza, se puede seguir uno de los siguientes caminos: 1) tomando como referencia normas extranjeras, 2) por evaluación de riesgo o 3) en función del uso que se dará al suelo.

La concentración de contaminantes se expresa a través de un parámetro indicador, que corresponde al contaminante que está en mayor proporción o que es el más peligroso. Debido a que tampoco contamos con métodos analíticos oficiales para determinar la concentración de contaminantes en México, se acostumbra recurrir a los establecidos por otras instituciones oficiales extranjeras. Los más comunes son los métodos EPA (Environmental Protection Agency) y los ASTM (American Society for Testing

Materials), los cuales son identificados por una clave formada por dos números, el primero es progresivo y el segundo indica el año de publicación que en ciertos casos corresponde a una modificación del procedimiento.

La concentración de los contaminantes se puede evaluar de manera global como hidrocarburos totales del petróleo (HTP), o bien se elige el más tóxico de sus componentes. En el caso de las gasolinas se cuantifican los hidrocarburos monoaromáticos totales como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) o cada uno de ellos por separado, algunos eligen solamente el benceno por ser el más tóxico. Para gasolinas y diésel también se cuantifican los HTP, para el caso del diésel se puede cuantificar alguno de sus hidrocarburos polinucleoaromáticos (HPNA) como naftaleno, antraceno o fenantreno que son también muy tóxicos. Existen varios métodos para cuantificar un mismo parámetro, pero algunos son específicos para muestras de agua y otros para muestras de suelo.

1. Tomando como referencia normas extranjeras

El ejemplo clásico es tomar como referencia los estándares establecidos por la EPA en los Estados Unidos. En ese país, no existe un listado de normas único, los gobiernos estatales han establecido sus propios límites permisibles, los cuales fueron definidos de acuerdo a una evaluación de riesgo. En la Tabla 1 se presentan valores que rigen en algunos de los estados. Podrá observarse que para un mismo parámetro indicador, hay una amplia variación de nivel permisible, también se observa que las concentraciones en suelo (mg/kg o ppm, partes por millón) son mayores a las que se piden en agua (ug/l o ppb, partes por billón) debido a que se emplean los estándares para agua potable. Los niveles de limpieza para el benceno va de 0.005 a 50 mg/kg en suelo y de 0.2 a 71 ug/l en agua subterránea, en el caso del tolueno va de 0.3 a 200 mg/kg en suelo y hasta 200,000 ug/l para agua. La concentración permisible de gasolina en suelo medida como HTP es de 50 a 1000 mg/kg y solamente en dos estados, Georgia y New Jersey, se registra el uso de hidrocarburos polinucleoaromáticos como parámetros indicadores de la presencia de diésel o gasolina.

Tabla 1. Límites permisibles de contaminantes en suelos y aguas subterráneas en algunos estados de los Estados Unidos de Norteamérica

Estado	Contaminante	Parámetro indicador	Límite permisible (nivel de limpieza)		Método analítico	
			Suelo (mg/kg)	Agua subterránea (ug/l)	Suelo	Agua subterránea
Alabama	gasolina	benceno		5		EPA 602.624
		tolueno		1000		EPA 602.624
		etilbenceno		700		EPA 602.624
		xilenos		10,000		EPA 602.624
	gasolina diésel aceite gastado	HTP	100		EPA 9071 EPA 418.1	
Arizona	gasolina	HTP		1		EPA 418.1
		benceno	0.13	5	EPA 8 020	EPA 502.2
		tolueno	200	1000	EPA 8 020	EPA 502.2
		etilbenceno	68	700	EPA 8020	EPA 502.2
		xilenos	44	10,000	EPA 8020	EPA 502.2
Arkansas	gasolina diésel aceite gastado	HTP	100-1000		EPA 418.1 EPA 8015M	
		BTEX	0-400		EPA 8020	
California	gasolina	benceno	0.3-1		EPA 8020	
		tolueno	0.3-50		EPA 8020	
		etilbenceno	1-50		EPA 8020	
		xilenos	1-50		EPA 8020	
Delaware	gasolina diésel	HTP	100		EPA 418.1M EPA 9071 EPA 8015M	
		BTEX	10		EPA 3010 + 8020	

Tabla 1. Continuación.					
Estado	Contaminante	Parámetro indicador	Límite permisible (nivel de limpieza)		Método analítico
Florida	gasolina	benceno		1	EPA 602
		BTEX		50	EPA 602
	diésel	naftalenos		100	EPA 610
Georgia	gasolina	benceno		5-71	EPA 8020
		tolueno		1000-200,000	EPA 8020
		etilbenceno		700-28,718	EPA 8020
		xilenos		10,000	EPA 8020
		BTEX	20-100		EPA 8020
	gasolina diésel aceite gastado	HTP	100-500		California M
	diésel	benzopireno		0.03-0.2	EPA 550 EPA 8270
		antraceno		110,000	EPA 8270
		criseno		0.3	EPA 8270
		fluorantreno		370	EPA 8270
		fluoreno		14,000	EPA 8270
		pireno		11,000	EPA 8270
Idaho	gasolina	benceno		5	EPA 8020
		tolueno		1000	EPA 8020
		etilbenceno		700	EPA 8020
		xilenos		10,000	EPA 8020
		HTP	40-200		EPA 9015
	diésel	HTP	100-2000		EPA 8015
	aceite gastado	HTP	100		EPA 418.1
Kansas	gasolina	benceno	1-4	5	EPA 502.2
		tolueno		1000	EPA 502.2
		etilbenceno		680	EPA 502.2

Tabla 1. Continuación.					
Estado	Contaminante	Parámetro indicador	Límite permisible (nivel de limpieza)		Método analítico
		xilenos		440	EPA 202.2
	gasolina diésel aceite gastado	HTP	100		
	diésel	naftaleno		143	
Kentucky	gasolina	BTEX(c/u)	1	5	EPA 8240 EPA 8240
Louisiana	gasolina	BTEX	100		EPA 8020
Michigan	gasolina	benceno	24	1	EPA 8020 EPA 8020
		tolueno	16,000	790	EPA 8020 EPA 8020
		etilbenceno	1500	74	EPA 8020 EPA 8020
		xilenos	5600	280	EPA 8020 EPA 8020
Missouri	gasolina	HTP	50-500	5-10	EPA 418.1M EPA 418.1
Montana	gasolina diésel	HTP	100		
Nehraska	gasolina diésel	benceno	0.005-50	5	EPA 8021 EPA 8021
		BTEX	1-10,000		EPA 8021
Nevada	gasolina diésel	HTP	100		EPA 8015
New Jersey	gasolina	benceno	3-13	0.2	EPA SW 846 EPA SW 846
		tolueno	1000	1000	EPA SW 846 EPA SW 846
		etilbenceno	1000	700	EPA S2 846 EPA SW 846
		xileno	110-1000	40	EPA SW 846 EPA SW 846
		antraceno	10,000	2000	EPA SW 846 EPA SW 846
		naftaleno	230-4200		EPA SW 846 EPA SW 846

HTP, hidrocarburos totales del petróleo; BTEX, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, M, método modificado.

2. Por evaluación de riesgo

Se refiere a los valores deducidos después de una evaluación de los riesgos específicos del lugar de estudio. Las normas oficiales en los estados de Estados Unidos fueron establecidas bajo este criterio.

Los estudios de evaluación de riesgo son el resultado de estudios de análisis de peligrosidad, de exposición y de riesgo. Con el análisis de peligrosidad se determina la toxicidad de los contaminantes en el sitio, mientras que con el de exposición se evalúan los medios por los cuales un ser humano encuentra los contaminantes que se generan de un sitio. En el análisis de riesgo, los niveles de exposición humana para un compuesto químico y la toxicidad resultante de tal exposición se compara con un valor de toxicidad crítica para ese compuesto. El valor de toxicidad crítica generalmente representa un nivel de exposición aceptable para el compuesto. Si el valor de toxicidad crítica se excede, las acciones de remediación de un sitio son inminentes.

El análisis de riesgo consta de tres principales criterios:

- la aditividad del nivel de peligrosidad para químicos que tienen efectos tóxicos similares (por ejemplo hemólisis de eritrocitos, daño nervioso o daño hepático);
- la aditividad del nivel de peligrosidad para exposición de un mismo compuesto encontrado en varias fuentes (por ejemplo agua, alimentos de origen vegetal y animal);
- los efectos sinérgicos, que se refiere al nivel de peligrosidad de dos o más compuestos que es mayor cuando están juntos en comparación con la suma de los efectos de los mismos compuestos por separado.

Existen siete metodologías para realizar estudios de evaluación de riesgo que se han desarrollado en los Estados Unidos, todas ellas deben incluir variables que claramente representen los niveles de peligrosidad, de exposición y de riesgo para un sitio en particular. En la Tabla 2 se resumen las diferentes metodologías, los criterios que emplean cada una de ellas están marcados con una cruz.

Las metodologías más interesantes son aquellas que consideran situaciones reales, como la presencia de mezclas de contaminantes tal como el petróleo y sus derivados, además de medios múltiples de exposición (suelo, agua, alimentos de origen vegetal y animal). La única que considera estos

dos aspectos es la desarrollada por la EPA (3) en la cual la evaluación de la salud pública involucra el establecimiento de objetivos y la estimación del riesgo para alternativas de remediación, por lo que toma en cuenta los siguientes aspectos:

- la posibilidad de nuevas formas de exposición causadas por la remediación;
- la necesidad de indicadores químicos;
- las concentraciones tóxicas son determinadas en los puntos de exposición;
- las velocidades de liberación de contaminantes;
- el riesgo crónico de compuestos no-carcinógenos;
- el efecto de la remediación sobre la salud a corto plazo;
- la permanencia de contaminantes por el fracaso de una remediación.

Aparentemente en México se han difundido muy poco este tipo de metodologías, por lo que sería muy conveniente profundizar en ellas para entender la forma en que se establecen los límites permisibles, que finalmente para el caso de los Estados Unidos corresponde al inciso anterior (6.2).

Tabla 2. Comparación de las diferentes metodologías para evaluación de riesgo*

Criterio	1	2	3	4	5	6	7
<i>Peligrosidad</i>							
Valor de toxicidad	X	X	X	X	X	X	
Toxicidad aguda no-carcinógena	X	X	X	X		X	
Toxicidad crónica no-carcinógena	X	X	X	X		X	
Toxicidad crónica carcinógena	X		X	X	X	X	
Mezclas de contaminantes			X	X	X		X
Factor de peso del cuerpo	X	X	X	X			
Factores farmacocinéticos	X						

Tabla 2. Continuación							
Criterio	1	2	3	4	5	6	7
<i>Exposición</i>							
Inhalación de aire	X	X	X			X	X
Inhalación de polvos	X	X	X				
Ingestión de agua	X	X	X			X	
Ingestión de suelo				X	X		
Absorción dérmica							
Consumo de vegetales	X	X					
Consumo de carne	X	X					
Consumo de pescado	X	X	X				
Destino ambiental	X	X	X				X
Factor de vida media			X	X			X
Factores específicos del sitio	X	X	X			X	X
<i>Análisis de riesgo</i>							
Aditividad del efecto de toxicidad	X		X				
Exposición a medios múltiples	X	X	X				
Efectos sinérgicos							

*Metodologías:

1. Departamento de Servicios de Salud de California
2. Rosenblatt D.H., Dacre J.C., and Cogley
3. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)
4. Ford K L. and Gurba P.
5. Stockman S K. and Dime R.
6. Departamento de Ecología del Estado de Washington
7. Departamento de Servicios de Salud del Estado de California

3. En función del uso que se dará al suelo

En esta opción se analizan las propiedades de un suelo en función de algún uso que se le vaya a dar, también se analiza si su contaminación es un riesgo para la salud de los habitantes aledaños a la zona. Lo más común es pensar que el suelo se va a utilizar como medio para el crecimiento de

especies vegetales, aunque no necesariamente como una actividad económica, también se puede usar el suelo como material estructural en una construcción. Este es el criterio que se sigue en Holanda que también tiene alguna base en estudios de evaluación de riesgo. Algunos ejemplos de límites permisibles para contaminantes establecidos por la legislación holandesa se muestran en la Tabla 3, se podrá observar que éstos son más estrictos que los norteamericanos.

Tabla 3. Comparación de la concentración permisible de algunos contaminantes entre Estados Unidos* y Holanda

Contaminante	Suelo (mg/kg)		Agua subterránea (ug/l)	
	Estados Unidos	Holanda	Estados Unidos	Holanda
Cromo	800	100	50	1
Plomo	500	85	50	15
Benceno	0.1	0.05	5	0.2
Tolueno	50	0.05	1000	0.2

*Las cifras corresponden a promedios de todos los estados.

VII. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

El desarrollo de las tecnologías de remediación a nivel mundial, se inició en los países desarrollados hace más de 10 años. El interés se dio después de haber encontrado en los acuíferos que abastecen de agua a las poblaciones, residuos de compuestos considerados peligrosos en concentraciones que sobrepasaban los límites permitidos.

Con la finalidad de proteger la salud de la humanidad, los gobiernos de países desarrollados establecieron como una actividad prioritaria, la búsqueda de opciones para reducir los niveles de contaminación en suelos y acuíferos. En el caso de los Estados Unidos de Norteamérica, fueron la Agencia de Protección Ambiental y el Departamento de Energía, a través del Superfund, quienes organizaron a las diferentes instituciones de investigación públicas y privadas para el desarrollo de tecnologías tendientes a la limpieza de suelos y acuíferos contaminados con desechos militares en las localidades que funcionaron como puntos estratégicos durante la II Guerra Mundial. Otros países desarrollados siguieron caminos similares.

Como parte de las acciones que tomó el Superfund con patrocinio de la EPA, en 1990 se realizó un proyecto para evaluar las tecnologías europeas más exitosas e innovadoras donde se tenía un mayor avance. En la primera fase se identificaron 95 tecnologías innovadoras en uso o en investigación y se seleccionaron las más prometedoras, mismas que se estudiaron en la siguiente fase del proyecto, finalmente en la tercera fase, se seleccionaron las más exitosas tecnologías a gran escala que fueron extracción al vacío de un suelo contaminado con hidrocarburos, lavado *in situ* de un suelo contaminado con cadmio, arrastre con vapor *in situ* y otras tecnologías de biolabranza y lavado de suelo.

Las actividades de investigación realizadas en los Estados Unidos dieron origen a diversas tecnologías de remediación, todas ellas con diferentes bases de funcionamiento. Las que primero se desarrollaron fueron de tipo fisicoquímico, como la incineración, y la solidificación/estabilización. Posteriormente, surgieron otras innovadoras como la desorción térmica, la extracción con vapor, el lavado de suelo y las de tipo biológico. Otras tecnologías más recientes fueron la vitrificación, la encapsulación y el venteo seguido de condensación.

De manera simultánea al desarrollo de tecnologías de remediación se dio el auge de técnicas para la caracterización y monitoreo hidrogeológicos. De esta forma se desarrollaron diferentes arreglos de piezómetros que permitían conocer de una manera rápida la conductividad hidráulica, así como técnicas de perforación para la toma de muestras inalteradas, sin dejar atrás el desarrollo de modelos matemáticos y de paquetes de cómputo para generar mapas tridimensionales de la distribución de contaminantes.

Existen en el mercado mundial, diversas tecnologías para remediación que ya se han comercializado. Debe tomarse en consideración que no todas las tecnologías son aplicables a todos los casos. Para estar seguro de esto se deben realizar estudios de tratabilidad a nivel de laboratorio y de ser posible pruebas de demostración en campo.

Las tecnologías de remediación pueden aplicarse *in situ* ó *ex situ*, generalmente las tecnologías *in situ* se emplean cuando la contaminación ha alcanzado el nivel freático y se debe evitar que el bulbo de contaminación se extienda en todo el acuífero. Las tecnologías *ex situ* se utilizan cuando la contaminación se presenta solamente en la parte superficial del suelo o bien en la zona no saturada hasta donde la maquinaria pesada permita la extracción del material.

Antes de iniciar un proceso de remediación es muy importante cerrar la fuente de contaminación, para asegurar la efectividad de cualquier estrategia planteada.

A continuación se analiza, de una manera general, la base de funcionamiento de las diferentes tecnologías de remediación disponibles en el mercado, tratando de hacer énfasis a su aplicación en sitios contaminados con hidrocarburos del petróleo.

1: Biorremediación

La presencia prolongada de los contaminantes en los suelos ha ocasionado que muchas bacterias ahí presentes hayan desarrollado la capacidad bioquímica para degradarlos. Esta capacidad es precisamente la base de las tecnologías de biorremediación, que en los últimos años han surgido como una alternativa muy atractiva para la limpieza de suelos y acuíferos. Una de las principales características de la biorremediación es que los contaminantes realmente se pueden transformar en compuestos inocuos al ambiente y no solamente se transfieren de lugar.

Por lo que respecta a las técnicas de base microbiológica, inicialmente se aplicaron el composteo y la biolabranza (*land-farming*), así como el uso de reactores con cepas puras de bacterias degradadoras combinado con el bombeo e inyección del agua subterránea a través de pozos. Posteriormente, se aplicaron otras técnicas innovadoras como la bioestimulación y el bioventeo. La diferencia entre las diferentes tecnologías de biorremediación se pueden apreciar en la tabla 4.

Tabla 4. Funcionamiento de las diferentes tecnologías de biorremediación

Tecnología	Base de funcionamiento
Bioestimulación	Adición de nutrientes para estimular la actividad de las bacterias nativas.
Bioaumentación	Adición de bacterias previamente seleccionadas por su capacidad para degradar contaminantes.
Bioventeo	Suministro de aire para estimular la actividad de las bacterias nativas.
Biolabranza	El suelo se extiende en una capa de tamaño regular y se revuelve periódicamente.

En general, las ventajas de las tecnologías de biorremediación son:

- los contaminantes son realmente transformados y algunos completamente biodegradados;
- se utilizan bacterias cuyo hábitat natural es el suelo, sin introducir otras potencialmente peligrosas;
- es una tecnología segura y económica;
- el suelo puede ser reutilizado;
- las bacterias mueren cuando los nutrientes y los contaminantes orgánicos se agotan.

Entre las desventajas de la biorremediación están:

- que las bacterias pueden inhibirse por la presencia de tóxicos o altas concentraciones de contaminantes;
- el proceso no tiene éxito en suelos de baja permeabilidad;
- algunos aditivos como los surfactantes pueden tener efecto adverso en aplicaciones *in situ*;
- requiere largos periodos de tiempo;
- no es aplicable en sitios con muy altas concentraciones de hidrocarburos altamente halogenados, metales y desechos radioactivos.

Para los procesos *ex situ* se prefiere utilizar aditivos con actividad de superficie conocidos comúnmente como surfactantes. Dado que los hidrocarburos del petróleo son insolubles en agua, la función de los surfactantes es favorecer su solubilidad y hacerlos con ello más susceptibles de ser degradados por los microorganismos. Los surfactantes pueden ser sintéticos o de origen biológico, estos últimos tienen la ventaja de ser biodegradables por los mismos microorganismos del suelo, por lo que son preferidos sobre los primeros.

2. Arrastre por aire (air stripping)

Esta tecnología se aplica a contaminantes volátiles presentes en el agua subterránea. El aire se inyecta a profundidad y la recuperación de los contaminantes se realiza en una torre empacada o en un tanque de aeración y requiere acoplarse a otro tipo de proceso para recuperar o destruir los contaminantes retirados del sitio. Esta tecnología es muy empleada por su

efectividad y tiene la ventaja de tener un bajo costo de operación. Las desventajas son:

- uso limitado a compuestos volátiles;
- generación de ruido;
- los contaminantes no se destruyen por lo que requiere acoplarse a otro tipo de tecnología.

3. Extracción al vacío

Este tipo de tecnología se aplica solamente para la extracción de compuestos volátiles, por lo que no es una opción recomendable para la remediación de suelos contaminados con petróleo, pero sí es atractiva para manchas superficiales de gasolinas. Sobre la zona afectada se colocan cubiertas que permiten captar los gases extraídos. Este proceso requiere ser acoplado a otro para eliminar los contaminantes o bien recuperarlos y reciclarlos.

4. Solidificación/estabilización

Las tecnologías de solidificación y estabilización son empleadas para la inmovilización de contaminantes, reduciendo la generación de lixiviados. Son muy útiles para el tratamiento de residuos altamente peligrosos y que no pueden ser destruidos o transformados, como es el caso de los compuestos inorgánicos.

El origen de las tecnologías de solidificación es muy antiguo, se conocen como mezclas suelo-cemento y se han empleado para mejorar la capacidad de soporte de carga de un terreno. Dada la experiencia de su uso en la construcción de terraplenes y su facilidad de manejo, fueron adaptadas posteriormente a la remediación de suelos. Para que estas tecnologías tengan éxito, se debe asegurar un perfecto mezclado entre el cemento y el suelo y la humedad necesaria para lograr fraguado. No son adecuadas para suelos con alto contenido de grasas y aceites, por lo que no se recomiendan para suelos contaminados con hidrocarburos. La mezcla suelo-cemento, producto de la solidificación, tiene características de resistencia a la compresión que dependen de los aditivos empleados, que no son más que catalizadores del fraguado. Los valores de resistencia alcanzados son los que determinarán la utilidad del material obtenido, que

puede ser como base de un camino, terreno para recreación o cimiento de una pequeña construcción, aunque en términos generales el suelo tratado pierde algunas de sus propiedades originales.

Las tecnologías de estabilización emplean productos químicos inertes que microencapsulan los compuestos contaminantes, dando como resultado un material sólido en forma de pequeñas partículas. El suelo contaminado debe mezclarse perfectamente para lograr que los contaminantes queden retenidos permanentemente. El material resultante puede utilizarse como suelo o mezclarse con tierra no contaminada para permitir el desarrollo de especies vegetales.

Un aspecto importante que debe cuidarse al emplear este tipo de tecnologías es la composición química de los aditivos empleados, los cuales pueden contener compuestos que en concentraciones elevadas representan un riesgo para la salud. Estas tecnologías tienen la facilidad de aplicarse en el propio sitio y la ventaja de requerir muy cortos tiempos de tratamiento, aunque solamente se emplean para manchas de contaminación superficiales.

5. Lavado de suelo

Esta tecnología se utiliza solamente para procesos *ex situ*. Con el suelo contaminado se construyen pilas las cuales se bañan con solventes orgánicos o mezclas de ellos, puede permitirse una recirculación para optimizar el uso del solvente. Tanto los solventes como los hidrocarburos pueden separarse y reciclarse, sin embargo, implica un gasto importante de solventes, un costo de separación de éstos y un alto riesgo de explosión.

6. Desorción térmica

El proceso se realiza *ex situ*, el suelo contaminado se introduce al sistema con ayuda de un tornillo sinfín y se aplica temperatura para que los contaminantes vayan desorbiéndose y puedan recuperarse de manera similar a una destilación. La desorción térmica tiene un menor costo que la incineración, el tiempo de tratamiento depende de las características del suelo y del contaminante y tiene la ventaja de que el suelo puede ser reutilizado. Sin embargo, no es una alternativa recomendable para suelos contaminados con petróleo, ya que conforme se va aumentando la tempe-

ratura el manejo del material se hace muy difícil y no se logran recuperar los contaminantes.

7. Por arrastre de vapor

Esta tecnología se basa en el mismo principio que la de arrastre con aire, la diferencia radica en la inyección de vapor a través de pozos. Los contaminantes que logran desorberse del suelo son los que se recuperan, pueden recuperarse para reciclarse o bien acoplarse a otro tipo de proceso para que puedan ser destruidos. No es muy recomendable para suelos contaminados con petróleo.

8. Incineración

La incineración es el tratamiento de elección para la destrucción de residuos peligrosos y la solución efectiva para suelos con alta concentración de contaminantes orgánicos, los cuales se llevan a una completa mineralización transformándose en dióxido de carbono el cual se descarga a la atmósfera, pero se genera una alta concentración de partículas suspendidas por lo que un buen equipo debe contar con sistemas de control de emisiones para asegurar que se trata de una tecnología limpia.

El material inorgánico resultante requiere tratarse como residuo peligroso antes de su disposición final, si rebasa las concentraciones permisibles (generalmente basado en normas extranjeras). Cuando esto ocurre se debe enviar a confinamiento. La operación de un proceso de incineración implica un alto costo, que está influido por la necesidad de transportación a la planta de tratamiento.

9. Confinamiento

El confinamiento no es precisamente una opción de remediación, se recomienda cuando se tienen residuos peligrosos que no pueden ser tratados mediante otras tecnologías, o bien acoplado a otros procesos como la incineración. Para esta opción debe considerarse el costo de envasado del material en contenedores especiales y el de transporte al sitio de confinamiento. En México aún no se cuenta con instalaciones seguras para ello, por lo que es preferible buscar otras opciones antes de pensar en el confinamiento.

10. Vitrificación

Consiste en introducir dos electrodos en el suelo donde se localiza la mancha de contaminación, suministrar una muy alta carga eléctrica para lograr la vitrificación de los contaminantes. La tecnología solamente opera en la zona no saturada, es aún más costosa que la incineración, por lo que no ha logrado llevarse a una escala mayor, solamente se ha operado a escala de demostración en campo.

De lo anterior se podría resumir que las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de suelos contaminados con petróleo son la biorremediación, algunas técnicas de estabilización y la incineración. Para asegurarse de cual es la idónea para un sitio en particular, es indispensable realizar pruebas preliminares de tratabilidad en el laboratorio, donde deben simularse las condiciones que prevalecen en el campo. Lo más recomendable es realizar pruebas de demostración en campo a escala piloto, sin embargo, ésta tiene un costo alto por lo que muchas compañías prefieren no hacerlo.

VIII. COSTOS DE REMEDIACION

Un proyecto de remediación abarca tres etapas principales: la caracterización, las pruebas de tratabilidad y la conceptualización del proceso de tratamiento, es decir, el diseño, adecuación y puesta en funcionamiento del mismo.

Hacer un desglose de los gastos de un proyecto de remediación, es algo muy sano, ya que permite entender lo complejo del problema y la urgente necesidad de progreso que tiene México en esta materia.

Para estimar los costos de un proyecto de remediación se deben considerar los siguientes rubros: equipo, trabajo de campo, trabajo de laboratorio y trabajo de gabinete. Los gastos generados en cada uno se desglosan a continuación

Equipo

Los gastos requeridos corresponden a inversión, operación y desgaste del equipo, con la consecuente necesidad de mantenimiento. El equipo se

necesita en actividades de prospección y monitoreo, así como durante las propias actividades de remediación:

- prospección: perforación de pozos, toma de muestras;
- operación: bombas, compresoras, sistemas de extracción, mezcladoras, movimiento de materiales, reactores, centrifugas, filtros;
- monitoreo: toma de muestras y análisis *in situ*.

Trabajo de campo

Este incluye lo siguiente.

- reconocimiento del sitio con ayuda de planos de localización;
- perforación de pozos para toma de muestras, para monitoreo o para procesos de extracción-tratamiento-inyección;
- instalación de equipo de proceso o auxiliares;
- movimiento de materiales común en los procesos *ex situ*;
- operación y supervisión en todas las actividades.

Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio es de dos tipos analítico y de adecuación a las condiciones de campo:

- análisis químicos para conocer el tipo y concentración de los contaminantes;
- análisis fisicoquímicos para conocer las características del suelo,
- pruebas de tratabilidad para evaluar la capacidad y eficiencia de la eliminación de contaminantes.

Trabajo de gabinete

Es una actividad de tipo administrativo para integrar todas las actividades referentes al proyecto, a ésta corresponden:

- calendarización;
- planeación;
- diseño;

- análisis e interpretación de resultados;
- elaboración de informes.

IX. CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN

El suelo es un recurso natural difícilmente renovable, por lo que para eliminar los contaminantes de un sitio afectado, deben buscarse alternativas factibles y económicas que no lleven a la destrucción o confinamiento del suelo a menos que sea el último recurso.

Hay en el mercado diversas tecnologías de remediación y también diversas compañías que ofrecen sus servicios. En aspectos de remediación de suelos y otros servicios para el control de la contaminación no es recomendable adjudicar un contrato únicamente por licitación, ya que se corre el riesgo de un fracaso en el servicio y consecuentemente una pérdida de recursos y de tiempo.

La selección de una tecnología va acompañada de la selección de la compañía que la aplicará. Hay dos caminos principales para realizar esta selección, una es evaluar los antecedentes curriculares de la compañía y la otra evaluar las bases científicas de las tecnologías. Se puede hacer una selección en trabajo de gabinete, o bien probar las tecnologías en campo a escala de demostración. Un ejemplo de ésta opción se ha venido desarrollando para PEMEX-Refinación a través del servicio EOE-7242, en el que participan el Instituto Mexicano del Petróleo y la Universidad Nacional Autónoma de México a través del Instituto de Ingeniería. Los criterios que se han considerado para la evaluación se presentan a continuación.

Evaluación en trabajo de gabinete:

- experiencia previa avalada por usuarios y por una autoridad ambiental;
- base científico-tecnológica de los desarrollos;
- estrategia para la evaluación técnica del problema;
- antecedentes curriculares del personal técnico.

Evaluación en campo:

- desarrollo de pruebas de tratabilidad en el laboratorio;
- estrategia para las pruebas de demostración en campo;
- capacidad técnica del personal;
- apoyo analítico especializado;
- efectividad en la eliminación de contaminantes;
- tiempo en que se logra la eliminación de contaminantes;
- costo por unidad de volumen tratado;
- impacto ambiental del proceso;
- seguridad ambiental durante y posterior al tratamiento.

A cada uno de los rubros anteriores se le asignó un peso específico con la finalidad de hacer una evaluación objetiva que arrojara cifras y no únicamente estimaciones. A través de la estrategia planteada se ha logrado la evaluación tanto de la eficiencia de la tecnología como del desempeño de la compañía, además de que se han podido probar diferentes tipos de tecnologías. Para la realización de las pruebas en campo se eligió un suelo con altos niveles de contaminación, medida como hidrocarburos totales del petróleo (HTP), con la idea de que las tecnologías que logren resultados exitosos en los peores casos, puedan hacerlo en suelos menos contaminados. A través de esta evaluación PEMEX-Refinación podrá contar con los elementos técnicos y económicos para asignar contratos con mayores posibilidades de éxito.

X. ACCIONES PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS EN MÉXICO

1. Las empresas de consultoría ambiental

Como se mencionó anteriormente, la remediación de suelos es una práctica que se está dando recientemente en México, para el caso de PEMEX, la institución ya cuenta con listas de prestadores de servicios que han venido realizando trabajos petroleros, dichas compañías cuentan con autorización del Instituto Nacional de Ecología para el transporte y manejo de residuos peligrosos. Esas mismas compañías han encontrado buenas oportunidades de negocio, ofreciendo servicios de remediación, el problema es que sus técnicos no cuentan con los conocimientos necesarios para

realizar dichos servicios. Algunas de ellas se han asociado a través de las llamadas *join ventures* con firmas extranjeras y sus asociados toman participación directa en los proyectos, otras son solamente representantes de firmas extranjeras y aplican las tecnologías como una receta de cocina, pero no pueden dar soluciones a imprevistos porque no tienen el dominio de la tecnología.

Un aspecto que llama la atención, es el hecho de que en una gran proporción, las compañías se presentan como "líderes" en procesos de remediación. En la práctica se ha podido constatar que ese adjetivo es sólo parte de la mercadotecnia y que lo que dicen no siempre es verdad. Aquí es donde debe plantearse una estrategia de selección para no arriesgar con principiantes, dado que el presupuesto para actividades de control ambiental generalmente es limitado, dado que se trata de acciones que no generarán ganancias económicas.

2. Los organismos gubernamentales involucrados en materia ambiental

Como ya se sabe, en México los aspectos relacionados con el ambiente son competencia directa de la Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca a partir del presente año. Esta se apoya en el Instituto Nacional de Ecología (INE) para el desarrollo de los instrumentos regulatorios y certificación de actividades para el control del ambiente, y en la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Profepa) para los estudios de impacto ambiental y auditorías ambientales. Una situación compleja que se está dando es que estas dos instituciones han establecido ciertas reglas sin que exista un marco jurídico claro. Desafortunadamente es cada vez mayor la cantidad de trabajo que deben atender dichos organismos y menor el presupuesto con el que deben realizarlo, requieren de especialistas que no pueden contratar y no pueden dar opciones de actualización a sus empleados. Lo anterior les ha generado ya una imagen muy politizada reforzada por algunas situaciones poco éticas.

Por lo que respecta a remediación de suelos contaminados, las instituciones citadas no han mostrado un amplio dominio del conocimiento, aunque hay que reconocer que sí se ha logrado mucho. Pero en este caso se deben redoblar esfuerzos ya que suelo y subsuelo no han sido suficientemente abordados. Dichas instituciones deberían apoyarse más en las universidades, sin embargo, el canal de comunicación no se ha dado abiertamente, sólo para algunos casos específicos. Además, el gobierno

federal debería dar un mayor apoyo, sabiendo el compromiso que se tiene a nivel nacional porque ya no es posible descuidar de esa manera nuestros suelos, ni es conveniente la imagen que se da hacia el exterior.

Hay varios aspectos que es necesario abordar de manera urgente, y para los cuales sería indispensable trabajar con grupos interdisciplinarios e interinstitucionales, los cuales se citan a continuación:

- la creación de un Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de Suelo y Subsuelo que responda a la Legislación Ambiental correspondiente que está en proceso de revisión;
- la preparación de especialistas en evaluación de riesgo en materia de contaminación de suelo y subsuelo, que puedan aportar elementos adecuados a nuestro medio durante la creación de las normas técnicas correspondientes;
- la generación de los instrumentos regulatorios (Normas Oficiales Mexicanas) fundamentales para las acciones de remediación de suelos, como son, los límites permisibles de contaminantes que se convertirán en los niveles de limpieza para sitios contaminados y la metodología oficial para el seguimiento de las actividades de remediación;
- revisión y adecuación de los formatos oficiales de auditorías ambientales donde se integre en un solo rubro toda aquella información correspondiente a contaminación de suelo y subsuelo incluyendo la existencia de cementerios y zonas fuera de las áreas de proceso (se pueden citar dos ejemplos, la investigación de tanques subterráneos está en el apartado de "Instalaciones" y debe ir en "Contaminación de Suelo", además, el apartado de "Contaminación del Suelo" debe incluir también el "Subsuelo");
- desarrollo de evaluaciones más objetivas donde se le de un peso específico a los aspectos correspondientes a una auditoría ambiental, para arrojar cifras que puedan interpretarse como "calificaciones", esto elimina la subjetividad, permite homogeneizar los diferentes criterios y ahorra muchas horas de interpretación y redacción (algo que podría servir de ejemplo, es una metodología desarrollada en la Facultad de Arquitectura de la UNAM, para realizar estudios de impacto ambiental con ayuda de computadora, la cual ya ha sido probada en situaciones reales);

— desarrollo de metodologías objetivas para la evaluación de tecnologías para remediación de sitios contaminados (la desarrollada por el Instituto de Ingeniería, UNAM e Instituto Mexicano del Petróleo para PEMEX-Refinación podría servir de ejemplo y como base para ser enriquecida).

Por otro lado, los organismos gubernamentales deberán trabajar mucho en aclarar su interrelación, referida a los aspectos de contaminación de suelo y subsuelo, entre ellos: la Comisión Nacional del Agua, la Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, la Secretaría de Recursos Hidráulicos y la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal.

3. El papel de las universidades

Preparación de personal capacitado. A pesar de la importancia de los problemas ambientales y de la necesidad de soluciones adecuadas a nuestro medio, no existen carreras a nivel licenciatura que permitan la formación de profesionales de buen nivel, con una visión muy dirigida al control de la contaminación ambiental, mucho menos en lo que se refiere al recurso suelo. Las áreas técnicas donde las universidades necesitan reforzar la formación de profesionistas con enfoque ambiental de muy alto nivel son: hidrogeología, geociencias, geotécnica, fisicoquímica, química analítica y biotecnología, entre otras.

A nivel posgrado existen más opciones para la preparación de personal más especializado, además los estudiantes cuentan ya con una base de licenciatura. Esto hace más fluida la enseñanza, sin embargo, hay poco personal académico a nivel posgrado con experiencia en control de la contaminación, éste generalmente se encuentra realizando trabajos en campo. Otra opción son los cursos de actualización, en donde se tiene la gran ventaja de contratar profesores por un cierto número de horas, las necesarias para impartir temas muy especializados. A este respecto, las universidades han estado realizando una labor importante.

Otra área que requiere de especialistas es la legislación, las universidades deberán preocuparse por generar "abogados ambientales" que adquieran esta visión durante su formación, no que se formen en el ejercicio de su profesión. Los países desarrollados tienen amplia experiencia en esta materia algunos esquemas podrían servir como base para su adecuación en México.

Desarrollo, adaptación e innovación de tecnologías. Esta actividad puede desarrollarse de manera institucional o como apoyo directo a empresas de consultoría. Para que la interacción entre las universidades y las empresas de consultoría ambiental se pueda dar fácilmente, se deben contemplar dos aspectos importantes: 1) que el investigador aborde el problema tratando de cumplir con el objetivo del proyecto por el camino más corto, sin desviarse por la curiosidad científica, y 2) que la empresa acepte que los gastos de investigación son altos, que ésta es necesaria y que toma su tiempo.

Con base en lo anterior y considerando que cualquier nuevo desarrollo podría tomar muchos años de trabajo antes de ser llevados a la práctica, lo más recomendable para nuestro país es recurrir a las tecnologías existentes que ya hayan sido probadas en otros sitios contaminados y realizar los ajustes necesarios, innovación o adaptación, para aplicarla en los sitios a remediar, dado que cada uno tiene sus características particulares.

Evaluación de proyectos de remediación. En este caso investigadores universitarios se pueden involucrar como evaluadores de tecnologías o desarrollando elementos necesarios para que PEMEX pueda cumplir mejor su función en el cuidado del ambiente. De esta forma, se tiene la ventaja de contar con una asesoría de muy alto nivel y muy versátil, tanto como sea necesario.

Dado que la llegada de tecnologías de remediación a nuestro país se está dando actualmente y se tiene ya la conciencia de remediar, a todas las empresas de PEMEX les convendría seleccionar las tecnologías adecuadas y a las empresas que se encargarán de llevarlas a la práctica, con otros elementos de mayor peso que los que se tienen en un concurso de licitación, donde el criterio más empleado es el presupuesto más bajo, las compañías que presentan presupuestos económicos, no necesariamente son las que tienen una mejor base tecnológica. Este aspecto es un motivo de amplia discusión.

4. Educación ambiental para la sociedad

En términos generales, la sociedad carece de muchos conocimientos que son necesarios para comprender la importancia de su participación en la vida diaria, ya sea como actores principales o bien como afectados por acciones tomadas equivocadamente. Los avances que se han logrado para "educar a la sociedad" en materia de aire podrían servir como ejemplo,

en general, la sociedad actualmente se preocupa un poco más por tener un aire limpio. Mucho se tendrá que trabajar en materia de agua todavía y más aún en materia de suelo, donde no está claro el papel de éste como un "recurso natural".

XI. LOS COMPROMISOS DE PEMEX

El desarrollo de tecnologías ambientales para el control de la contaminación ya permite en la actualidad atender derrames casi de inmediato, por lo que es posible detener el avance de los contaminantes, además de la posibilidad de recuperar el aceite perdido y retornarlo al proceso. En cambio, los derrames que ocurrieron en el pasado son tan antiguos como la industria petrolera, y por el grado de intemperización que tienen se hace muy difícil su tratamiento.

Como parte del marco jurídico de PEMEX en materia ambiental, el artículo 23 del Reglamento de Trabajos Petroleros indica que PEMEX tiene la obligación de mantener todas sus instalaciones en buen estado sanitario y de conservación. Por otro lado, en el artículo 37 se señala que corresponde al organismo permisionario la responsabilidad por los daños y perjuicios que se ocasionen al tránsito terrestre, al fluvial o al marítimo, al ambiente, la pesca, la agricultura, la ganadería o a terceras personas.

En su informe 93-94, PEMEX establece que como resultado de las contingencias ambientales por accidentes ocurridos durante el bienio y que produjeron impactos al ambiente, se llevaron a cabo trabajos de restauración y reforestación orientados a restituir a sus condiciones originales en 450 hectáreas en donde se emplean técnicas de biorremediación, químicas y físicas.

Lo anterior muestra que PEMEX como empresa está conciente de sus obligaciones y su responsabilidad hacia el ambiente, pero hace falta aún más. En algunos casos todavía impera el maquillaje sobre las verdaderas soluciones, y se han enterrado muchos derrames en lugar de tratarlos. Hace falta estimular más la ética y el respeto al medio ambiente a través de la educación que pueda brindarse a los empleados que realizan directamente las actividades en campo, quienes están muy involucrados.

XII. CONCLUSIONES

En este documento se ha tratado de enfatizar la función tan importante del suelo como barrera de protección de los acuíferos que son la fuente de suministro de agua a las poblaciones y la imperante necesidad de limpiar los suelos contaminados, con la finalidad de proteger la calidad del agua que utilizarán las generaciones futuras.

La diversidad de los aspectos incluidos son una muestra de lo compleja que es la tarea de remediación de un sitio contaminado, no por los aspectos técnicos, ya que los grandes avances de investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras extranjeras han abierto una amplia gama de posibilidades para abordar los problemas de contaminación de suelos y acuíferos. El problema es que como país, aún no estamos preparados para enfrentar con herramientas propias las acciones de remediación, no tenemos el marco jurídico que sirva como el punto de partida, ni los instrumentos regulatorios auxiliares, sin embargo, tenemos que empezar a actuar. El hecho de que no podamos esperar más tiempo, nos puede llevar a tomar decisiones que tal vez no sean las más adecuadas, pero tendrán que modificarse sobre la marcha, como ha sucedido en numerosas acciones para el control de la contaminación ambiental.

Uno de los aspectos que conviene analizar y discutir ampliamente es el hecho de tomar como nuestros, las regulaciones y los procedimientos que han seguido otros países, específicamente Estados Unidos. Tal vez como punto de partida sí conviene hacerlo, porque no tenemos alguna base, pero tendremos que ir generando lo propio y dejar que se vaya retroalimentado de manera constante al poner en práctica algunas acciones. En varias situaciones hemos tomado como referencia, cualquier valor de las concentraciones permisibles de contaminantes que rigen en Estados Unidos, sin saber cómo fueron establecidas y sin entender por qué para un mismo parámetro indicador existe un amplio intervalo para escoger un valor. Para estar seguros que los valores elegidos fueron los adecuados tendremos que prepararnos para realizar los estudios de evaluación de riesgo aplicables específicamente a los sitios donde están los problemas de contaminación de suelos.

Otro aspecto en el que debemos generar herramientas modernas es en las auditorías ambientales, en la evaluación de tecnologías para remediación y en la selección de compañías de servicios ambientales. Aquí,

necesitamos crear esquemas más objetivos donde se puedan unificar los criterios de los diferentes especialistas y en los que las opiniones se emitan de una forma cuantitativa con base en los aspectos de mayor peso específico. Esto dará una mayor claridad a las evaluaciones y se podrán tener resultados precisos en un menor tiempo.

Finalmente, la complejidad de los trabajos de remediación de suelos contaminados con petróleo que PEMEX tendrá que dar inicio en un corto tiempo, sugiere la integración de grupos interdisciplinarios e interinstitucionales en los que especialistas de alto nivel en aspectos técnicos y legales aporten nuevas ideas para responder con más confianza a éste que es uno de sus grandes retos.

XIII. BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR, S. A., 1995. "Retos y oportunidades de la ciencia del suelo al inicio del siglo XXI", *Terra* 13(1): 3-16.
- BENIDICKSON J., DOERN G.B., OLEWILER N., Getting the Green Light, Environmental Regulation and Investment in Canada. C.D Howe Institute.
- Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, 1995, 22a. edición, Ediciones Delma.*
- EPA, 1991. *Understanding Bioremediation, A Guide for Citizens*, EPA/540/2-91/002.
- KOSTECKI P.T., CALABRESE, E. J., and HORTON, H. M., 1989. "Review of present risk assessment models for petroleum contaminated soils. Chap. 21", in *Petroleum Contaminated Soils*, Vol. I, De. Kostecki P.T. and Calabrese E.J., Lewis Publishers, Inc. USA.
- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, 1994, 3a. ed., Ediciones Delma.*
- OLIVER T., KOSTECKI P., and CALABRESE E., 1993. *State Summary of Soil and Groundwater Cleanup Standards for Hydrocarbons*, Association for the Environmental Health of Soils, for EPA Office of Underground Storage Tanks.
- PHEIFFER T.H., NUNNO T. J., and WALTERS, J. S., 1990. EPAs Assessment of European Contaminated Soil Treatment Techniques. *Environ. Progress* 9(2): 79-86.

- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1994. Formato oficial para auditorías ambientales, Subdirección de Auditoría Ambiental.
- RUSSELL D.L., 1992. *Remediation Manual for Petroleum-Contaminated Sites*, Technomic Publishing Co., USA.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, *Tratado de Libre Comercio en América del Norte, Acuerdos de Cooperación Ambiental y Laboral*, 1993.
- Secretaría de Desarrollo Social, Instituto Nacional de Ecología. 1993-1994. *Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente* (Capítulo 7: Suelo y Capítulo 13: Industria Petrolera). México.
- United States Department of Energy, Office of Environmental Restoration and Waste Management, 1993. *Technology Development, A National Program of Demonstration, Testing and Evaluation*.
- United States Environmental Protection Agency, 1993. *Cleaning up the Nation's waste sites: Markets and Technology Trends*.

LA RESPONSABILIDAD JURÍDICA EN EL DAÑO AMBIENTAL

Primera edición: 1998

DR. © 1998. Universidad Nacional Autónoma de México

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES JURÍDICAS

Circuito Maestro Mario de la Cueva s/n
Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D. F.

PETRÓLEOS MEXICANOS
Av. Marina Nacional 329, Col. Huasteca, C. P. 11311, México, D. F.

Impreso y hecho en México

ISBN 968-36-6574-8

22

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES JURIDICAS

Sete F. Varios, Núm. 87

Edición y b... ion en computadora al cuidado de Isidro Saucedo



PEMEX

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PETRÓLEOS MEXICANOS

MEXICO, 1998

LA REPARACIÓN DEL DAÑO. ASPECTOS TÉCNICOS: REMEDIACIÓN Y RESTAURACIÓN

Susana SAVAL BOHÓRQUEZ

SUMARIO: I. *Introducción*. II. *Remediación y restauración*. III. *El suelo como recurso natural*. IV. *Materiales y residuos peligrosos*. V. *Impactos ambientales de la industria petrolera*. VI. *Evaluación del daño*. 1. *Análisis del sitio y sus alrededores*. 2. *Análisis geohidrológico*. 3. *Análisis químico del (los) contaminante (s)*. 4. *Análisis fisicoquímico*. VII. *Alternativas técnicas para la reparación del daño*. 1. *Medidas de mitigación*. 2. *Remediación*. 3. *Confinamiento*. 4. *Restauración*. VIII. *Procedimiento administrativo para la limpieza de sitios contaminados*. 1. *Acreditación de la tecnología*. 2. *Evaluación del plan de remediación*. 3. *Establecimiento de los niveles de limpieza*. IX. *Marco legal para la limpieza de sitios contaminados*. X. *Instrumentos legales de apoyo*. XI. *Conclusiones*. XII. *Bibliografía*.

I. INTRODUCCIÓN

La industria petrolera en México tiene un significado estratégico de primera magnitud, que se manifiesta por los niveles de contribución a la economía nacional. La necesidad de satisfacer, día con día, una mayor demanda de energéticos ha ocasionado el crecimiento de esta industria, y con ello el impacto sobre los recursos naturales, los ecosistemas y las zonas urbanas.

Ante las reformas de la Ley Federal del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, donde se camina hacia la responsabilidad por daño ambiental, se requieren elementos técnicos que faciliten la interpre-

tación de las causas que ocasionaron el daño y de las posibles formas para la reparación del mismo, que sirvan de apoyo en el campo jurídico.

El objetivo del presente capítulo es precisamente aportar los elementos técnicos que puedan servir como base para evaluar el daño que ha sufrido un sitio debido a la presencia de contaminantes de la industria petrolera y la manera como debe proceder la reparación del mismo. Entendiendo al daño, no solamente como lo que se aprecia a simple vista, sino también los efectos que ocurren en el subsuelo.

II REMEDIACIÓN Y RESTAURACIÓN

En el artículo 3 fracción XXXIII de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), *restauración* se define como *el conjunto de actividades tendientes a la recuperación y restablecimiento de las condiciones que propician la evolución y continuidad de los procesos naturales*.

De acuerdo al *Diccionario de la Lengua Española* (1992) *restaurar* es *reparar, renovar o volver a poner algo en el estado que antes tenía; reparar una pintura, escultura o edificio del deterioro que ha sufrido*. Esta definición aplica perfectamente en la Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticas e Históricas, cuando se refiere a la protección, conservación, restauración y recuperación de monumentos arqueológicos, artísticos e históricos.

En las reformas hechas a la LGEEPA,¹ no se aprovechó la oportunidad para dar más precisión a las definiciones, y desafortunadamente se corre el riesgo de interpretar la restauración de sitios contaminados, como una actividad meramente cosmética, más que de saneamiento o limpieza.

El término *remediación* no está registrado en los diccionarios de la lengua española, es por eso que en nuestro país no ha sido incluido en documentos oficiales. Se ha vuelto del dominio público como una traducción de *remediation* que en Estados Unidos, Canadá y otros países de lengua inglesa, se ha venido usando para referirse a todas aquellas actividades de limpieza de sitios contaminados.

Un término que sí aparece en los diccionarios de la lengua española es el verbo *remediar*, cuya definición es *poner remedio al daño; corregir o*

enmendar una cosa; socorrer una necesidad o urgencia; librar, apartar o separar de un riesgo; evitar que suceda algo de que pueda derivarse algún daño o molestia. Si nos ubicamos dentro del terreno ambiental, esta definición es precisamente lo que se busca una vez que se detecta un daño por contaminación.

En una propuesta de anteproyecto de norma,² se hizo un intento para definir *remediación* de la siguiente forma: *conjunto de acciones necesarias para llevar a cabo la limpieza de cualquier descarga o sospecha de descarga de contaminantes, incluyendo mas no limitado, a la realización de una evaluación preliminar, investigación del sitio, determinación del alcance del problema, estudio de factibilidad y acciones correctivas*. La definición es muy completa, pues contempla la limpieza de un sitio contaminado en todo su concepto.

Con base en lo anterior, se puede decir que los términos, *restaurar* y *remediar*, aplican en el terreno ambiental sólo si son empleados en el contexto de su definición. Para ilustrar lo anterior, se presentan tres casos:

1. Únicamente restaurar, es el hecho de hacer crecer plantas en un sitio dañado sin haber eliminado o destruido los contaminantes previamente. Esto suena extraño, sin embargo, se hace depositando una importante capa de desechos agroindustriales y de suelo limpio encima de derrames de petróleo o de descargas de lodos aceitosos, de tal forma que éstos quedan enterrados y encima se siembran pastos y especies vegetales de raíz corta. Cuando estas especies se desarrollan y crecen, se restablecen condiciones para la evolución de procesos naturales, a pesar de que no se haya limpiado el suelo. Otro ejemplo que no se relaciona con la industria petrolera se presenta en los rellenos sanitarios, donde todos los desechos sólidos quedan enterrados y en la superficie se construyen alamedas y lugares de recreación, sin importar el efecto de materiales contaminantes en la profundidad.
2. Únicamente remediar, es decir, limpiar el suelo sin devolverle su función biológica. Esto se practica principalmente dentro de instalaciones industriales en operación o que van a ser desmanteladas, que son sitios en donde no se observaba el desarrollo de especies vegetales o animales antes de ser contaminados.

¹ Diario Oficial de la Federación, 1997.

² INE, 1996.

- 3 Remediar y restaurar, esto es, limpiar y demostrar que el suelo recobra su actividad biológica. Un ejemplo de este caso es cuando se logra la eliminación de contaminantes o su transformación en compuestos menos dañinos, y posteriormente se permite el crecimiento y proliferación de especies vegetales y/o animales. Esto se aplica a suelos y cuerpos de agua que antes de ser contaminados cumplían con una función biológica.

Para ser congruentes con el título y el contenido del presente trabajo, así como con las definiciones correctas, se hará distinción entre los dos conceptos: *remediación y restauración*.

III. EL SUELO COMO RECURSO NATURAL

Un recurso natural es *un elemento natural que se presenta sin la inducción del hombre y es susceptible de ser aprovechado en beneficio de éste*. El suelo entra en esta definición de recurso natural, y además tiene la característica de ser no renovable. Tiene diversas funciones, como servir de filtro amortiguador al limpiar el agua de lluvia que recarga los acuíferos, es un medio productor de alimentos, es hábitat biológico y de reserva genética, es el medio físico para la construcción, además de fuente de materias primas y herencia cultural.³

En la LGEEPA, la importancia del suelo está más bien dirigida hacia actividades agrícolas y forestales, esto es, a la capa superficial del suelo. Para ser una ley federal, es muy poco el énfasis que se hace en relación al subsuelo y llama la atención que en ninguno de los artículos referidos a la Prevención y Control de la Contaminación del Suelo (título IV, capítulo III) se menciona el término subsuelo. En la Consulta Nacional sobre Legislación Ambiental que llevó a cabo la Comisión de Ecología de la Cámara de Diputados en julio de 1995, se presentó una propuesta de modificaciones al capítulo citado.⁴ Uno de los aspectos principales de dicha propuesta era dejar asentado "suelo y subsuelo" cada vez que en la redacción de la ley original se hablara de "suelo" en casos específicos de prevención y control de la contaminación, pero desafortunadamente ésta

³ Saval, 1995

⁴ Saval, 1995a

no fue tomada en cuenta. La Ley Ambiental del Distrito Federal en cambio, sí refiere a los dos términos en conjunto, "suelo y subsuelo", incluso, en muchas ocasiones menciona también a los acuíferos, cuando se habla prevención y control de la contaminación.

Por otra parte, cuando se habla del uso que se le va a dar al suelo, comúnmente se cita el término de vocación natural. Este concepto, por definición, se refiere a *las condiciones que presenta un ecosistema para sostener una o varias actividades sin que se produzcan desequilibrios ecológicos*. La aplicación correcta de este término, debe enfocarse a suelos de uso agrícola y forestal, cuando se estudian las especies vegetales que pueden desarrollarse en sitios específicos, cuyo material geológico posee características fisicoquímicas particulares. En el caso de sitios contaminados, su aplicación se debe referir a las actividades que se van a desarrollar en el sitio después de la limpieza del sitio, como suelo recreativo, residencial, comercial, industrial o de conservación.

IV. MATERIALES Y RESIDUOS PELIGROSOS

De acuerdo a la LGEEPA, un *material o residuo peligroso por sus características representa un peligro para el ambiente, la salud o los recursos naturales*. Para calificar a un material o residuo como peligroso se debe aplicar el análisis conocido como CRETIB. El nombre de este análisis lo conforman las siglas que corresponden a cada una de las características del material como sigue: Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad y Biológico-Infecioso. Dicho análisis se debe practicar de acuerdo a la normatividad⁵ y se considera confiable únicamente cuando se realiza en los laboratorios reconocidos por el Sistema Nacional de Laboratorios de Prueba.⁶ Cualquier material o residuo cuyo resultado sea positivo para alguna de las características citadas, se considera peligroso.

Los suelos contaminados con hidrocarburos se consideran materiales peligrosos, por lo que anteriormente se solicitaba el análisis CRETIB. Sin embargo, el INE, a través de la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, se ha dado a la tarea de rescatar al suelo como

⁵ NOM CRP-052-ECOL/1993 y NOM CRP 053-ECOL/1993.

⁶ SINALP, 1997.

recurso natural y establecer nuevos criterios basados en análisis químicos. En la actualidad, lo que procede es identificar el tipo y concentración de los contaminantes, lo cual constituye el punto de partida para estudiar las alternativas que permitan su tratamiento.⁷ Lo anterior también está fundamentado en que la información que aportan los análisis CRETIB en relación con los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, no es representativo en el caso de hidrocarburos intemperizados, porque éstos seguramente se volatilizaron durante la toma de muestra. Además, algunas de las características naturales de los suelos pueden dar reacciones positivas y generar interpretaciones equivocadas. Lo que sí se sigue aplicando para muestras de suelo y agua contaminados, es la cuantificación de metales pesados de acuerdo con la normatividad,⁸ el cual se debe practicar simultáneamente con una muestra de suelo limpio, para saber si se trata de una característica natural del suelo o de una contaminación. Los resultados que se obtengan formarán parte de la caracterización de los contaminantes, como se verá más adelante, y servirán para evaluar las alternativas de tratamiento.

V. IMPACTOS AMBIENTALES DE LA INDUSTRIA PETROLERA

El impacto ambiental ocasionado por la industria petrolera comprende los efectos de todas y cada una de las fases involucradas en las etapas que son: exploración, explotación, transformación, distribución y comercialización. Las actividades en cada una de ellas han afectado los recursos naturales, representados básicamente por agua, aire, suelo y biota.⁹

Durante la exploración terrestre, se habla de desmontes para la construcción de rutas de acceso y eliminación de la cubierta vegetal y edáfica para la instalación de campamentos, que trae como consecuencia el desplazamiento de especies animales. Se presentan problemas de contaminación por derrames y explosiones. En la exploración marina, además de la alteración de los ecosistemas marinos, existen mayores posibilidades de dispersión de contaminantes que en el medio terrestre.

En la explotación terrestre, la perturbación de los ecosistemas se da por los asentamientos irregulares que se instalan a las orillas de las vías de

acceso, deforestación por la construcción de caminos y cambios en la dinámica del flujo de las aguas superficiales. Se presenta una mayor acumulación de desechos industriales como recortes y lodos de perforación, lodos aceitosos, aditivos químicos y aceites gastados, las posibilidades de derrame de crudo son mayores y se observa también la emisión de contaminantes a la atmósfera. El establecimiento de asentamientos humanos genera aguas negras que también tienen impacto sobre los ecosistemas. Una situación similar se presenta en la exploración marina, además de la acumulación de los sedimentos de dragado.

Una gran parte de terrenos localizados cerca de las zonas de explotación, en el pasado albergaban abundante flora y fauna, cuyo desarrollo se veía favorecido por el clima cálido-húmedo. La destrucción de estos ambientes naturales se inició hace varias décadas, cuando tomó auge la actividad petrolera.

La industria de refinación requiere de grandes espacios para la instalación de tanques de almacenamiento. Su actividad es básicamente la separación de los productos del petróleo, en diferentes fracciones de acuerdo con sus características químicas y usos. Los principales productos que se procesan son: crudo pesado, ligero, superligero y reconstituido, gas seco y licuado, gasolinas, querosenos, diésel, gasóleos, combustóleo, asfaltos, grasas y lubricantes. Las actividades de proceso requieren líneas de distribución para fluidos, vapores y gases, se tiene un importante consumo de agua de enfriamiento y el vertimiento de aguas residuales conteniendo compuestos tóxicos. Aumentan las posibilidades de fugas, derrames y explosiones.

La actividad de la industria petroquímica requiere instalaciones de proceso más sofisticadas que la refinación, dado que es básicamente una industria de transformación. Produce una gran variedad de sustancias complejas entre las que destacan: anhídrido carbónico, amoníaco, metanol, etileno, dicloroetano, polietileno, acetaldehído, cloruro de vinilo, xilenos, tolueno, benceno, etilbenceno, estireno, acrilonitrilo, propileno, dodecibenceno y pentano. Dentro de las instalaciones se tienen también riesgos de fugas, derrames y explosiones, así como descarga de aguas residuales muy contaminadas, tal como ocurre en refinación, pero en petroquímica los compuestos que se manejan son aún más tóxicos. Por lo general, los residuos de la petroquímica están considerados peligrosos y en una importante mayoría no son susceptibles de ser sometidos a tratamiento. Se tienen además, emisiones gaseosas que afectan la calidad

⁷ Sánchez, 1997.

⁸ NOM CRP-453-ECOL/1993.

⁹ SEDUE-INE, 1994

del aire de los alrededores, e incluso, ocasionan corrosión de materiales metálicos empleados en la construcción de viviendas.

La distribución de productos a través de ductos y pipas, así como su almacenamiento en grandes tanques, presenta un alto riesgo por las posibilidades de fugas y derrames que afectan principalmente el suelo y los cuerpos de agua aledaños al sitio de trabajo.

VI. EVALUACIÓN DEL DAÑO

La evaluación del daño es realmente un diagnóstico que debe ser muy preciso, ya que de aquí se genera la información que será utilizada, tanto para la definición de responsabilidades, como para la planeación de las medidas de mitigación, limpieza y, en su caso, restauración. Es una actividad en la que necesariamente confluyen diversas disciplinas, las cuales deben interactuar para arrojar resultados completos.

Cuando ocurre un derrame en suelo o en cuerpos de agua, los contaminantes inmediatamente tienden a dispersarse hacia donde el medio físico lo permite. Las características fisicoquímicas del contaminante, así como las propias del sitio, determinan su permanencia o migración. Esta es la razón por la que derrames subterráneos que ocurrieron en el pasado, años después se detectan fuera del predio donde acontecieron, y alejados varios metros o incluso kilómetros, en dirección de la corriente de agua subterránea. Ejemplos de lo anterior se presentan comúnmente en zonas aledañas a poliductos, centros de almacenamiento y distribución de combustibles, así como en estaciones de servicio. En estos casos se pone en riesgo la salud de los habitantes de la zona, debido a que el agua de los pozos por estar contaminada con hidrocarburos deja de ser apta para consumo humano.

Todos los hidrocarburos del petróleo son insolubles en agua y por ser menos densos que ésta tienden a flotar, esta característica es importante porque marca la estrategia del diagnóstico en un sitio contaminado. Los combustibles no siempre se ven, pero tienen la ventaja de que huelen y de que su olor es fácilmente reconocido. Otros productos químicos no se ven, tampoco huelen, únicamente son detectados por análisis químicos. Los derrames de petróleo crudo y de residuos de perforación tienen la característica de ser completamente visibles por su color y aspecto. Tal

vez éstos son los que más daño han ocasionado a los ecosistemas, y el daño puede empezar a ser estimado por las claras evidencias.

PEMEX tiene bien identificados los sitios afectados en las zonas de exploración y explotación, de hecho, ha realizado muchos estudios para cuantificar los daños. Específicamente en Tabasco, se han reportado daños a los ecosistemas, que incluso han afectado otras actividades económicas de la región. Los daños han afectado zonas de cultivo, de caza y de pesca, se dice incluso que se han violado zonas decretadas como reserva ecológica y de amortiguamiento, donde se concentra la mayor parte de las especies de flora y fauna protegidas, por lo que es necesario redefinir dichas áreas. Desafortunadamente, la situación no ha podido ser controlada, y en la actualidad se manejan tantos intereses políticos que dejan poco espacio para la toma de decisiones bien fundamentadas.

La evaluación del daño constituye un estudio completo de caracterización que incluye: un análisis del sitio y sus alrededores, un análisis geohidrológico, un análisis químico de los contaminantes y un análisis fisicoquímico de suelo o agua contaminados.

1. Análisis del sitio y sus alrededores

Para esta actividad es indispensable visitar el lugar, una parte importante de la información se puede obtener cuando se entrevista a los trabajadores y a los pobladores del lugar, pero también es necesario recurrir a los acervos bibliográficos. A continuación se enlistan los conceptos que deben ser investigados:

- Ubicación geográfica del sitio afectado
- Tipo de instalación que dio origen a la contaminación (sitio de exploración o explotación, industria de proceso, centro de almacenamiento, terminal marítima, centro de abastecimiento, estación de transferencia o ducto de transporte, entre otros)
- Plano de las instalaciones superficiales y vías de acceso (terrestre, fluvial y marítimo)
- Plano de instalaciones subterráneas con identificación
- Ubicación de las zonas urbanas aledañas
- Resultados de estudios previos que se hayan realizado (auditorías ambientales, gasometrías, mediciones de la profundidad del nivel freático)

- Apariencia del material contaminante (materia prima, producto o residuo de proceso)
- Ubicación de la(s) fuente(s) de contaminación (obra subterránea o superficial)
- Antigüedad de la contaminación
- Precipitaciones pluviales (frecuencia y nivel)
- Escorrentías
- Ubicación de los cuerpos de agua aledaños
- Clima y temperatura ambiente del sitio
- Pozos de extracción de agua aledaños (en uso, clausurados y planeados)
- Uso del suelo afectado (agrícola, forestal, recreativo, residencial, comercial, industrial o de conservación)
- Topografía
- Tipo de vegetación

Como sucede en todo trabajo de investigación, las evidencias documentadas, como las fotografías con un mismo punto de referencia, o bien, fotografías aéreas o imágenes de satélite tomadas tiempo atrás, son de gran utilidad. En este último aspecto, el Instituto Nacional de Geografía, Estadística e Informática (INEGI), así como Petróleos Mexicanos a través de su propio sistema de información geográfica (SICORI) constituyen un gran apoyo para conocer aspectos muy generales de las zonas en estudio.

2. Análisis geohidrológico

La importancia del análisis geohidrológico del sitio, es que aporta elementos para entender la forma en la que se han movido los contaminantes, del punto específico donde ocurrió un derrame y hacia dónde se tienen zonas afectadas. Esta investigación ayuda a conocer si la migración de los contaminantes ha sido producto de un proceso natural, o bien, ocasionado por la acción del hombre. Durante la caracterización geohidrológica se debe obtener la siguiente información:

- Profundidad del nivel freático
- Dirección y velocidad del flujo del agua subterránea
- Espesor de producto libre (cuando éste ha alcanzado el nivel freático)

- Definición tridimensional de la mancha de contaminación subterránea
- Perfiles estratigráficos

Cuando se trata de un derrame antiguo, esta información es útil para entender cómo se ha desplazado la mancha de contaminación hacia fuera del predio de las instalaciones, o bien, en el caso de derrame recientes, se puede predecir hacia dónde migrarán los contaminantes y el tiempo en que alcanzarán pozos de abastecimiento o zonas urbanas.

Durante la recopilación de la información se debe definir un sitio que servirá como control cuyas características físicas, químicas y biológicas, se considere sean similares a las del sitio, antes de que haya sido afectado. Este sitio control debe estar libre de contaminación, de ahí deberán tomarse muestras, las cuales serán procesadas simultáneamente a las muestras del sitio contaminado.

a. Diagnóstico de la contaminación in situ

El diagnóstico *in situ* permite obtener información de una manera relativamente rápida y simple. Se puede conocer la ubicación de la mancha de contaminación en el suelo, sobre un plano y a profundidad, con estas técnicas se pueden detectar varios niveles de concentración de contaminantes. Existen varios métodos para el diagnóstico *in situ*, dos de los más comunes son los geoelectrónicos y la gasometría, de ahí se derivan otros. Lo que es importante es saber cuál es el método más adecuado para cada caso.

Los métodos geoelectrónicos crean muy poco disturbio en el sitio, porque solamente se encajan los electrodos a una profundidad no mayor a 20 cm, mientras se toman las lecturas. A través de estos electrodos se hace pasar una señal eléctrica y en cada punto se toman lecturas para medir la conductividad o resistividad. Aparentemente, el método se puede aplicar con éxito a diversos tipos de derrames y tiene la ventaja de dar información sobre el tipo de material geológico que se encuentra en el subsuelo. La toma de lecturas en campo es relativamente sencilla, pero la interpretación de los resultados requiere de personal muy especializado.

Las gasometrías se aplican exitosamente cuando los contaminantes son compuestos volátiles y semivolátiles, básicamente combustibles. Para esta determinación es necesario hacer perforaciones someras, de un diámetro

reducido, que puede ser incluso de 2.5 cm, y pueden llegar hasta 3 m de profundidad. Las lecturas se toman con gasómetros portátiles que cuantifican la concentración de hidrocarburos volátiles. Simultáneamente, se pueden tomar lecturas de explosividad, con explosímetro también portátiles. En los puntos donde se presenta una alta concentración de hidrocarburos volátiles corresponde a un alto grado de explosividad. El trabajo en campo es un poco más laborioso que en el método geoeléctrico, pero la interpretación es más sencilla, incluso en el momento de las lecturas se pueden ubicar las manchas de contaminación más importantes, en las que es conveniente tomar muestras para realizar los análisis pertinentes.

b. Muestreo directo

Las muestras de suelo y agua que se tomen deben ser inalteradas y representativas del problema que se está analizando. Una vez que éstas se toman, deben protegerse de la intemperie para conservar sus características originales, si es posible, se mantienen en refrigeración durante su traslado al laboratorio, y deben procesarse lo más pronto posible.

3. Análisis químico del (los) contaminante(s)

Los análisis químicos se practican en muestras de suelo y agua, para identificar el tipo de contaminantes y su concentración. Los resultados que se obtengan serán complementarios al diagnóstico *in situ*, así se podrá conocer la forma en cómo están distribuidos entre la zona no saturada y la saturada en el caso de suelo, así como la concentración de contaminantes disueltos cuando es agua. Para el análisis químico de los contaminantes se utilizan métodos que son del dominio público. Algunos de los más utilizados son:

- Compuestos monoaromáticos volátiles: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), método EPA 8020 por cromatografía de gases o método EPA 8060 o EPA 8240 por espectrometría de masas
- Hidrocarburos totales de gasolina y diésel, método EPA 8015
- Hidrocarburos totales del petróleo (HTPs), método EPA 418.1 M
- Hidrocarburos polinucleoaromáticos: naftaleno, antraceno, fenantreno, benzopireno y otros, método EPA 8310
- Bifenilos policlorados, método EPA 8080

- Metales pesados: arsénico, bario, cadmio, cromo VI, níquel, mercurio, plata, plomo y selenio, de acuerdo con la NOM-052-ECOL/1993 y NOM-053-ECOL/1993
- Plaguicidas de acuerdo con la NOM-052-ECOL/1993 y NOM-053-ECOL/1993

La decisión de los métodos a utilizar está en función de cada caso en particular, por ejemplo, el análisis de plaguicidas se realiza simultáneamente al análisis de hidrocarburos o de metales pesados, cuando se dice que un terreno cultivable ha dejado de serlo por la presencia de hidrocarburos contaminantes. En este caso en particular conviene probar si hay presencia de plaguicidas y si éstos han afectado la fertilidad del suelo.

4. Análisis fisicoquímico

El análisis fisicoquímico del suelo se realiza para conocer qué tan afectado se encuentra un suelo por la presencia de contaminantes. Este análisis se practica simultáneamente a una muestra de suelo no contaminado que sirva como control, con la finalidad de hacer comparaciones. La muestra control se toma de una zona no contaminada, cercana a la zona dañada para asegurar que comparta sus características. Las determinaciones que se realizan son:

- pH
- humedad
- capacidad de retención de agua
- concentración de materia y carbono orgánicos
- contenido de materia inorgánica (sólidos fijos)
- contenido de carbono inorgánico (carbonatos y bicarbonatos)
- porosidad
- permeabilidad
- tipo de suelo (tamaño de partículas)

Los tres últimos parámetros se practican únicamente en la muestra del suelo control, porque la presencia de algunos contaminantes, como el aceite crudo, no permiten la realización del análisis. Su utilidad es básicamente para evaluar las alternativas de limpieza del sitio.

Cuando se tienen muestras de agua las determinaciones a realizar son:

- pH
- demanda química de oxígeno
- demanda bioquímica de oxígeno
- alcalinidad
- concentración de sólidos (totales, fijos y volátiles)
- concentración de bacterias coliformes totales y fecales

La determinación del último parámetro se realiza para descartar una contaminación por aguas residuales, debida a descargas en cuerpos de agua o infiltraciones hacia los acuíferos.

VII ALTERNATIVAS TÉCNICAS PARA LA REPARACIÓN DEL DAÑO

Desde el punto de vista técnico, la estrategia para la reparación del daño es única para cada caso, y debe estar bien soportada en todos los resultados de caracterización. Se debe hacer una muy buena planeación para evitar que el tratamiento pueda afectar aún más el ambiente que ya se encuentra dañado. Se puede hablar de varios niveles de reparación del daño, que son: mitigación, remediación y restauración. La reparación del daño se debe realizar de manera inmediata a su evaluación, de lo contrario la información obtenida puede ser poco confiable, dado que los mismos eventos naturales, como las lluvias, modifican las características del sitio contaminado.

1. Medidas de mitigación

Las medidas de mitigación son todas aquellas acciones inmediatas que se toman para evitar un daño mayor. Ejemplos de éstas son: la clausura de pozos de extracción de agua que estén contaminados, la extracción de combustibles en pozos de abastecimiento de agua, la colección de aceite crudo derramado en cuerpos de agua, o bien, la excavación de zanjas o introducción de cortinas para evitar la dispersión de los contaminantes.

Con estas acciones se puede retirar la mayor cantidad de contaminantes, pero queda una fracción asociada a la estructura del suelo, o bien, disuelta

en el agua, por lo que es necesario aplicar tratamientos de remediación más avanzados.

2. Remediación

En el mercado ambiental existen diversas tecnologías para la limpieza de suelos, acuíferos y cuerpos de agua. La opción tecnológica más conveniente, se define de acuerdo a criterios técnicos establecidos para cada caso particular. De las opciones tecnológicas de remediación que se ha comprobado su efectividad en sitios contaminados con hidrocarburos se pueden citar: biorremediación, extracción, fijación, incineración y filtración. En la literatura se han descrito gran cantidad de opciones tecnológicas, pero no han sido llevadas a gran escala en campo.

No todas las tecnologías son aplicables a todos los casos, por lo que siempre se recomienda la realización de estudios de tratabilidad a nivel de laboratorio, con el fin de obtener información relacionada con su efectividad, su aplicación a gran escala en campo, la estrategia de operación, así como tiempo y costo de operación. Para ello, se requiere que la escala a la que se realizan los estudios de tratabilidad sea representativa de la superficie que se pretende tratar, y que los modelos experimentales representen el comportamiento físico del sitio. El costo de aplicación de una tecnología es un punto muy importante en la toma de decisiones, pero es conveniente hacer un balance, ya que por lo general, la mejor opción económica no corresponde a la mejor alternativa técnica.

La aplicación de cualquier tipo de tratamiento a un sitio contaminado implica un riesgo que debe ser evaluado de manera muy particular. Es muy importante llevar un registro periódico durante el tratamiento para confirmar su efectividad, es decir, que la superficie de la mancha de contaminación y las concentraciones de contaminantes se estén reduciendo. La aplicación de los métodos de diagnóstico *in situ* y los análisis químicos en el laboratorio son la herramienta principal.

Los aspectos referentes al establecimiento de los niveles de limpieza se discutirán en el inciso VIII, debido a que esta actividad se realiza en conjunto con las autoridades ambientales.

a. Biorremediación

La biorremediación ha surgido recientemente como una alternativa tecnológica para la limpieza de suelos, acuíferos y cuerpos de agua contaminados con hidrocarburos, ya que en su mayoría éstos son biodegradables. Los contaminantes son transformados en compuestos químicamente más simples, por ejemplo, en bióxido de carbono cuando hay una completa mineralización. Uno de los retos de las tecnologías de biorremediación es acelerar la actividad microbiana para reducir los tiempos de biodegradación de contaminantes en suelo y agua.

El éxito de la biorremediación obedece a la capacidad metabólica de los microorganismos involucrados. La opción más segura es aprovechar la flora autóctona, y su actividad se estimula mediante la adición de nutrientes. A pesar de que la biorremediación toma tiempo, tiene la ventaja de que el suelo tratado puede recuperar su actividad biológica natural. Entre las opciones que existen para la limpieza de sitios contaminados con hidrocarburos, la biorremediación es de las mejores desde los puntos de vista ambiental y económico, no obstante, las altas concentraciones de hidrocarburos o la presencia de otros contaminantes como metales pesados y compuestos clorados pueden limitar el tratamiento.

La biorremediación es muy versátil, existen opciones para tratar suelo y agua, subterránea o retenida en presas, lagos y lagunas. El tratamiento puede aplicarse *in situ* o fuera de él, y la adición de nutrientes y microorganismos exógenos está en función de las características del material geológico. En el caso de agua subterránea, la biorremediación se aplica mediante la técnica de bombeo-tratamiento-inyección, con ayuda de reactores en donde se proporciona a los microorganismos condiciones que estimulan su actividad. En otros cuerpos de agua se suministra oxigenación a través de aereadores, y concentraciones limitadas de nutrientes, también se aplica recirculación para favorecer la homogeneidad del sistema.

Una tecnología de biorremediación sería debe contar con un respaldo científico, sin embargo, en el mercado ambiental se comercializan productos microbianos y aditivos químicos de composición desconocida, que no son efectivos e incluso pueden aumentar el riesgo de un problema de contaminación, más que remediarlo.

b. Extracción

Se han desarrollado diversas tecnologías para la extracción de hidrocarburos pesados que se asocian a la estructura del suelo, como el aceite crudo. Mediante estas tecnologías se puede separar el producto para reciclarlo, si en el suelo queda hidrocarburo residual puede aplicarse otro tratamiento para alcanzar los niveles de limpieza.

c. Fijación

Los métodos de microencapsulación y solidificación son ejemplos de tecnologías para la fijación de los hidrocarburos a las partículas de suelo. Mediante éstas se pretende inmovilizar los contaminantes en la estructura del suelo, de tal forma que no puedan migrar. Algunas tecnologías de este tipo aseguran que después del tratamiento, se puede proceder a la siembra de especies vegetales.

Otra opción de fijación es la incorporación de asfalto a suelos contaminados con petróleo, y su utilización en la construcción de caminos.

En ambos casos es necesario hacer un seguimiento posterior al tratamiento para asegurarse de que los contaminantes permanecen retenidos a través del tiempo y que no están lixiviando.

d. Incineración

Se recomienda únicamente para suelos con muy altas concentraciones de contaminantes que no puedan ser sometidos a otro tipo de tratamiento, pero se tiene la desventaja de que junto con los contaminantes, el suelo también se destruye.

e. Filtración

Algunos hidrocarburos pueden solubilizarse en el agua, por lo que no pueden ser separados de ésta durante la extracción de la capa de producto libre. En el caso de aguas subterráneas se aplica el bombeo-tratamiento-inyección, el tratamiento consiste en filtrar a través de carbón activado, en el cual se quedan retenidos los hidrocarburos solubles y se obtiene agua libre de ellos. Los filtros tienen una cierta capacidad de retención, por lo que deben ser renovados periódicamente. El carbón activado con hidro-

carburos puede someterse a tratamiento biológico para transformar los contaminantes, o bien, llevarse a confinamiento.

Aspectos más detallados sobre tecnologías de remediación fueron descritos previamente.¹⁰⁰

3. Confinamiento

Cuando los suelos están contaminados con altas concentraciones de metales pesados, bifenilos policlorados o compuestos altamente clorados, generalmente se recomienda su confinamiento. En estos casos, se requiere aplicar un pretratamiento para eliminar la fase líquida, en virtud de que no se permite el confinamiento de materiales peligrosos en estado líquido.

4. Restauración

Acordes con las definiciones establecidas en el primer inciso de este capítulo, la restauración de un suelo viene después de su remediación, cuando los niveles de contaminantes permiten el desarrollo de especies vegetales propias del lugar. En cuerpos de agua, se depositan especies acuáticas propias de la región, las cuales también cumplen la función de indicadores. Cuando se observa el restablecimiento de los procesos naturales, se puede comprobar la restauración de un sitio.

VIII. PROCEDIMIENTO ADMINISTRATIVO PARA LA LIMPIEZA DE SITIOS CONTAMINADOS

En los términos de la legislación vigente, el responsable de un derrame o fuga de materiales peligrosos, debe realizar las actividades enfocadas a la limpieza del sitio. Para ello, generalmente los contaminadores recurren a empresas prestadoras de servicios ambientales. Debido a las diversas alternativas que existen para la limpieza de sitios contaminados, es de vital importancia evaluar y analizar las diferentes tecnologías que pueden ser aplicadas a problemas específicos.

Con base en lo anterior, la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del Instituto Nacional de Ecología, en febrero de

¹⁰⁰ Saval, 1995.

este año, dio a conocer formalmente la nueva política a seguir para la limpieza de sitios contaminados. En dicha reunión, a la que asistieron representantes de todos los sectores involucrados, se entregó un documento donde se describe de manera detallada cada uno de los pasos que deben seguir las empresas para cumplir con los requisitos técnico-administrativos (INE, 1997). Básicamente, se habla de dos trámites, que son los siguientes.

1. Acreditación de la tecnología

Para este trámite es necesario llenar los formatos correspondientes a la *Solicitud de acreditación para la empresa y la(s) tecnología(s) que ofrece servicios de restauración de sitios*, a la cual se debe anexar la información correspondiente a la tecnología y a la empresa, es decir, la descripción detallada de la tecnología propuesta, los documentos que avalen su certificación o aplicación satisfactoria en el extranjero, un listado de experiencias previas y los datos curriculares de la empresa prestadora de servicios y de su personal. Con esto se conforma un expediente que deberá ser evaluado por un órgano colegiado reconocido en la materia, el cual será designado por la dirección general citada. Cuando se ha cumplido con este trámite se pasa al siguiente.

2. Evaluación del plan de remediación

Para este trámite se debe integrar un documento que lleva el título de *Presentación del plan de restauración de sitios contaminados por materiales y residuos peligrosos*, el cual debe contener los estudios de caracterización del sitio, el programa de trabajo calendarizado, el protocolo de pruebas a nivel laboratorio y en campo, y el estudio de riesgo a partir del cual se definen los niveles de limpieza a alcanzar. En este caso, el protocolo de pruebas deberá estar avalado por un órgano colegiado reconocido en la materia.

Las empresas que con anterioridad iniciaron trabajos de remediación, deberán ajustarse a los nuevos procedimientos, de lo contrario, no se les permitirá continuar con la aplicación de las tecnologías en campo.

Con los dos procedimientos descritos, se abren las puertas para realizar la reparación del daño a la luz de las autoridades ambientales, quienes tendrán que realizar muchos ajustes no sólo con las empresas de servicios ambientales, sino también con las empresas contaminadoras. La práctica

cotidiana ha dejado ver que otros instrumentos administrativos, como la Ley de Adquisiciones y Obras Públicas, limitan el desarrollo de trabajos contables y de buena calidad, que en general, no cumplen con los compromisos ambientales establecidos. Bajo el esquema de las licitaciones públicas, se debe tener claro que las mejores ofertas económicas, no siempre corresponden a las mejores alternativas técnicas, y una manera de abatir costos es maquillar los problemas de contaminación. Otros dos ejemplos de lo que ocurre en las licitaciones públicas y que desde el punto de vista ambiental requiere algunos ajustes, son: cuando se establece que la empresa que realiza la caracterización del sitio, no puede encargarse de la restauración, o bien, cuando se solicitan ofertas de la aplicación de tecnologías de remediación específicas de las cuales no se tienen buenos antecedentes.

3. Establecimiento de los niveles de limpieza

El INE es quien fija los niveles de limpieza por alcanzar, en acuerdo con la empresa contaminadora y con la empresa de servicios ambientales.¹¹ Los elementos que sirven como referencia para establecer estos niveles de limpieza son estudios de riesgo, pero es necesario contar con la caracterización completa del sitio.

En los estudios de riesgo se consideran dos aspectos básicos que son: la peligrosidad de la contaminación y el tipo de exposición. Para ello es necesario conocer los componentes tóxicos del producto contaminante, el cual se considera un parámetro indicador. Por ejemplo, el benceno es el indicador de contaminación con gasolinas porque tiene características de persistencia, bioacumulabilidad y riesgos de cáncer, por lo que se recomienda reducir a un mínimo la exposición humana. De manera similar, el naftaleno se utiliza como parámetro indicador de contaminación con diésel. La base para la realización de los estudios de riesgo es un anteproyecto de norma,¹² el cual empieza a ser utilizado con el fin de realizar los ajustes pertinentes antes de hacerlo oficial.

En algunas ocasiones se manejan estándares oficiales extranjeros, pero es conveniente conocer la base de razonamiento que llevó a esas cifras con la finalidad de tener elementos que permitan definir su aplicabilidad

¹¹ Sánchez, 1997

¹² INE, 1996

a otro sitio. Por ejemplo, en los Estados Unidos de Norteamérica cada gobierno estatal tiene sus propios estándares, los cuales fueron definidos después de una evaluación de los riesgos específicos. Las cifras que se utilizan para el benceno están dentro de un intervalo que va de 0.005 a 50 mg/kg para suelo, y de 0.2 a 71 mg/l para agua subterránea.¹³ La amplitud de estos intervalos indica que cada región se maneja de manera particular en función de sus propias características.

Un instrumento que puede servir de apoyo para el caso de aguas son los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CE-CCA-001/89). Estos criterios establecen el uso que se le puede dar al agua en función de su calidad, la cual está en función de los compuestos químicos que en ella se encuentren. Los usos del agua están clasificados como: agua potable, agua para actividades recreativas de contacto primario, agua para riego agrícola, agua para usos pecuarios y agua para la protección de la vida acuática en agua dulce y agua marina. Si se toma nuevamente el benceno como parámetro indicador, el límite permisible para agua potable es de 10 mg/l, de 50 mg/l para vida acuática en agua dulce y de 5 mg/l para especies de agua marina en áreas costeras. Algunas otras cifras de interés para este trabajo, se presentan en la tabla 1, en la que también se incluyen intervalos de límites permisibles que manejan gobiernos estatales en los Estados Unidos de Norteamérica.

Tabla 1. Límites permisibles de algunos compuestos tóxicos en agua

Parámetro indicador	Criterios ecológicos de calidad del agua CE-CCA-001/89			Intervalos permisibles
	Agua potable	Protección de la vida acuática		En Estados Unidos de Norteamérica
Concentración (mg/l)		agua dulce	áreas costeras	agua subterránea
BTEX ^a	—	—	—	5 - 50
Benceno	10	50	5	0.2 - 71
Tolueno	14 300	200	60	790 - 1000
Etilbenceno	1 400	—	500	74 - 700
HPNA ^b	0.03	—	100	—

¹³ Saval, 1995

Naftaleno	—	20	20	100 - 143
Acenafteño	20	20	10	—
Fluoranteno	40	40	0.4	370
Bifenilos policlorados	0.0008	0.01	0.03	—

^a BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en mezcla.

^b HAPNA: mezcla de hidrocarburos polinucleoaromáticos de la familia del naftaleno

IX. MARCO LEGAL PARA LA LIMPIEZA DE SITIOS CONTAMINADOS

El marco legal dentro del cual se realizan las actividades de limpieza de sitios contaminados está conformado por: artículo 1 fracciones III y V; artículo 5 fracción II; artículo 98 fracción V; artículo 134 fracción V; artículo 136, fracciones I a IV; artículo 151 bis, fracciones I a III y artículo 152 bis, de la nueva Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.¹⁴ Adicionalmente, el artículo 10 y artículo 42 fracción VI del Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos.¹⁵

El artículo 134 fracción V de la LGEEPA dice que *en los suelos contaminados por la presencia de materiales o residuos peligrosos, deberán llevarse a cabo las acciones necesarias para recuperar o restablecer sus condiciones, de tal manera que puedan ser utilizados en cualquier tipo de actividad prevista por el programa de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico que resulte aplicable.* La redacción del artículo 152 bis es similar, pero hace referencia a que los responsables de la contaminación del suelo ocasionada por el manejo de materiales o residuos peligrosos deben llevar a cabo las acciones de limpieza.

En el artículo 139 se involucra a la Comisión Nacional del Agua, mencionando que *toda descarga, depósito e infiltración de sustancias o materiales contaminantes en los suelos se sujetará a lo que disponga esta ley (LGEEPA), la Ley de Aguas Nacionales, sus disposiciones reglamentarias y las normas oficiales mexicanas.* Respecto a la Ley de Aguas Nacionales, título séptimo, capítulo único, Prevención y Control de la Contaminación de las Aguas, en su contenido de 12 artículos, hace referencia principalmente a la descarga de aguas residuales que pueden

¹⁴ Diario Oficial de la Federación, 13 de diciembre de 1996

¹⁵ INI, 1997

contaminar cuencas hidrológicas y acuíferos. Por lo que respecta a la contaminación por hidrocarburos, interpretados como materiales peligrosos, únicamente en el artículo 86, fracción VI, se menciona que *la Comisión Nacional del Agua tendrá a su cargo: promover y realizar las medidas necesarias para evitar que basura, desechos, materiales y sustancias tóxicas, y lodos producto de los tratamientos de aguas residuales, contaminen las aguas superficiales o del subsuelo.* De la misma forma el Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales, en su artículo 150 reafirma lo anterior diciendo que *en el caso de que el vertido o infiltración de materiales y residuos peligrosos que contaminen las aguas superficiales o del subsuelo, la Comisión Nacional del Agua determinará las medidas correctivas que deban llevar a cabo personas físicas o morales responsables o las que, con cargo a éstas, efectuará la comisión.* Cabe mencionar que estos dos documentos legales referidos a aguas nacionales, consideran que el vertimiento de aguas residuales es el factor más importante de la contaminación del subsuelo y acuíferos.

Finalmente, la participación del sector académico en las actividades de limpieza y restauración de sitios contaminados se enmarca en el artículo 59 fracción VIII, del Reglamento Interior de la Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), el cual cita que una de las atribuciones de la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas es *promover la celebración de convenios con universidades y centros de investigación, para la realización de estudios sobre tecnologías y sistemas de manejo de residuos peligrosos.*

X. INSTRUMENTOS LEGALES DE APOYO

Existen otros instrumentos legales de apoyo para la limpieza de sitios contaminados, como son:

- el Reglamento para Prevenir y Controlar la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y Otras Materias, que data de 1979.
- el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos, de 1988.
- el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Impacto Ambiental, de 1988.

No obstante, estos reglamentos requieren ser actualizados para estar acordes con la nueva legislación ambiental. Un aspecto que llama la atención es que prácticamente todos los documentos hablan de residuos y materiales peligrosos en términos generales, pero en especial el Reglamento para Prevenir y Controlar la Contaminación del Mar, en su anexo I, inciso 5, si es muy específico respecto a los derrames de la industria petrolera (petróleo crudo, *fuel-oil*, aceite pesado diésel, aceites lubricantes, fluidos hidráulicos y mezclas que contengan hidrocarburos). Sin embargo, no es muy común hacer referencia a este reglamento cuando se tratan aspectos ambientales.

Por otro lado, se ha venido insistiendo en la necesidad de contar con un Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Suelo, el cual no existe. Si éste se tuviera, se podría establecer un verdadero espíritu sobre la prevención y control de la contaminación. Además, se podrían instrumentar procedimientos para tener un control sobre su limpieza y restauración en términos muy específicos y reforzar la vinculación con otros instrumentos legales como la Ley de Aguas Nacionales y su respectivo reglamento, en los que hace falta un mayor énfasis en lo referente a la contaminación de acuíferos por derrame de hidrocarburos y compuestos químicos.

XI. CONCLUSIONES

La evaluación del daño causado por derrames de contaminantes es una actividad que debe realizarse con mucha seriedad y una muy buena planeación. La información que se integra con el análisis químico de los contaminantes, la dinámica del sitio afectado y las evidencias encontradas durante la caracterización, servirá como respaldo para la definición de responsabilidades. Dicha información será también útil para establecer la estrategia de limpieza del sitio, que es parte de la reparación del daño.

Con las reformas a la LGEEPA, donde se camina hacia el reconocimiento de la responsabilidad ambiental, es indispensable el establecimiento de una vinculación entre el campo jurídico y el técnico. Tal vez en un futuro cercano, los jueces que atiendan demandas ambientales soliciten opiniones de académicos expertos en la materia, las cuales serán determinantes en la resolución de responsabilidades y obligaciones. En este sentido, conviene resaltar que los contaminantes no son estáticos, migran

de acuerdo a lo que les permite el medio físico y cada día crece la zona afectada, por lo que la definición de responsabilidades se debe realizar en tiempos cortos.

Por otro lado, hay muchos sitios que han servido como escenario de actividades petroleras, y están tan afectados, que no es fácil establecer estrategias de recuperación en el corto plazo. Los estudios de impacto ambiental o auditorías ambientales tradicionales en las zonas donde a simple vista se observa una afectación, no son suficientes, se requieren estudios muy completos que sean útiles para la toma de decisiones.

Se sabe que la industria petrolera cuenta con tecnología de punta y personal especializado para la extracción de petróleo, sin embargo, no hay evidencias de una conciencia ecológica en los trabajos de campo. También se sabe que gran parte de los derrames accidentales son resultado de una falta de mantenimiento de instalaciones que tiene una relación muy directa con lo referente a seguridad industrial. Tal vez algo que ha fallado es una verdadera vinculación entre la toma de decisiones detrás de un escritorio ejecutivo y la supervisión de las actividades que se realizan en campo.

Para finalizar, conviene resaltar que la evaluación de un daño ambiental no es un requisito administrativo, es una verdadera necesidad técnica en la que no se deben escatimar recursos. La protección del ambiente y la salud deben ser compromisos éticos de todo ser humano.

XII. BIBLIOGRAFÍA

- Criterios Ecológicos de Calidad de Agua, CE-CCA-001/89, *Diario Oficial de la Federación*, 2 de diciembre de 1989.
- INE, 1996. Propuesta de Anteproyecto de Norma Oficial Mexicana "Restauración de suelos contaminados: metodología para la determinación de criterios de limpieza en base a riesgos", Instituto Nacional de Ecología, Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas.
- INE, 1997. Requisitos técnico-administrativos que deben cumplir los promoventes de servicios para la restauración de sitios contaminados por materiales y/o residuos peligrosos, Instituto Nacional de Ecología, Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas. Febrero 1997.

- Ley de Aguas Nacionales, *Diario Oficial de la Federación*, 1 de diciembre de 1992.
- Ley de Adquisiciones y Obras Públicas, *Diario Oficial de la Federación*, 30 de diciembre de 1993.
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- Real Academia Española, 1992. *Diccionario de la Lengua Española*, Madrid.
- Reformas a la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, *Diario Oficial de la Federación*, 1996, diciembre 13.
- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos, *Diario Oficial de la Federación*, noviembre 23 de 1988.
- Reglamento para Prevenir y Controlar la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y Otras Materias, *Diario Oficial de la Federación*, enero 11 de 1979.
- Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Impacto Ambiental, *Diario Oficial de la Federación*, junio 6 de 1988.
- Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales, *Diario Oficial de la Federación*, enero 12 de 1994.
- SÁNCHEZ GÓMEZ, J., 1997. Comunicación personal durante la reunión informativa sobre los Requisitos técnico-administrativos que deben cumplir los promoventes de servicios para la restauración de sitios contaminados por materiales y/o residuos peligrosos, Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, Instituto Nacional de Ecología, México.
- SAVAL BOHÓRQUEZ, S., 1995 "Remediación y restauración", en *PEMEX Ambiente y energía. Los retos del futuro*, México, UNAM-Petróleos Mexicanos.
- SAVAL BOHÓRQUEZ S., 1995a. Propuesta de cambios a la Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en lo referente al Título IV, Capítulo III: Prevención y Control de la Contaminación del Suelo.

- Consulta Nacional sobre Legislación Ambiental, Comisión de Ecología, Cámara de Diputados, México, julio de 1995.
- SEDESOL-INE, 1994. "Industria Petrolera", en *Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente*. Secretaría de Desarrollo Social, Instituto Nacional de Ecología, México, capítulo 13.
- SINALP, 1997. Relación de laboratorios acreditados y en proceso de acreditamiento en caracterización de residuos peligrosos CRETIB, Sistema Nacional de Laboratorios de Pruebas, Departamento de Acreditamiento de Laboratorios de Pruebas Químicas, enero 21 de 1997.

La característica más importante de la biorremediación es que los contaminantes no se destruyen, sino que a través de la actividad microbiana se transforman en compuestos químicamente diferentes; algunos pueden ser completamente degradados, de forma tal que se cumple con la primera ley de la termodinámica. Cuando la transformación llega hasta la generación de bióxido de carbono, se habla entonces de una completa mineralización. La complejidad química de los contaminantes y la limitación de nutrientes esenciales para la actividad metabólica, hacen que el proceso requiera de varios años, y en algunos casos no se logra su completa degradación.

Biorremediación: Alternativa para la limpieza de suelos y acuíferos contaminados con hidrocarburos

PALABRAS CLAVE: biorremediación, biodegradación, suelos contaminados

SUSANA SAVAL
Coordinación de Bioprocesos Ambientales, Instituto de Ingeniería, UNAM

La biorremediación ha surgido recientemente como una alternativa tecnológica para la limpieza de suelos y acuíferos contaminados, donde se aprovecha el potencial de los microorganismos para mineralizar o transformar contaminantes orgánicos en compuestos químicamente más sencillos. El proceso obedece a la capacidad metabólica de los microorganismos, los cuales se seleccionan de manera natural en presencia de contaminantes y la actividad biodegradadora puede ser estimulada por adición de nutrientes básicos. Entre las opciones que existen para la limpieza de sitios contaminados, la biorremediación es la mejor desde los puntos de vista ambiental y económico, sin embargo, no puede ser aplicada a todos los casos. En este trabajo se describe el procedimiento para aplicar tecnologías de biorremediación haciendo énfasis en los aspectos que deben ser tomados en mayor consideración.

Los principales problemas de contaminación de suelos y acuíferos en México son los ocasionados por derrames de hidrocarburos como, petróleo crudo, combustóleo, gasóleo, gasolina, diesel y turbosina, así como la disposición de recortes de perforación, lodos aceitosos y aceites lubricantes gastados, entre otros. Cada uno de estos materiales tiene su propia complejidad química, y la situación se agrava porque en la mayoría de casos los contaminantes se presentan en forma de mezcla, y además se encuentran intemperizados.

En general, los hidrocarburos tienen

menor densidad que el agua, por lo que tienden a flotar cuando están en contacto con ella. Petróleo, combustóleo y desechos petroleros, por su color y aspecto, se hacen evidentes a simple vista cuando se encuentran en la superficie. Si son depositados en el suelo, prácticamente no penetran al subsuelo debido a su alta viscosidad, pero los lixiviados generados por las lluvias arrastran los compuestos solubles. Gasolinas, turbosina, diesel y gasóleo fluyen fácilmente hacia el subsuelo; durante su trayectoria son adsorbidos por el material geológico hasta que alcanzan el nivel freático, ahí se dispersan de acuerdo a la dirección de la corriente subterránea, creando así manchas de contaminación de gran superficie.

Entre las alternativas que existen en el mercado para la limpieza de sitios contaminados, la biorremediación se ha perfilado como una opción muy atractiva por ser relativamente económica y amable al ambiente. En este trabajo se plantean diversos aspectos que conducen hacia el desarrollo exitoso y confiable de un proyecto de biorremediación en campo, y se discute la situación específica de México.

CARACTERÍSTICAS DE LAS TECNOLOGÍAS DE BIORREMEDIACIÓN

La característica más importante de la biorremediación es que los contaminantes no se destruyen, sino que a través de la actividad microbiana se transforman en compuestos químicamente

diferentes, algunos pueden ser completamente degradados, de forma tal que se cumple con la primera ley de la termodinámica. Cuando la transformación llega hasta la generación de bióxido de carbono, se habla entonces de una completa mineralización. La complejidad química de los contaminantes y la limitación de nutrientes esenciales para la actividad metabólica, hacen que el proceso requiera de varios años, y en algunos casos no se logra su completa degradación.

En los sitios donde ocurren derrames de hidrocarburos que no son atendidos inmediatamente, la flora microbiana presente en el suelo se somete a un proceso de selección natural, en el que los microorganismos sobrevivientes son aquellos que desarrollaron capacidad degradadora. En esos casos, la mejor opción es utilizar la flora autóctona del sitio, en lugar de agregar microorganismos exógenos. Para tratar derrames recientes, probablemente será necesario recurrir a preparados microbianos frescos.

El bajo costo y tecnología limpia, entre sus ventajas

Una ventaja importante de la biorremediación es su bajo costo en relación con otros tratamientos. Es difícil hacer una comparación de costos, porque es necesario conocer las características de cada sitio en particular, pero en términos generales se puede decir que es por lo menos 10 veces más económica que la incineración y 3 veces

más económica que algunas tecnologías fisicoquímicas de inmovilización. Este bajo costo se debe a varios factores, como un menor gasto de energía, bajo costo de los nutrientes y la operación bajo condiciones ambientales, lo cual hace que su uso sea muy atractivo para los países en vías de desarrollo como México

La biorremediación es una tecnología limpia, ya que los contaminantes pueden ser transformados hasta compuestos inocuos, como el bióxido de carbono. Además, cuando los nutrientes se agotan, incluyendo los contaminantes empleados como fuente de carbono, los microorganismos mueren.

A México han llegado productos microbianos que son vendidos como "polvos mágicos" desconocidos capaces de destruir todo tipo de contaminantes, los cuales están siendo comercializados por gente de negocios que no tiene conocimientos de microbiología o de biotecnología y mucho menos de bioseguridad.

La versatilidad de esta alternativa tecnológica se basa en que puede adaptarse a las necesidades de cada sitio. Así, puede aplicarse bioestimulación si únicamente se requiere la adición de nutrientes para la actividad metabólica de la flora degradadora autóctona, bioincremento, cuando la proporción de la flora degradadora autóctona es muy reducida y se hace necesaria la adición de microorganismos degradadores exógenos, o bien, bioventeo, cuando es imprescindible el suministro de oxígeno para estimular la actividad microbiana degradadora presente en el lugar. En cualquiera de las opciones anteriores puede realizarse fuera del sitio si la contaminación está en el suelo superficial, pero necesariamente *in situ* cuando los

contaminantes han alcanzado el manto freático

Cuando el tratamiento se hace fuera del sitio, pueden utilizarse bioceldas o biopilas sobre superficies impermeables que permitan la colección de lixiviados, de manera que no se contamine el espacio limpio. Además, después de la biorremediación el suelo puede destinarse al cultivo de especies vegetales para reincorporarlo a sus funciones biológicas más conocidas (figura 1)

En el caso de aguas subterráneas, la biorremediación se aplica a través del bombeo-tratamiento-recarga que consiste en extraer el agua subterránea, pro-

Sus desventajas

La biorremediación no puede aplicarse en campo cuando

- Se tienen compuestos radioactivos
- Los compuestos orgánicos contaminantes son altamente halogenados
- Existen metales pesados en concentraciones tales que inhiben la actividad microbiana
- Las condiciones microambientales son desfavorables

Debido a que cada microorganismo tiene sus propias características, la tolerancia que presentan a cada situación

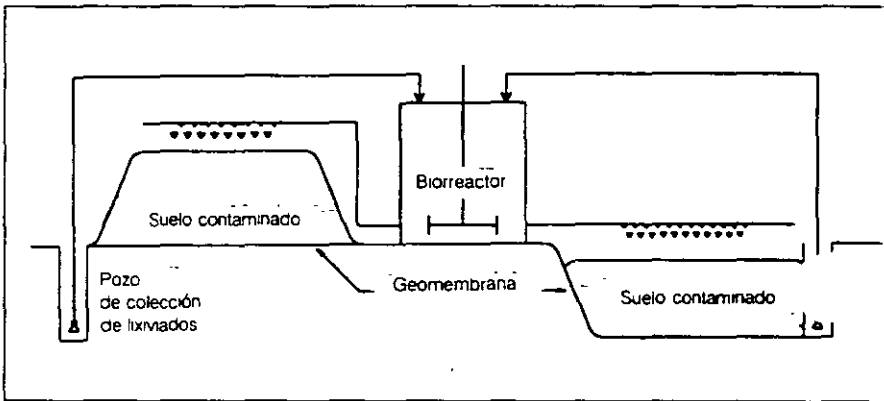


Figura 1 Diagrama conceptual de una biorremediación de suelo superficial fuera del sitio: biopila (izquierda) y biocelda (derecha)

es muy particular. Puede ocurrir que cuando las concentraciones de los contaminantes orgánicos son muy altas, se observen fenómenos de inhibición de la actividad microbiana.

Cuando el material geológico es netamente arcilloso, no es muy recomendable la biorremediación, porque la baja permeabilidad limita la transferencia de masa en el sistema. Esto último es determinante cuando la contaminación llega hasta el nivel freático y el tratamiento necesariamente será *in situ*. Para suelos superficiales este problema puede superarse si se agrega arena, o bien, algunos residuos agroindustriales, con lo cual se aumenta la permeabilidad y se favorece la transferencia de masa.

Desarrollo de proyectos de biorremediación

En el desarrollo de proyectos en biorremediación es conveniente integrar

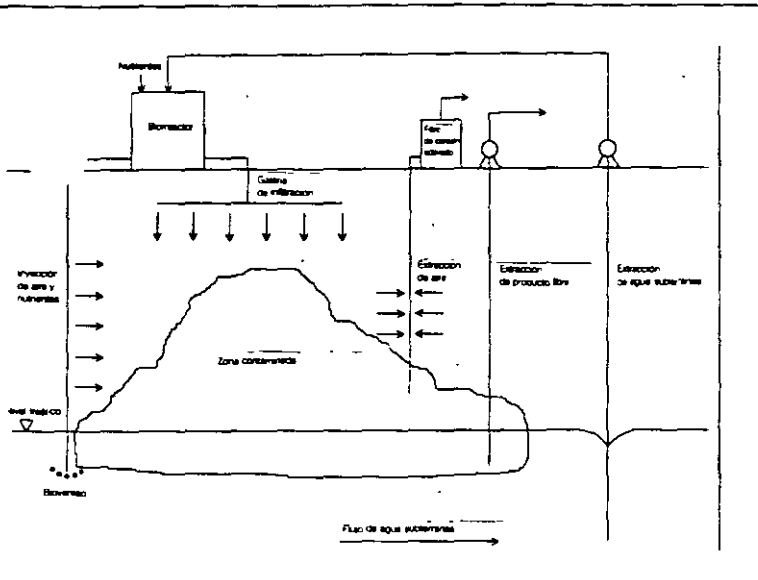


Figura 2. Diagrama conceptual de una biorremediación in situ

expertos en las diferentes disciplinas involucradas, como biotecnología, geohidrología, ciencias del suelo, ingeniería, química y legislación ambiental, quienes deben integrarse completamente en el problema desde que se inicia la caracterización. Esto permitirá sentar las bases para plantear estrategias que conduzcan a la solución de cada problema en particular.

La caracterización de un sitio contaminado debe considerarse como un diagnóstico muy preciso, ya que de aquí se genera la información que será utilizada, tanto para la definición de responsabilidades como para la planeación de las actividades de remediación. El trabajo de campo principia con la prospección del sitio y su caracterización, en la que se incluyen tres enfoques básicos: geohidrológico, fisicoquímico y microbiológico. La evaluación integrada de los resultados obtenidos permitirá definir la posibilidad de aplicar una biorremediación mediante estrategias *ad hoc* para cada sitio.

En la práctica común, la caracterización microbiológica es poco considerada, a pesar de que es determinante para definir la aplicabilidad de una biorremediación. Consta de dos tipos de estudios, la cuantificación de los microorganismos presentes incluyendo las pruebas de biofactibilidad, y los estudios de biodegradabilidad en el laboratorio. Estos últimos son indispensables para predecir el tiempo que tomará la biodegradación en campo.

La estrategia para la limpieza de un sitio es única para cada caso y debe

estar bien soportada en los resultados de su caracterización, de la misma forma que el médico que opera a un paciente es aquel que diagnosticó la enfermedad y después de varios estudios y análisis sugiere una cirugía. Dada la importancia de la caracterización de un sitio, no se debe considerar que ésta es sólo un requisito administrativo, sino una verdadera necesidad técnica en la que no deben

escatimarse recursos y deben involucrarse expertos en el área.

Por lo que respecta al seguimiento de la concentración de contaminantes, existen dos enfoques, uno de ellos es seguir la reducción de los compuestos químicos más tóxicos, los cuales sirven como indicadores, y el otro es utilizar un parámetro más general. Por ejemplo, en el caso de sitios contaminados con gasolinas se puede hacer referencia a los hidrocarburos monoaromáticos volátiles: benceno, etilbenceno y xilenos (BTEX), o bien al contenido de hidrocarburos totales. Al establecer los límites de limpieza será necesario definir cuál de los dos conceptos es el más adecuado, dado que el primero se refiere a la reducción de la toxicidad y el segundo a la limpieza del sitio. La tendencia actual parece inclinarse hacia una evaluación de riesgo, pero también se recurre a normatividades extranjeras que varían en un amplio margen. La primera opción toma su tiempo y tiene un costo, con la segunda se tendrá la incertidumbre de saber si fue la más adecuada.

Riesgos de su aplicación

Una de las preocupaciones actuales dentro del campo de la biorremediación en México es la constante introducción de productos comerciales patentados de origen microbiano. Desde un punto de vista muy riguroso, se sabe que los microorganismos nativos no son patentables porque son parte de la biodiversidad, solamente se pueden patentar aquellos que han sido modificados genéticamente.

Se ha visto que a México han llegado productos microbianos que son vendidos como "polvos mágicos" desconocidos capaces de destruir todo tipo de contaminantes, los cuales están siendo comercializados por gente de negocios que no tiene conocimientos de microbiología o de biotecnología y mucho menos de bioseguridad.

Una de las recomendaciones de los fabricantes de productos microbianos es realizar aplicaciones consecutivas al suelo contaminado con la finalidad de alcanzar una cierta proporción microbiana, pero la realidad en muchos casos es que los microorganismos "mágicos" no logran adaptarse a las condiciones del sitio, y por más adiciones que se hagan no se registra la actividad degradadora.

Además de los productos microbianos, también se venden aditivos, que son productos químicos patentados de formulación también desconocida, los cuales pueden ser nutrientes o bien tensioactivos. Estos últimos no siempre son biodegradables, y cuando son agregados al suelo ayudan a la dispersión de los contaminantes, más que a su degradación. En los casos en que la aplicación de dichos productos se hace en una biopila o biocelda se pueden controlar dentro del sistema, pero si el tratamiento es *in situ* la dispersión de contaminantes ocurre en las aguas subterráneas o cuerpos de agua superficiales.

APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE BIORREMEDIACIÓN EN MÉXICO

A pesar de que en México no se cuenta con un inventario de sitios contaminados que sea del dominio público y que sirva de base para la estimación del mercado real de la biorremediación, es obvio que éste existe por tratarse de un país netamente petrolero. De hecho, esa es la razón por la que un importante número de compañías extranjeras llegan diariamente a México con la finalidad de vender sus productos o tecnologías de remediación de sitios. En varios casos los resultados han sido poco exitosos, por la baja eficiencia de la limpieza y un mayor deterioro ambiental por la adición de químicos desconocidos.

La necesidad de dar solución urgente a varios problemas ambientales muchas veces lleva a la aplicación de tecnologías disponibles en el mercado que no siempre aportan los resultados esperados. Un elemento indispensable para lograr éxito durante la aplicación de cualquier tipo de tecnología, es considerar la necesidad de adaptar a casos específicos, o incluso realizar nuevos desarrollos, situación que aún no se ha dado en biorremediación.

Un aspecto al que se ha dado poca importancia es que las características de cada suelo son diferentes y que no es una regla general que los microorganismos se adapten fácilmente a cualquier hábitat. En el caso de México, los suelos tienen características físicas, químicas y biológicas muy particulares, que los hacen diferentes a los suelos de cualquier otro lugar del mundo. Respecto a las características de los contaminantes, conviene resaltar dos, que son: su complejidad química y el hecho de que en algunos casos tienen ya un avanzado grado de intemperismo. Estos aspectos, que por lo general no son tomados en consideración, dificultan el tratamiento de un suelo contaminado y algunas tecnologías probadas exitosamente en otros países no han funcionado en México.

Las compañías que cuentan con un buen respaldo científico deben tener bien identificadas las virtudes y limitaciones de sus tecnologías, con la finalidad de tomar la decisión de cuándo es conveniente sugerir su aplicación y cuándo es mejor emplear otra alternativa. Para aquellas tecnologías que se han aplicado en el extranjero es indispensable asegurarse de que hayan tenido experiencias previas al tratar contaminantes de composición conocida y comparables al tipo de contaminantes que comúnmente se encuentran en México.

Un aspecto adicional que conviene señalar es que una gran mayoría de instrumentos jurídico-administrativos que se manejan en la práctica cotidiana, perjudican el desarrollo de trabajos ambientales enfocados a la limpieza de sitios. Para tomar una buena decisión debe tenerse en cuenta que la mejor propuesta económica no siempre corresponde a la mejor alternativa técnica. Algo que

debe enfatizarse es la importancia de realizar buenos trabajos de caracterización del sitio, de la contaminación y de la factibilidad de realizar el proceso por vía biotecnológica. En la práctica común los trabajos de caracterización están muy limitados y no están encaminados a comprobar que la biorremediación funcionará en campo. Esto permitiría conocer perfectamente el comportamiento del sitio y así plantear estrategias *ad hoc* para su remediación.

Las oportunidades de negocio para la biorremediación existen, pero dada la gran variedad de opciones que hay en el mercado y la poca experiencia de las empresas ambientales en este campo, se plantea la necesidad de establecer políticas en las que se demuestren aspectos como

- Conocer la base científica de funcionamiento de la tecnología
- La existencia de experiencias previas, buenas o malas, en otros sitios donde se hayan tratado contaminantes de composición química similar
- Que se cuenta con el personal técnico idóneo que será responsable del proyecto en campo y que domina la tecnología, de tal forma que pueda solucionar imprevistos durante el proceso
- Haber realizado una caracterización completa del sitio, incluyendo las pruebas de biofactibilidad para el problema específico que va a ser tratado
- Justificar el uso de productos microbianos y de aditivos y dar a conocer su composición y características de seguridad hacia el ambiente
- Contar con un protocolo bien elaborado donde se establezca el seguimiento que se dará al proceso durante la aplicación de la tecnología en campo.

En los casos donde no se tengan experiencias previas bajo las condiciones que imperan en México, será conveniente realizar pruebas piloto de demostración en campo, antes de operar en escala real.

Los aspectos mencionados conforman el marco de referencia bajo el cual el Instituto Nacional de Ecología dará la certificación a tecnologías para la remediación de sitios contaminados. Para este procedimiento se apoyan en órga-

nos colegiados representados por universidades y centros de investigación reconocidos en el área. En este sentido, el Instituto de Ingeniería ha venido colaborando de manera muy cercana con las autoridades ambientales actuales. □

Agradecimientos

Al Ing. Federico Hach por su ayuda en la elaboración de los esquemas presentados.

BIBLIOGRAFÍA DE APOYO

1. Alper J. "Biotreatment firms rush to marketplace" *Bio/Technology* 1993,11 973-5
2. Autry AR, Ellis GM. "Bioremediation: an effective remedial alternative for petroleum hydrocarbon-contaminated soil" *Environ Progress* 1992,1(4) 318-21
3. Blackburn JW, Haiker WR. "The impact of biochemistry, bioavailability and bioactivity on the selection of bioremediation techniques" *TIBTECH* 1993,11 328-33
4. Caplan JA. "The worldwide bioremediation industry: prospects for profit" *TIBTECH* 1993,11 320-3
5. Finnerty WR. "Biosurfactants in environmental biotechnology" *Curr Op. Biotechnol* 1994 5 291-5
6. Gibson DT, Subramanian V. "Microbial degradation of aromatic hydrocarbons", en Gibson D T (ed.) "Microbial degradation of organic compounds" *Microbiology Series* 1984,13 181-252
7. Harvey RW. "Fate and transport of bacteria injected into aquifers" *Curr Op Biotechnol* 1993,4,312-7
8. Heitzer A and Saylor G.S. "Monitoring efficacy of bioremediation". *TIBTECH*, 1993 11 334-43
9. Instituto Nacional de Ecología. "Requisitos técnico-administrativos que deben cumplir los promotores de servicios para la restauración de sitios contaminados por materiales y/o residuos peligrosos". Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas 1997
10. Liu S, Sulita JM. "Ecology and evolution of microbial populations for bioremediation" *TIBTECH* 1993,11 344-52
11. Riser-Roberts E. *Bioremediation of petroleum contaminated sites*. C.K. Smoley, Boca Raton, FL, USA, 1992
12. Rogers JA, Tedaldi DJ, Kavanaugh MC. "A screening protocol for bioremediation of contaminated soil" *Environ Progress* 1993,12(2) 146-56
13. Saval S. "Remediación y restauración", en PEMEX: *Ambiente y Energía. Los Retos del Futuro*, coedición UNAM-Petróleos Mexicanos, México, 1995 151-89
14. Solleiro JL, Castañón R. "Environmental biotechnologies in Mexico: Potential and constraints for development and diffusion". En *Biotechnology for Sustainable Development* University of Tennessee, Knoxville, USA, en prensa, 1996

First published 2000 Taylor & Francis
11 New Fetter Lane, London EC4P 4EE

Simultaneously published in the USA and Canada
by Taylor & Francis Inc.
325 Chestnut Street, 8th Floor, Philadelphia PA 19106

Taylor & Francis is an imprint of the Taylor & Francis Group

© 2000 Taylor & Francis Limited

Typeset in Times by Graphicraft Limited, Hong Kong
Printed and bound in Great Britain by TJ International, Padstow, Cornwall

All rights reserved. No part of this book may be reprinted or reproduced or utilised in any form or by any electronic, mechanical, or other means, now known or hereafter invented, including photocopying and recording, or in any information storage or retrieval system, without permission in writing from the publishers.

Every effort has been made to ensure that the advice and information in this book is true and accurate at the time of going to press. However, neither the publisher nor the authors can accept any legal responsibility or liability for any errors or omissions that may be made. In the case of drug administration, any medical procedure or the use of technical equipment mentioned within this book, you are strongly advised to consult the manufacturer's guidelines.

British Library Cataloguing in Publication Data

A catalogue record for this book is available from the British Library

Library of Congress Cataloging in Publication Data

Environmental biotechnology and cleaner bioprocesses / edited by
Eugenia J. Olguín, Gloria Sanchez, Elizabeth Hernandez.

p. cm.

Includes bibliographical references and index.

1. Bioremediation. 2. Biotechnology. 3. Production management—Environmental aspects. 4. Sustainable development. I. Olguín, Eugenia. II. Sanchez, Gloria. III. Hernandez, Elizabeth.

TD192.E584 1999

628.5—dc21

99-31648

CIP

ISBN 0-7484-0729-4

Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses

Edited by

EUGENIA J. OLGUÍN, GLORIA SÁNCHEZ and ELIZABETH HERNÁNDEZ

Instituto de Ecología, A.C., Xapala, Veracruz, Mexico



Bioremediation: Clean-up Biotechnologies for Soils and Aquifers

SUSANA SAVAL

12.1 Introduction

Deterioration of soils and aquifers has become evident in the last few years as a result of inappropriate final disposal procedures for all sorts of waste materials. Oil exploitation, uncontrolled fuel spills, poor practices for final disposal of industrial wastes, overuse of pesticides, and operation of sanitary landfills are some causes of pollution of soils and groundwaters.

In the course of the last two decades a wide variety of technologies has been developed for clean-up operations of contaminated soils and aquifers. They can be classified in terms of their principle of operation: physicochemical, thermal and biological. Among the biological technologies bioremediation has evolved as the most promising one because of its economical, safety and environmental features since organic contaminants become actually transformed, and some of them are fully mineralized.

The success of bioremediation techniques is directly related to the metabolic capability of involved microorganisms and can be affected by the surrounding microenvironment. This chapter describes the mechanism of bioremediation; an overview is presented of its virtues and weaknesses.

12.2 The Soil: Where Contaminants and Microorganisms Meet

Soil and subsoil constitute a non-renewable natural resource that plays different roles, as described by Aguilar (1995):

- 1 Filtering medium during aquifer recharge
- 2 Protective layer of aquifers
- 3 Scenario of biogeochemical, hydrologic and food chain processes
- 4 Natural habitat for biodiversity
- 5 Space for agricultural and cattle-breeding activities
- 6 Space for green areas to serve as sources for oxygen regeneration

7 Physical foundation for building construction

8 Sanctuary of the cultural reserve

The first four functions are the most important for the subject of this chapter, and treated as a whole they refer to what is commonly known as 'buffer capacity' of the soil. This buffering phenomenon constantly happens at recharge zones where rainfall migrates vertically downwards towards the aquifers. During seepage a large proportion of solid materials carried by the water are retained at the shallow layers and only water-borne dissolved chemicals seep downwards. Migration time depends on particle size distribution of soil; movement is faster through a fractured medium than through a granular geological material.

Seepage through the subsoil is delayed for compounds that do not migrate at the same rate as water. This frequently occurs in soils with a high organic matter content, such as clays in which organic compounds tend to be retained. There is also another important aspect related to particle size of soils. Clays are characterized by particles of small size ($<2 \mu\text{m}$); migration is therefore slower and the contact period among exogenic organic compounds and organic matter in the soil is longer, thus favouring the development of the sorption phenomenon. There the wide diversity of heterotrophic microorganisms involved in matter recycling start exerting their metabolic activity by using the existing organic compounds as carbon sources. The longer the substrate/microorganism contact time, the higher the possibility for degradation of the organic matter. The sorption and degradation phenomena of organics in the shallower geological material make it possible for water that continues its migration towards the aquifers to become free from exogenic compounds (Mackay *et al.*, 1985).

As a result of industrial activities spills commonly occur and water-insoluble organic contaminants seep into the soil. These compounds, named NAPLs (non-aqueous phase liquids), have been classified into two types: those lighter than water (known as LNAPLs) and those denser than water (DNAPLs). Typical LNAPLs are petroleum hydrocarbons, their combustible products (such as gasoline, diesel and jet-fuel), benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) used as industrial solvents. Other chlorinated industrial solvents, such as tetrachlorethylene, trichlorethylene, chloroform, carbon tetrachloride and methylene chloride, are examples of DNAPLs.

It is important to take into account the classification of contaminants in terms of their density because when LNAPLs reach the water table they tend to float on the water and to spread radially, whereas the DNAPLs continue their downwards path until bedrock is reached to arrest their movement. In terms of contamination effects, DNAPLs are more hazardous because they are capable of polluting the whole aquifer (Mackay and Cherry, 1989).

12.3 Microorganism Survival in Adverse Conditions

Microorganisms possess wide biochemical versatility, which enables them to readily adapt to different microenvironmental conditions of pH, temperature and pressure, even extreme variations. The presence of high pollutant concentrations can be also regarded as extreme conditions. In these cases, contaminants induce a toxic effect on microbial activity to such a degree that the vital functions are inhibited. Microorganisms are capable of developing a certain tolerance to these adverse conditions and to become energy yielding for survival purposes. However, this happens only when microorganisms have the genetic

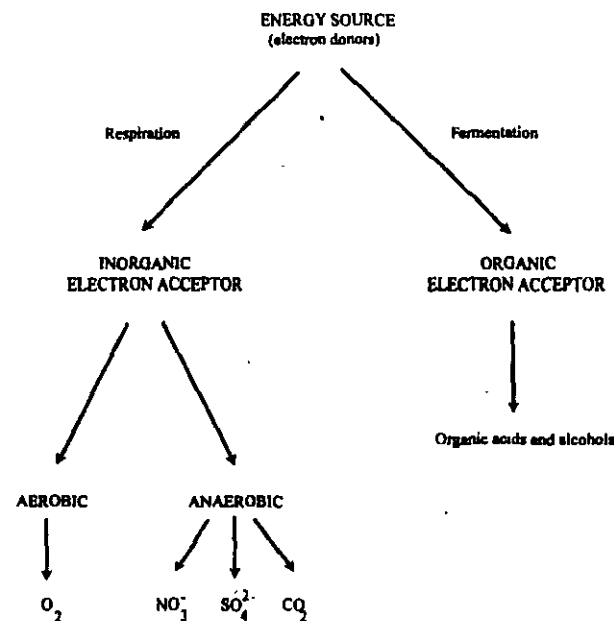


Figure 12.1 Route of metabolism depending on electron acceptor

information available, or if they are capable of developing it, to allow the synthesis of enzymes that participate in the transformation of contaminants.

The organic-type contaminants can be used as carbon sources, thus achieving a reduction in their concentration and quite probably complete mineralization, i.e. degradation reaches the generation of carbon dioxide. This is highly desirable, although the presence of a co-substrate might be required to support the energy-yielding activity while biotransformation of contaminants is achieved in different, and hopefully less toxic, chemical entities.

Inorganic contaminants can only be transformed into different molecular entities; some are retained by the cells without becoming degraded. Reduction in the concentration of inorganic contaminants can be observed only when the microbial activity occurs in water where compounds move from the aqueous phase to the inside of the cells.

When reference is made to biodegradation, rather than simply referring to the microorganisms, it is advisable to consider the enzymes which act as catalysts of the transformation reactions induced by the energy-yielding process. For this mechanism to occur the presence of an electron donor and of an electron acceptor is required as well as microenvironmental conditions suitable for synthesis and for the expression of catabolic enzymes. In the case of heterotrophic microorganisms, the electron donor will be the compound used as a source of carbon and energy, most likely the organic contaminant. Its role is to supply energy required by metabolism through electron transfer during the oxidation-reduction reactions to the electron acceptors at the completion of the energy-yielding cycle.

Two types of metabolism exist, depending on the type of electron acceptor: if it has an organic origin, fermentation occurs; for inorganic compounds, the process will be respiration (Figure 12.1). In turn, there are two kinds of respiration: aerobic, when the molecular

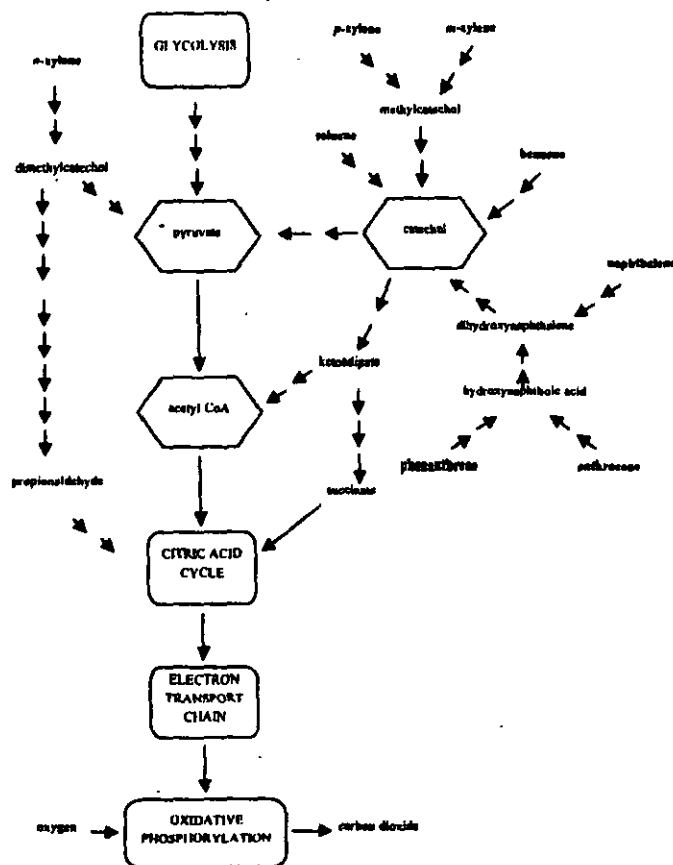


Figure 12.2 Integration of degradative pathways for some contaminants

oxygen becomes the electron acceptor; and anaerobic, when oxidized inorganic compounds such as nitrates, sulphates or carbon dioxide are used. This is why denitrification, sulphate reduction or methanogenesis processes become available.

Traditionally, the initial pathway through which microorganisms start the energy-yielding process is glycolysis, also known as the Emden-Meyerhof-Parnas pathway, which carries glucose or other sugars to an intermediary such as pyruvate. Other compounds with different chemical characteristics (such as amino acids and fatty acids) have different degradation pathways, but all arrive at the same intermediary (acetyl CoA), from which the pathway to follow can be defined. When the respiration pathway is aerobic, three more degradative pathways are then followed: the citric acid cycle, electron transport chain, and oxidative phosphorylation. The presence of molecular oxygen is imperative for the last, which constitutes the most important mechanism for energy supply to the cellular activity; carbon dioxide is generated from the reaction. If this happens, it is assumed that the organic contaminants have become fully mineralized.

For degradation of organic compounds, the presence of enzymes is necessary; however, these are synthesized only when the cells have the specific genetic information and the substrate with which they interact are present in the required concentrations. As an example, mention can be made of the degradation of monoaromatic compounds indicative of contamination, such as gasoline, benzene, toluene and xylene isomers. An intermediary catechol is formed during degradation (Gibson and Subramanian, 1984), which can be degraded through fermentation or respiration, by means of which it can reach other intermediaries of the classic pathway that leads to the generation of carbon dioxide, such as pyruvate or succinate. Figure 12.2 summarizes the integration of degradative pathways for some contaminants with the traditional pathway of glycolysis to oxidative phosphorylation.

Degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) such as phenanthrene and anthracene, which are indicators of contamination by diesel, is also shown in Figure 12.2. These molecular entities are formed by three aromatic rings which become transformed through several enzymatic reactions to produce catechol. Naphthalene, which has only two aromatic rings, is also transformed into catechol (Gibson and Subramanian, 1984) and processed by the mineralization pathway.

Actually, most contaminants are found as very complex combinations; for example, gasoline and diesel contain more than 120 different chemical entities (Riser-Roberts, 1992). This situation demands the presence of microbial consortia, i.e. mixed cultures of species that can co-exist without harming each other or which otherwise mutually help each other for the degradation of contaminants. Those native microorganisms which have survived the adverse effects of contamination play a leading role in the biodegradation of contaminants and represent the backbone of bioremediation.

12.4 Advantages of Bioremediation

Bioremediation is a versatile process because it can be adapted to suit the specific needs of each site. Biostimulation can be applied, but only when the addition of nutrients is necessary; bioaugmentation is used when the proportion of degradative microbial flora to contaminant needs to be increased; bioventing is needed when it becomes necessary to supply oxygen from air. Furthermore, bioremediation can be performed off-site when contamination is superficial, but it will have to be *in situ* when contaminants have reached the saturated zone.

One important feature of bioremediation is its low cost compared with other treatment technologies. According to Alper (1993), bioremediation is at least six times cheaper than incineration, and three times cheaper than confinement. It should however be mentioned that all cost comparisons cannot be generalized because they are only applicable to each particular case.

12.5 Knowing the Contaminated Site

Not all contaminated sites are suitable for treatment with bioremediation techniques; it will be necessary to demonstrate their efficacy, reliability and predictability in advance. To this objective site characterization should be performed to obtain information about three closely related aspects: the chemical nature of contamination, the geohydrochemical properties, and the biodegradation potential for the site (Heitzer and Saylor, 1993).

- *Pollutant characterization.* It will be necessary to determine the composition, concentration, toxicity, bioavailability, solubility, sorption and volatilization of all pollutants.
- *Geohydrochemical characterization.* The physical and chemical properties of the geological material should be determined to be able to learn if the microenvironment is suitable for the biodegradative activity. In addition, the geohydrological conditions of the site as well as direction and velocity direction of underground flow are of fundamental interest, particularly when contamination has reached the water table.
- *Microbiological characterization.* It is convenient to analyse the microbial flora in respect to degradative capacity and to the size of the native population with degradative potential.

Integration of the physicochemical and microbiological characterizations should correspond to the results of biofeasibility tests, from which it should be determined whether or not a certain biological treatment is applicable.

Once the site characterization is completed, it is important to proceed almost immediately with the activities leading to its clean-up because contaminants are not static. This is particularly true when pollutants are found in an aquifer.

The characterization of a contaminated site is of utmost importance because a better knowledge of it will facilitate the outlining of an *ad hoc* strategy for its bioremediation (Autry and Ellis, 1992; Rogers *et al.*, 1993). The characterization should be performed in a logical sequence according to a previously established programme, to be able to respond to questions such:

- What chemical compounds are found as contaminants?
- Is the contamination superficial or has it affected the subsoil?
- Are there any records to prove that the contaminants are biodegradable?
- What is the depth and extension of the contaminant plume?
- What is the depth to the water table?
- Is the permeability of the geological material high or low?
- Are there microorganisms capable of degrading the contaminants?
- Is the environment suitable for microbial activity?
- Is it possible to 'build' a bioreactor at the site to be treated?

If answers are affirmative, then bioremediation could be applied, then it will be necessary to carry out biotreatability studies and the evaluation of a bench-scale or pilot-scale project, from which the full-scale process operation will finally be developed.

Something that is commonly encountered in practice is free contaminant in the aquifer; this must be removed before a bioremediation process is applied because the contaminants are toxic to the microorganisms. The latter are capable of tolerating certain concentrations, and some species show a higher tolerance than others, but it is not definitively possible for microorganisms to develop within pure pollutants. This sort of detail should be taken into account when scale-up of the process is being outlined; otherwise a complete failure of bioremediation can be expected.

12.6 Suitability of the Site for Biotreatability Tests

Once information has been gathered on the characteristics of the contaminated site it will be possible to identify its specific requirements. The fact of detecting contaminants at

ground surface, in the aquifer or at the mid part of the unsaturated zone, will suggest a strategy of specific bioremediation for each particular case. Therefore, the biotreatability testing procedure will have to be suited to each specific site.

Biotreatability tests are generally performed at a mesocosm level, trying to maintain the environmental conditions that will prevail during treatment in the field. If shallow strata are to be treated with an off-site process, large trays or jars to hold several pounds of soil could be used; it will therefore be necessary to keep humidity and homogeneity constant so that the microbial activity takes place in the whole volume of soil to be treated. If contamination is detected at the water table, columns packed with contaminated soils will be the preferred experimental model for biotreatability tests. It will be necessary in this case to determine the groundwater flow rate to be able to define the operating mechanism of the columns.

When characterization studies indicate that the microbial population with degradative potential is limited or practically zero, it will become important to add exogenous microorganisms. For very practical cases such as bioremediation two alternatives exist. The most common solution is to add commercial compounds; this way is more accessible and faster but it has the least likelihood of success. The other more, interesting, solution is to isolate the rather few degradative microorganisms that were obtained during site characterization and to promote their growth to obtain a culture that can be used for inoculation purposes. This method is safer although it has the shortcoming of requiring a longer time to increase the microbial biomass.

The purpose of biotreatability studies is to predict the behavior of the process and to determine the nutritional requirements for microorganisms to perform biodegradation. The following measurements are thus required:

- Oxygen consumption
- Carbon dioxide generated
- Exhaustion of added nutrients (particularly nitrogen and phosphate sources)
- Contaminant removal

It is necessary to include biotic and abiotic controls to ensure that the contaminant is removed by a microbial activity. When tests are properly carried out it will be possible to predict the behaviour of bioremediation and the time for large-scale application.

For the biotreatability tests to actually represent the field conditions it will be necessary to adopt microenvironmental conditions as close as possible to those encountered at the site to be treated; otherwise the benefits obtained will be minimal.

Because biotreatability tests are time consuming and costly, when bioremediation is applied at a commercial scale these tests are not always performed; nutrients are incorporated empirically, based on past experience. The results are eventually satisfactory but most of the applications are bound to become a complete failure. This should be taken into account because a bioremediation failure may lead to further problems.

12.7 From Laboratory to Field

Even though techniques for growing microorganisms at a commercial level have been perfectly established, additional studies on technologies for bioremediation of soils and aquifers to promote, facilitate or expedite microbial activity in the field are needed. The more relevant aspects are related to bioavailability, the concept of bioreactor, the supply of oxygen, and mass transfer.

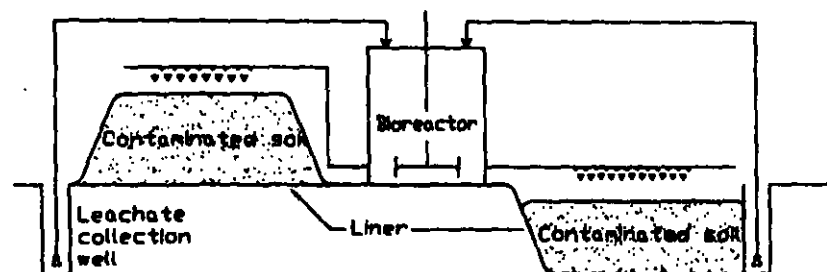


Figure 12.3 Composite diagram for off-site bioremediation techniques: left, a biopile; right, a biocell. Both have collection wells for leachate recirculation

12.7.1 Bioavailability

For the biotransformation reactions to be carried out it is necessary for the contaminants to be made ready for attack by the microorganisms (Blackburn and Hafker, 1993). Enzymatic reactions generally occur in aqueous solution but when pollutants are insoluble in water – such as in the case of petroleum hydrocarbons – their energy yielding will be slow due to surface tension between the aqueous and the organic phases. To solve this problem special attention has been paid to the production of surfactants that could be incorporated into the medium and improve the bioavailability. A surfactant acts by 'solubilizing' organic contaminants in the aqueous medium, thus making them accessible to the enzymes responsible for their biodegradation. However, the uncontrolled use of surfactants causes many problems; these are referred to later (Finnerty, 1994).

12.7.2 The Concept of Bioreactor

As opposed to conventional biotechnological processes, in which previously built reactors are used, it is necessary for bioremediation purposes to 'build' the bioreactor at the contaminated site. When pollution covers shallow soil layers, it is recommended to excavate the material and to carry it somewhere else to build a biopile or a biocell. The difference between these two concepts resides in the fact that in the biopile the contaminated material is piled on the ground surface whereas for the biocell it is necessary to perform an excavation in a clean site to deposit the material for further treatment. It will be necessary in both cases to place liners to confine the contaminated material and to prevent leachates from seeping toward the clean soil during treatment (Figure 12.3).

When contamination has reached the water table, the bioreactor can be built through the bore-holes. These are always drilled in even numbers; half are used for extraction and half for injection. Depth and location of wells is determined from geohydrological characterization of the site, from which the configuration of the contamination plume and the direction of the underground flow can be determined. The number of wells can be chosen once the radius of influence of each well has been established in terms of porosity and permeability of geological material, and the flow rate and direction of underground flow. The operating procedure of the wells determines the dimension and control of the bioreactor.

As it occurs in wastewater treatment procedures, it is not possible for bioremediation to work under sterile conditions. The diversity of the microbial population is set in terms of the kinetic characteristics of each of the species involved; it usually happens that native microorganisms that have developed a biodegradative capability in the same microenvironment where contaminants are present become the most widespread.

12.7.3 Oxygen Supply

Although the degradation of contaminant compounds under anaerobic conditions has been reported elsewhere, aerobic metabolism is the preferred choice to apply bioremediation techniques because reactions occur at a faster rate and complete mineralization is achieved.

When compounds used as a source of carbon lack oxygen in their molecule, such as in the case of hydrocarbons, oxygen demands for their biodegradation are higher than those required by oxidized compounds such as sugars.

Oxygen supply is one of the major engineering challenges for bioremediation applications in soils because a solid medium is encountered; in aquifers, it becomes more difficult to solubilize molecular oxygen as the depth of the subsoil increases. This has promoted the design of *ad hoc* aeration equipment and the search for alternatives to supply oxygen through highly oxidized inorganic compounds not related to alternate energy-yielding pathways so that full mineralization is achieved. As examples of these oxidized compounds mention can be made of peroxides.

12.7.4 Mass Transfer

The concept of mass transfer in bioremediation basically refers to the homogeneity of the system – i.e. that in all of the points inside the bioreactor the same microenvironmental conditions exist to promote microbial activity. This includes nutrient concentration, humidity, pH, and concentration of oxygen available.

Bioremediation becomes more difficult when the geological material is basically a clay because its low permeability prevents mass transfer in the system. This is important when contamination has reached the water table and an *in-situ* treatment is available. For superficial soils this problem can be overcome if sand or agroindustrial residues are added to increase the permeability.

In contaminated aquifers, the most popular auxiliary technique is the pump-treat-injection that involves the extraction of groundwater, its treatment at the surface, and its subsequent recharging into the aquifer. For bioremediation purposes treatment is carried out in a bioreactor where the degradative microorganisms may be confined; alternatively, the organisms can be recycled and leave the reactor at the surface to become reactivated (Figure 12.4). Although this technique is widely used, there are certain aspects that determine its successful application; for instance, contaminants can be heavily adsorbed by geological material or may be present in low-permeability zones thus restraining the mass transfer. In other cases, it becomes difficult to reach the clean-up levels required because the low concentrations of contaminants that microorganisms use as a substrate are not sufficient to support their microbial activity and they start to die. If this occurs, treatment becomes very costly because of the power requirements demanded by pumping (Kavanaugh, 1995).

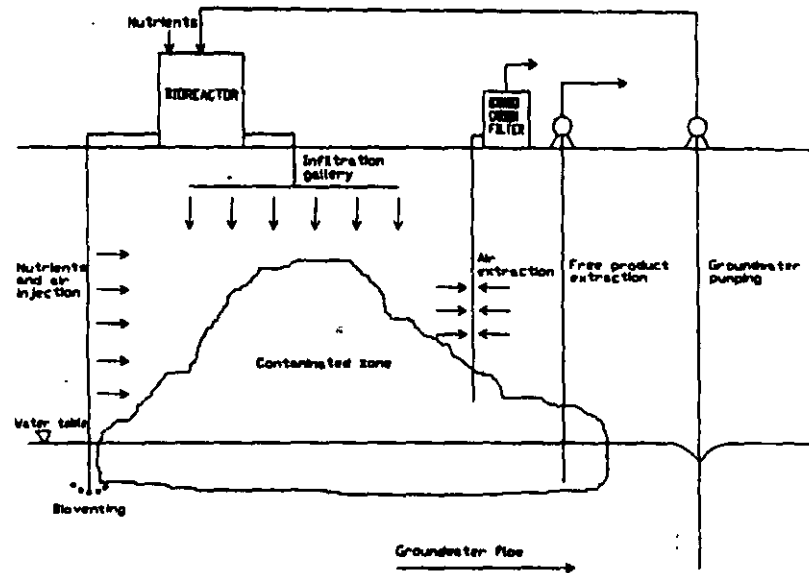


Figure 12.4 Composite diagram for *in-situ* bioremediation techniques, including nutrient percolation, vapour and air extraction, bioventing, pump-treat-injection and free product recovery

If the previous concepts are taken into account, it will be possible to establish that in bioremediation it is not sufficient to work with ideal cases in the laboratory; it is important to maintain the conditions that prevail at the site and to use suitable experimental models so that the results of the study are representative of the scope intended for the field. This is the true objective of performing biotreatability tests before scaling-up is carried out.

12.8 Bioremediation Monitoring in the Field

Monitoring of a bioremediation process is essential to determine two fundamental aspects: the degree of contaminant removal and the catabolic microenvironment. For the former it suffices to determine the residual contaminant concentration by any of the available analytical methods. The second aspect demands the measurement of several parameters such as microbial count of degradative microorganisms, concentration of residual nutrients, pH and humidity (for superficial geological materials), among others.

If the microenvironmental conditions where biodegradation is taking place are periodically determined, it will be possible to maintain each of the parameters within the levels in which the highest metabolic activity can be reached.

12.9 Bioremediation as a Clean Technology

The global market of bioremediation is becoming increasingly wider and more successful because it is regarded as a clean technology. This is mainly due to the fact that contaminants

can be transformed into environmentally harmless compounds and some can be fully mineralized. It is also important because microorganisms die when there are no more pollutants to use as substrate.

Something that favours the image of bioremediation is that the soil, once the treatment is over and the degree of pollution very small, can be used for growing plants with the purpose of reintegrating it to its original biological functions.

On the other hand, it is a well known fact that many of the technological advances have been accompanied by environmental deterioration; if bioremediation is carelessly handled, it can lead to failures and to even worse environmental disasters. To keep the concept of bioremediation as a clean technology it will be necessary to perform a rigorous analysis based on ethical environmental concepts and on principles of sustainability that in many cases oppose the economic interests of commercial enterprises.

The increasing number of bioremediation companies on a world-wide scale is mainly due to the fact that this technology is economically feasible (Caplan, 1993). These corporations offer not only environmental services but also related consumables that are basically microbial products, nutrients and commonly biodegradable surfactants. If these products are applied only as recommended, in the minimum necessary amounts and under treatment control, the technology will be indeed successful; otherwise, the surroundings of the site being treated can be adversely affected.

Some of the risks involved in a careless application of bioremediation can be described as follows:

- The uncontrolled addition of surfactants to aquifers can help the dispersion of contaminants rather than their full degradation.
- The excessive use of inorganic compounds used as nitrogen and phosphate sources that can be transported to lakes or lagoons favours the growth of undesirable species; an example is provided by eutrophication.
- Where a native microbial population with degradative capabilities exists, it is better to stimulate its activity *in situ* rather than applying exogenous microorganisms that will eventually die from competition in the natural environment.
- An additional aspect is the increasing interest to apply genetically engineered microorganisms (GEMs) to expedite bioremediation. It is convenient in this case to mention that all the mechanisms that govern a natural environment such as an aquifer are not yet fully understood; furthermore, many factors are involved in the stability of the genetic information within the cells (Harvey, 1993).

12.10 Management Technology Needs

A large number of bioremediation technologies are now being developed and successfully implemented in countries that share certain environmental factors. However, when these technologies are transferred to countries with different environmental characteristics, the results are far from successful (Saval, 1995). It shall be considered in this respect that successful application of any type of technology depends on the need to perform studies for its implementation and innovation that could even result in further developments.

In the case of bioremediation technologies it should be understood that every soil has different characteristics and that no general rule exists for the microorganisms to readily

adapt to any habitat. The soils in various parts of the world has distinctive physical, chemical and biological characteristics that make them different from each other.

Literature on new bioremediation technologies is being published every day; competition among big companies who have realized that bioremediation is a profitable money-making opportunity has also become evident. This competitiveness has been focused on the generation of increasingly efficient, but at the same time more sophisticated and expensive, technologies. The secret of a good bioremediation technology is to suit the know-how to every particular problem.

References

- AGUILAR, S.A., 1995, Retos y oportunidades de la ciencia del suelo al inicio del siglo XXI (Challenges and opportunities in soil science in the dawn of the 21st century), *Terra* 13(1), 3-16.
- ALPER, J., 1993, Biotreatment firms rush to marketplace, *BioTechnology* 11, 973-975.
- AUBRY, A.R. and ELLIS, G.M., 1992, Bioremediation: an effective remedial alternative for petroleum hydrocarbon-contaminated soil. *Environ. Progr.* 11(4), 318-323.
- BLACKBURN, J.W. and HARKER, W.R., 1993, The impact of biochemistry, bioavailability and bioactivity on the selection of bioremediation techniques. *Trends in Biotechnol.*, 11, 328-333.
- CAPLAN, J.A., 1993, The worldwide bioremediation industry: prospects for profit. *Trends Biotechnol.*, 11, 320-323.
- FINNERTY, W.R., 1994, Biosurfactants in environmental biotechnology. *Curr. Opin Biotechnol.* 5, 291-295.
- GIBSON, D.T. and SURRAMANIAN, V., 1984, Microbial degradation of aromatic hydrocarbons, in Gibson D.T. (ed.) *Microbial Degradation of Organic Compounds*. Microbiology Series 13, 181-252.
- HARVEY, R.W., 1993, Fate and transport of bacteria injected into aquifers. *Curr. Opin Biotechnol.* 4, 312-317.
- HEITZER, A. and SAYLER, G.S., 1993, Monitoring efficacy of bioremediation. *Trends Biotechnol.* 11, 334-343.
- KAVANAUGH, M.C., 1995, Remediation of contaminated groundwater: A technical and public policy dilemma, in *Proceedings of Forum in Mexico on Ground Water Remediation, December 5-6, Mexico City, Mexico*, 1-5.
- MACKAY, D.M. and CHERRY, J.A., 1989, Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.* 23(6), 630-636.
- MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V. and CHERRY, J.A., 1985, Transport of organic contaminants in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 19(5), 384-392.
- RISER-ROBERTS, E., 1992, *Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites*. Boca Raton, FL: C.K. Smoley, A9-A20.
- ROGERS, J.A., TEDALDI, D.J. and KAVANAUGH, M.C., 1993, A screening protocol for bioremediation of contaminated soil. *Environ. Progress* 12(2), 146-156.
- SAVAL, S., 1995, Remediación y Restauración (Remediation and Restoration), in Spanish, in *PEMEX: Ambiente y Energía. Los Retos del Futuro*. UNAM-Petróleos Mexicanos, Mexico, 151-189.

Increasing Bioavailability of Recalcitrant Molecules in Contaminated Soils

MARIANO GUTIÉRREZ-ROJAS

13.1 Introduction

Soil-persistent compounds are identified as pollutants occurring as a result of industrial activities including fossil fuel exploitation, combustion and spills. Most common examples of such compounds are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), generally referred as non-ionic organic contaminants (NOCs). Since some of the NOCs are suspected to be hazardous or even human carcinogens (Cerniglia, 1993), remediation studies and new technology development are now invoked as urgent needs. An interesting way of eliminating NOCs is bioremediation.

Bioremediation can be defined as the manipulation of living systems to bring about desired chemical and physical changes in a confined and regulated environment (Cacciatore and McNeil, 1995). Bioremediation uses microorganisms (bacteria, yeast or fungi) or microbial processes to detoxify and degrade environmental contaminants rather than the conventional approach of disposal (Baker and Herson, 1994). As bioremediation is strongly limited by biodegradation, a serious distinction between the concepts of biotransformation and complete biodegradation or mineralization is required. In this chapter, the term 'biotransformation' means any transformation of the structure of a compound by living organisms or enzymes, while 'biodegradation' involves complete breakdown or mineralization of molecules to carbon dioxide and water. For example, Cerniglia *et al.* (1994) found that the filamentous marine fungus *Cunninghamella elegans* biotransforms the PAH benz[a]anthracene to *trans*-dihydrodiols and related compounds, which accumulate, but no mineralization was observed. Therefore, while biodegradation assures the elimination of contaminants, biotransformation does not.

Several factors can limit the rate of biodegradation of soil contaminants, including temperature, pH, oxygen content and availability, soil nutrient content and availability, soil moisture content and the physical properties of contaminants. In addition, NOCs have low aqueous solubilities, low dissolution rates and they are, as soil contaminants, strongly bound to or adsorbed onto solids. The biodegradation of such compounds in the natural environment may be restricted, mainly because: (i) the native population of microorganisms is absent or extremely poor and bioreaction limits the process, (ii) the compounds to be degraded are not available to microorganisms and mass transfer



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

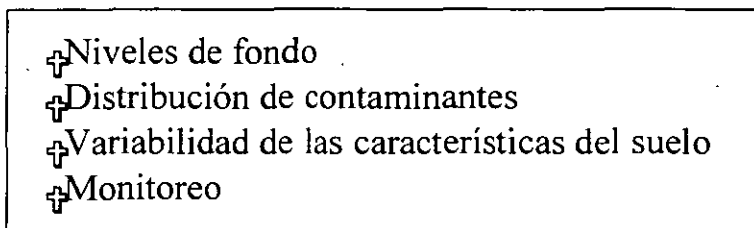
QUÍMICA DE SUELO

**EXPOSITOR: DRA. SILKE CRAM
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

TOMA DE MUESTRAS DE SUELOS

Objetivo

¿Cuanto?
¿En dónde?

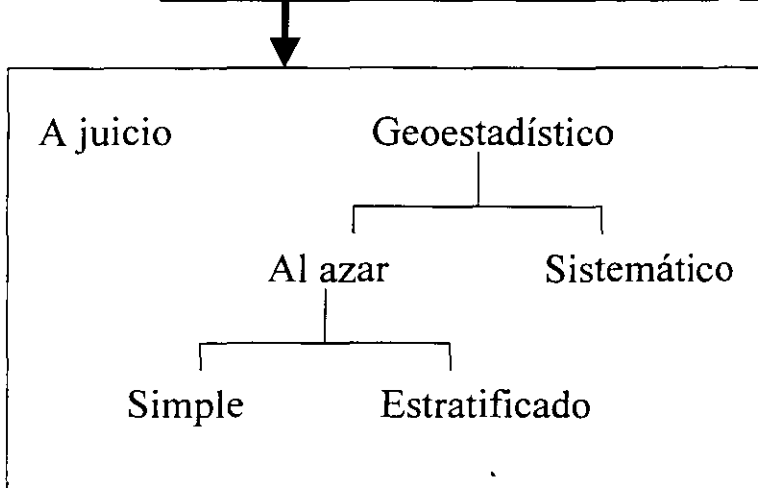


Población
Variables a medir
Escala

Planeación estrategia o modelo de aproximación:

1. Definición del problema y objetivos del estudio
2. Definición de la población (cartografía)
3. Esquema de muestreo.
 - Número y ubicación de muestras
 - Variables a medir
 - Muestra soporte y herramientas de muestreo
 - Profundidad de muestreo
 - Cantidad de muestra
 - Criterios para eventualidades previsibles
 - Documentación (datos mínimos que deben registrarse)
 - Identificación de la muestra
 - Preservación y transporte de muestras

¿ DÓNDE CUANDO COMO ?



Geoestadística: todos los métodos estadísticos de análisis de datos correlacionados en tiempo y/o espacio.

A juicio o dirigido:

- La selección de los puntos de muestreo se realiza de acuerdo a la experiencia.
- No se pueden aplicar aproximaciones estadísticas a los resultados.
- Subjetiva, sesgada, errores sistemáticos.
- Sin datos adicionales no se puede extrapolar.
- Aproximación inicial (muestreo primario).

Muestra aleatoria simple:

- Los puntos de muestreo de toda la población, se eligen de tal forma de que cualquier combinación de n unidades, tenga la misma oportunidad de ser seleccionada (tabla de números aleatorios).
- Se utiliza en poblaciones homogéneas (poblaciones pequeñas)

Muestra aleatoria estratificada

- La población se subdivide en estratos (grupos, fases) más homogéneos y en cada estrato se lleva a cabo un muestreo aleatorio simple.
- La elección de estratos se lleva a cabo con información previa

clima
 geomorfología
 tipo de suelo
 vegetación/
 uso del suelo

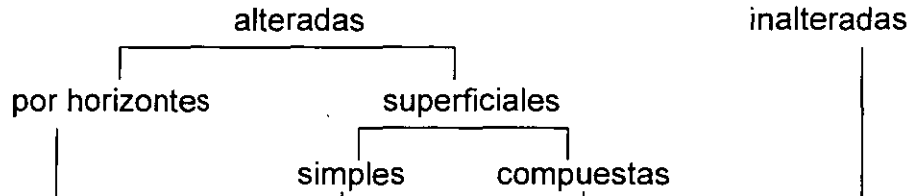
- Errores de muestreo menores

Muestreo sistemático

- El muestreo se lleva a cabo de forma sistemática
 p.e. - en intervalos de 5 metros (el primer punto se elige al azar, o desde un punto de emisión)
 - sólo en crestas, ladera, valle
- Los resultados van a depender de la distancia entre los puntos de muestreo
- Estudios de contaminación

IMPORTANTE: conocer la variabilidad para evitar sesgos

MUESTRAS



Definición	Capas u horizontes que se han diferenciado por procesos pedogenéticos a lo largo del perfil del suelo	Material de suelo de un punto de muestreo	Material de suelo de varios puntos de muestreo, que al mezclarlos se convierten en una sola muestra.	Son muestras de suelo que se toman sin alterar la disposición de las partículas y/o agregados del suelo.
Aplicación	Génesis, cartografía, descripción de perfiles, análisis mineralógicos y fisicoquímicos, comportamiento de contaminantes.	Determinación de la variabilidad existente en una superficie de suelo	Estudios de fertilidad, análisis de determinadas características del suelo a nivel regional.	En estudios, de micromorfología, para determinar densidad, obtención de columnas para estudios experimentales.
Toma de muestra	Se toma una muestra por horizontes, en una de las caras del perfil.	Muestreo de perfiles, en rejilla y transectos	Se recomienda tomar 16 núcleos o submuestras del mismo tamaño, que se homogeneizan en un recipiente para de allí tomar la cantidad de muestra necesaria para el análisis ⁽¹⁾ .	Generalmente se toman de las paredes del perfil distinguiendo por horizontes, teniendo cuidado de alterar lo menos posible la muestra.
Herramientas y accesorios	Palas y espátula, barrena manual de 1 metro de largo por 2 mm de ancho.	Barrena de 5 cm de diámetro y 30 cm de largo o herramientas seleccionadas de acuerdo al análisis.	Barrena de 5 cm de diámetro y 30 cm de largo	Cajas de kubiena, columnas, cilindros de PVC o acero inoxidable con bordes afilados, martillo

(1) Muestra compuesta: Con la mezcla se asume que en el análisis se obtiene una estimación válida de la superficie muestreada, que de otra forma se obtendría con la media de los análisis individuales de las muestras simples.

Criterios para la elección de las herramientas:

- a) Tamaño de muestra que se necesita para el análisis
- b) su capacidad para tomar muestras en tipos de suelos diferentes (arcillosos, arenosos, orgánicos etc)
- c) la profundidad máxima a la que se va a tomar la muestra
- d) la capacidad para tomar muestras de suelo bajo diferentes regímenes de humedad
- e) la accesibilidad al sitio de muestreo y
- f) los requerimientos de personal para su manejo

Profundidad de muestreo

Objetivo del muestreo	Profundidad de muestreo recomendada
Estudios de: - riesgo de contaminación de acuíferos - riesgo a la salud - afectación a microorganismos del suelo - fertilidad - lixiviado o lavado de contaminantes	- por horizontes - 0 – 2 cm y 0 – 10 cm - horizonte A - espacio radicular, aprox. 0 – 30 cm - por horizontes

Cantidad de muestra

Caracterización química (pH, CIC, Corg, Ca, Mg, Na, K, N, P)	500g
Caracterización física (textura, densidad)	500g
Contaminantes inorgánicos	150g
Hidrocarburos	250g
Muestras de retención	1000g

Reglas generales durante la toma de muestras

- a) Cuando se vayan a realizar determinaciones especiales de contaminantes, se debe elegir el material de la herramienta de tal forma que se eviten contaminaciones.

- b) Las muestras se deben tomar de tal forma que el material de suelo sea representativo de toda la extensión o intervalo de profundidad que se quiera muestrear.
- c) Si se utiliza una pala o herramienta parecida, se debe evitar contaminar la muestra con material de otros puntos de muestreo, superficies u horizontes.
- d) Hay que tener especial cuidado de que todo el material muestreado se deposite en el recipiente elegido.
- a) La herramienta de muestreo debe limpiarse antes de cada utilización, retirando todas las partículas adheridas.
- b) En general es prudente llevar a cabo el trabajo de campo entre dos personas, esto aumenta la seguridad y facilita la recolección de datos.
- c) En el caso de perfiles, la muestra debe tomarse de los frentes. Antes de la toma de muestra deben limpiarse las caras del perfil, p. ej. raspando con una pala. Las muestras deben tomarse siempre de abajo hacia arriba para evitar contaminación. La toma de muestra se realiza sacando la cantidad requerida en dirección horizontal.
- d) Si es posible deben documentarse los perfiles con fotografías a color o diapositivas. Las fotos deben tener indicado el número de fotografía y la identificación del perfil.

Preservación y transporte de muestras

- a) muestras que serán utilizadas para la caracterización física y química del suelo
- b) muestras inalteradas para la determinación de densidad, permeabilidad y contenido de humedad
- c) muestras para la determinación de contaminantes orgánicos
- d) muestras para la determinación de contaminantes inorgánicos

Etiqueta de muestra

Ejemplo:

Contratante:
Proyecto:
Lugar de muestreo:
Número de muestra:
Fecha: MUESTRA
Hora:
Profundidad/horizonte:
Instrucciones especiales:
Responsable:

Contratante:	Pemex
Proyecto:	Proyecto Ambiental Región Sur
Lugar de muestreo:	DA, A. Serdán, Tabasco
Número de muestra:	99 - 184
Fecha:	22.09.99
Hora:	17 hrs
Profundidad/horizonte:	0-20 cm, Hf
Instrucciones especiales:	transportar a 4°C
Responsable:	Silke Cram

ERRORES DE MUESTREO	CAUSA
De heterogeneidad	Dado por la heterogeneidad en la composición. La varianza del error se reduce moliendo el material.
De agrupación	Dado por la forma en que distintas partículas se separán y distribuyen. El error depende del grado de heterogeneidad.
De fluctuación	Dado heterogeneidad en el espacio y en el tiempo (cambios estacionales).
De delimitación y extracción de la muestra soporte	Dado por la definición incorrecta del volumen de material que debe ser extraído (núcleos, horizontes, profundidad).

El suelo desde el punto de vista edafológico (pedológico)

Silke Cram
Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente
Instituto de Geografía
UNAM

PEDOLOGÍA – es la ciencia del suelo que se ocupa de estudiar el origen del suelo; examina y clasifica los suelos en sus modificaciones dentro de su ambiente natural (Buckmann, 1977)

EDAFOLOGÍA – es la ciencia que se ocupa de analizar la influencia de los suelos sobre los organismos vivos; particularmente plantas, incluyendo el uso del suelo por el hombre para el crecimiento de las plantas. (SSSA 1996)

SUELO

- i) material mineral y/o orgánico no consolidado sobre la superficie de la tierra que sirve como un medio natural para el crecimiento de las plantas
- ii) material mineral y orgánico no consolidado que ha sido sujeto a y muestra efectos de factores y procesos formadores. Un suelo difiere del material del cual se ha formado en muchas propiedades y características físicas, químicas, biológicas y morfológicas (SSSA 1996).
- iii) Se refiere a todo material no consolidado que normalmente se encuentra sobre la superficie terrestre, incluyendo, pero no se limita solamente a estos materiales, limos, arcillas, arenas, grava y pequeñas rocas. (Lee, 1992 Environ. Engineering Dictionary)

tiempo (clima, material parental, relieve, organismos)

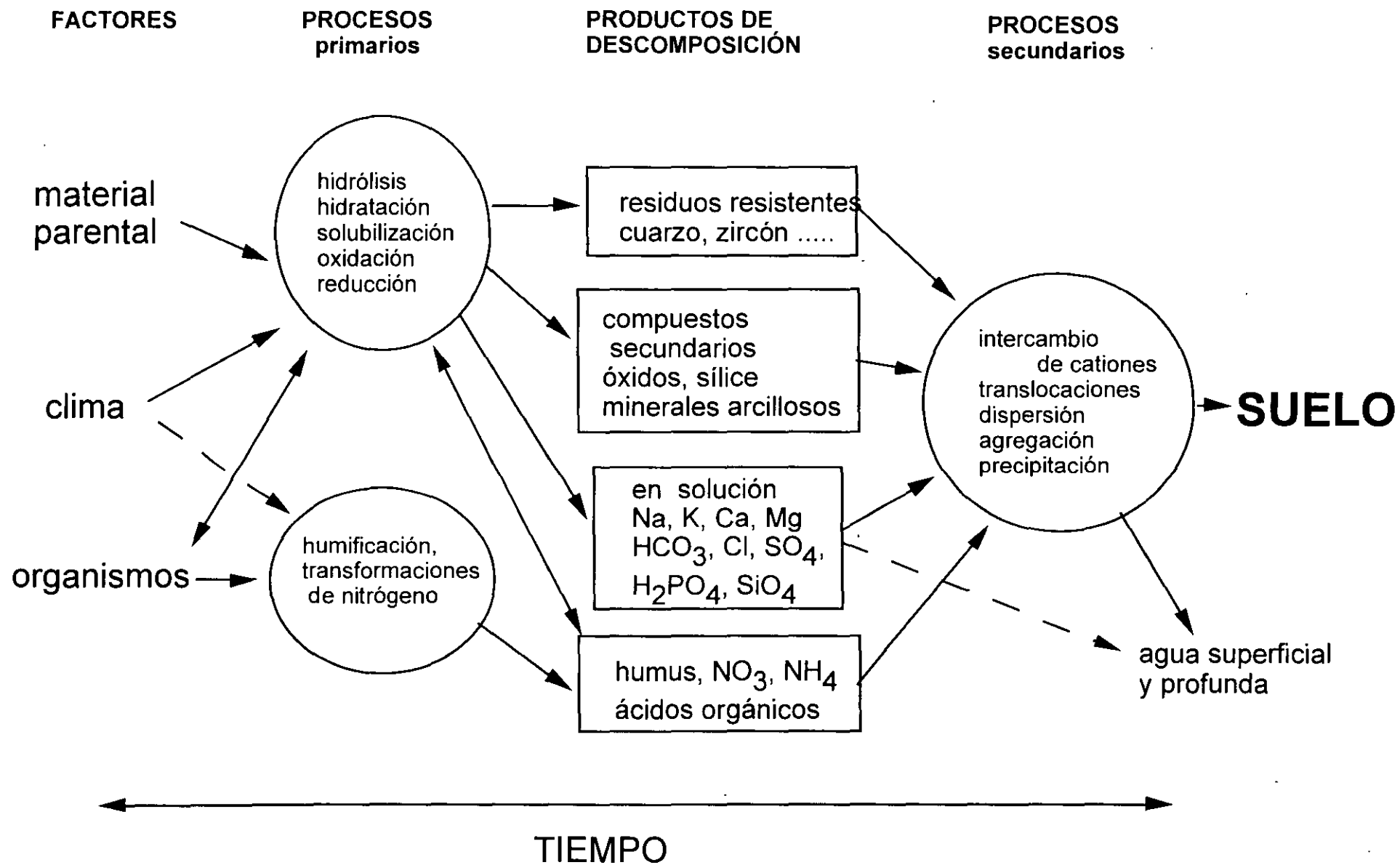
t°C
pp.

↓
textura
composición
mineralógica
química

↓
geoformas
pendiente
exposición

↓
animales
plantas

hombre

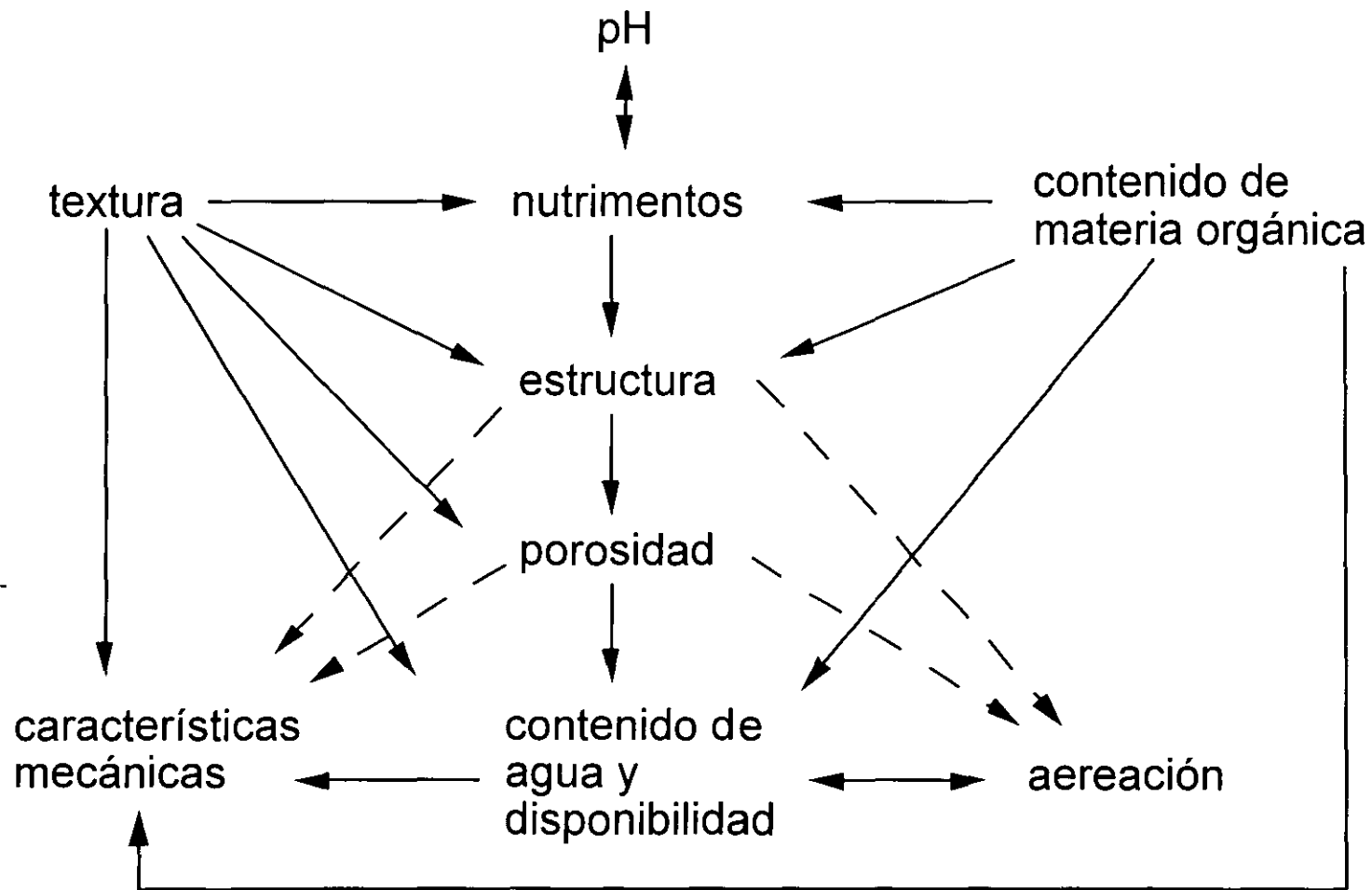


COMPONENTES DEL SUELO

		tamaño (mm)	superficie específica
minerales 45 %	arena	2 - 0.02	< 0.1 m ² g ⁻¹
	limo	0.02 - 0.002	0.1 - 1
	arcilla	< 0,002	5 - 500
materia orgánica 5%			800 - 1000
agua	25 %		
aire	25%		

microorganismos: lombrices, insectos, bacterias, hongos, algas, nemátodos etc.

=



FUNCIONES DEL SUELO

- Producción de biomasa
- Reactor: filtro, amortiguador, transformador (regulador de la calidad del agua y del aire)
- Hábitat de organismos y reserva genética
- Medio físico para sostener estructura socioeconómica, habitación, desarrollo industrial, sistemas de transporte, recreación, disposición de residuos
- Fuente de materiales como arcilla, arena, grava, minerales etc.
- Parte de nuestra herencia cultural que contiene tesoros arqueológicos y paleontológicos importantes para preservar la historia de la tierra y la humanidad

SALUD DEL SUELO – es la continua capacidad del suelo de funcionar como un sistema vital viviente dentro de un ecosistema y sostener la productividad biológica, mantener la calidad del aire y del agua,

mantener la salud de las plantas y del ser humano (Pankhurst et al, 1997).

CALIDAD DEL SUELO – es la capacidad de un tipo específico de suelo de funcionar dentro de ecosistemas naturales o “artificiales (manejados por el hombre) y sustentar la productividad animal y vegetal, mejorar la calidad del aire y del agua y sostener la salud y el hábitat del ser humano (Seybold, 1999).

Calidad del suelo en agronomía – la aptitud del suelo de sustentar el crecimiento de los cultivos sin sufrir una degradación o afectar el ambiente.

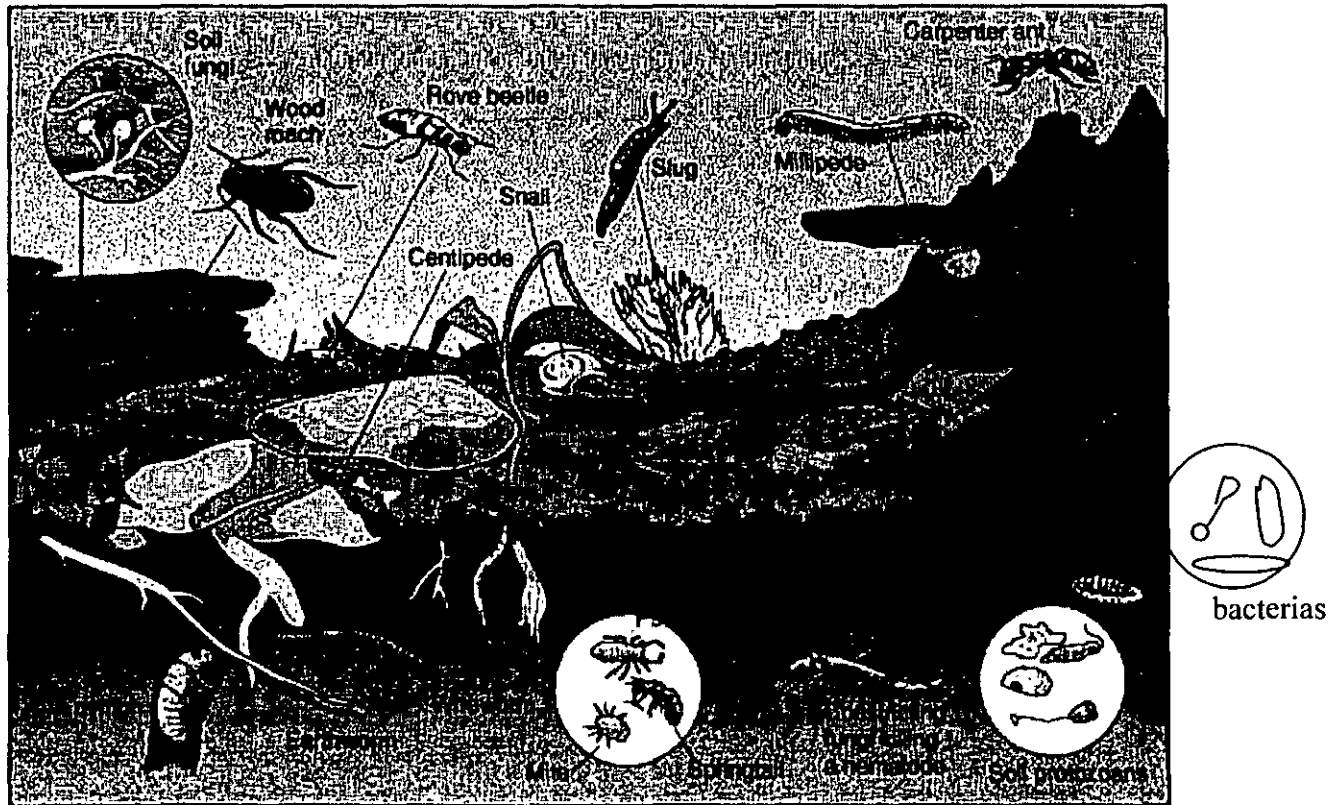
La capacidad (del suelo) de funcionar

Degradación – es la pérdida de productividad o utilidad actual o potencial

- Implica una reducción de la capacidad del suelo de producir bienes económicos y de llevar a cabo sus funciones de regulación en el ambiente

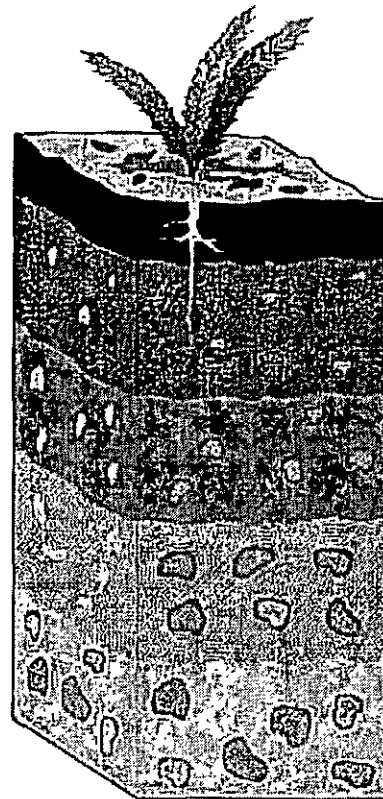
- Involucra cambios adversos en sus propiedades que limitan o reducen la habilidad del suelo de cumplir con sus funciones.

Organismos del suelo



Nebel, 1993. Environmental Science

Perfil del suelo



O Horizon: Humus
(surface litter, decomposing
plant matter)

A Horizon: Topsoil
(rich humus and leached
mineral soil)

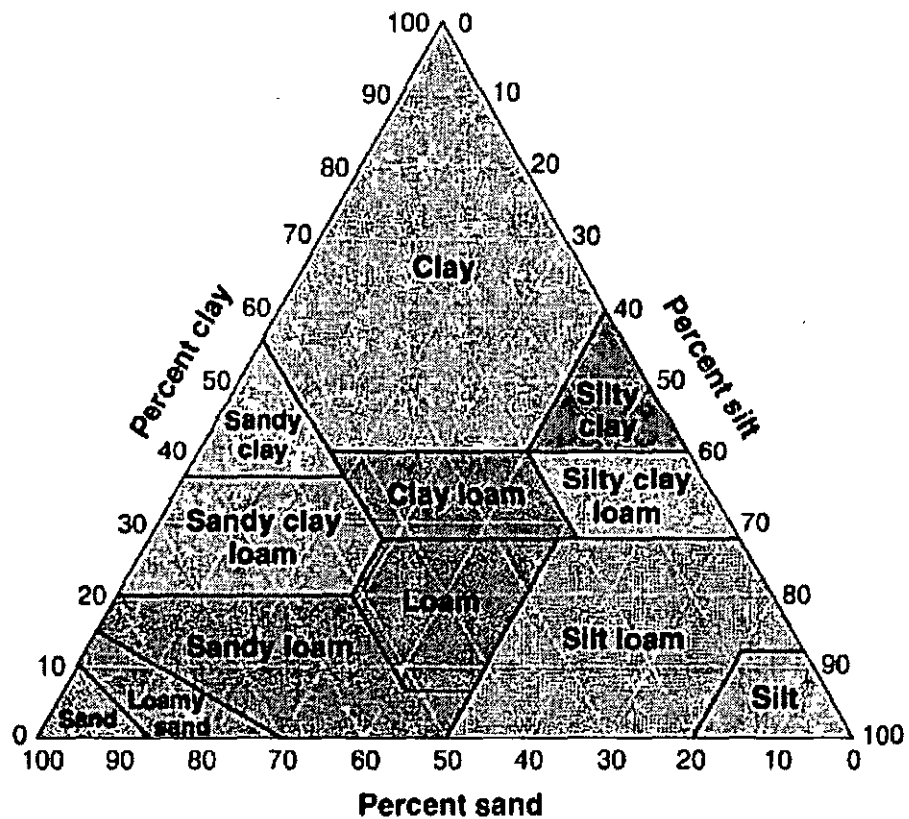
E Horizon: Zone of
leaching (less humus, minerals
resistant to leaching)

B Horizon: Subsoil
(accumulation of leached
minerals like iron and
aluminum oxides)

C Horizon: Weathered
parent material, (partly
broken-down minerals)

Nebel 1993, Environmental Science

Triángulo de texturas



Nebel 1993, Environmental Science



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA


TEMA

GEOHIDROLOGIA PROSPECCIÓN DE HIDROCARBUROS EN EL SUBSUELOS

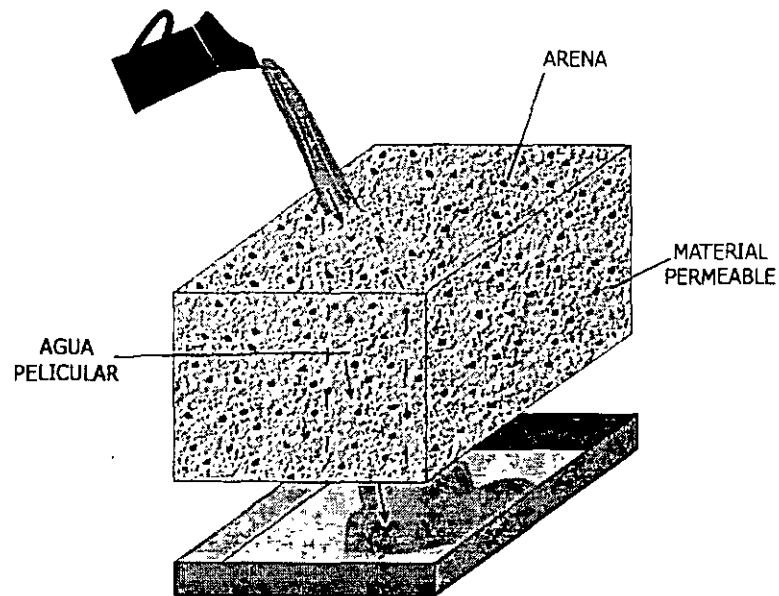
**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL LESSER ILLADES
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**


Geohidrología

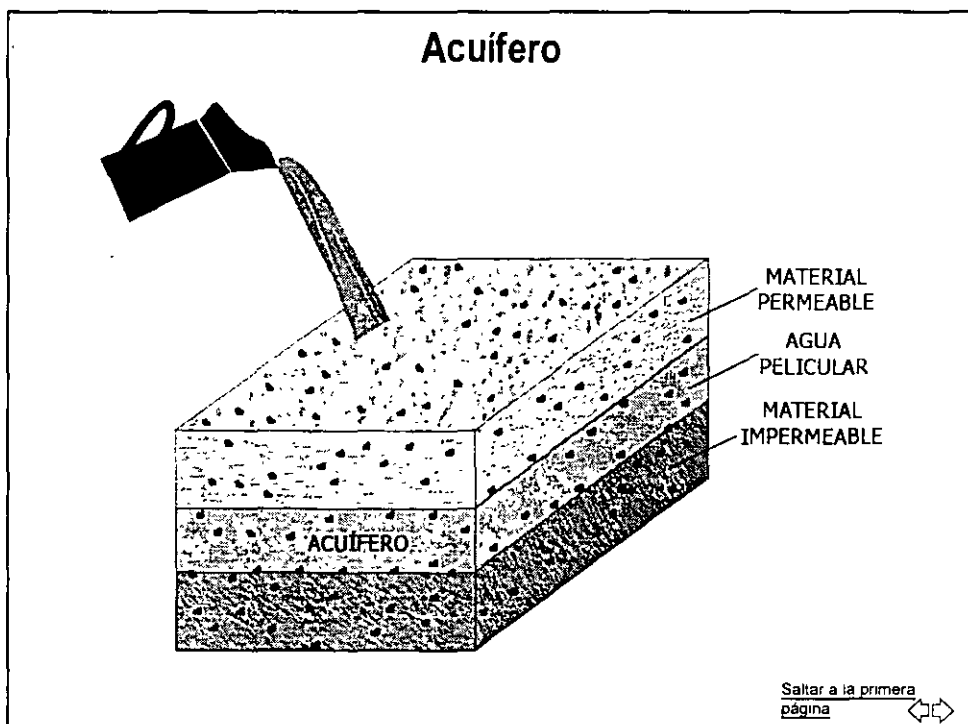
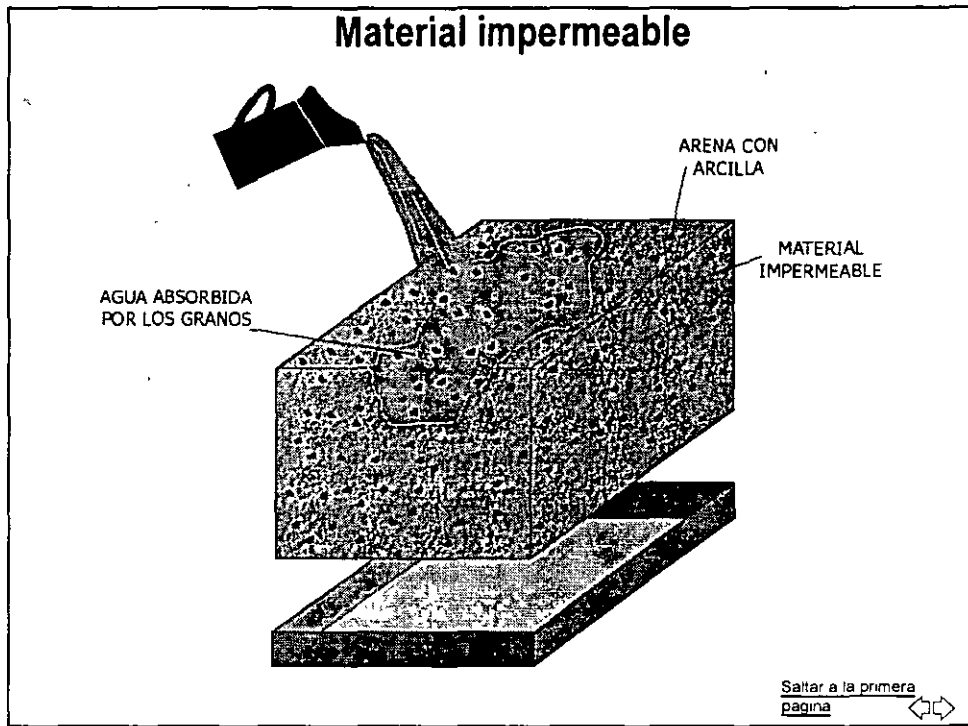
■ Por: Ing. Juan Manuel Lesser

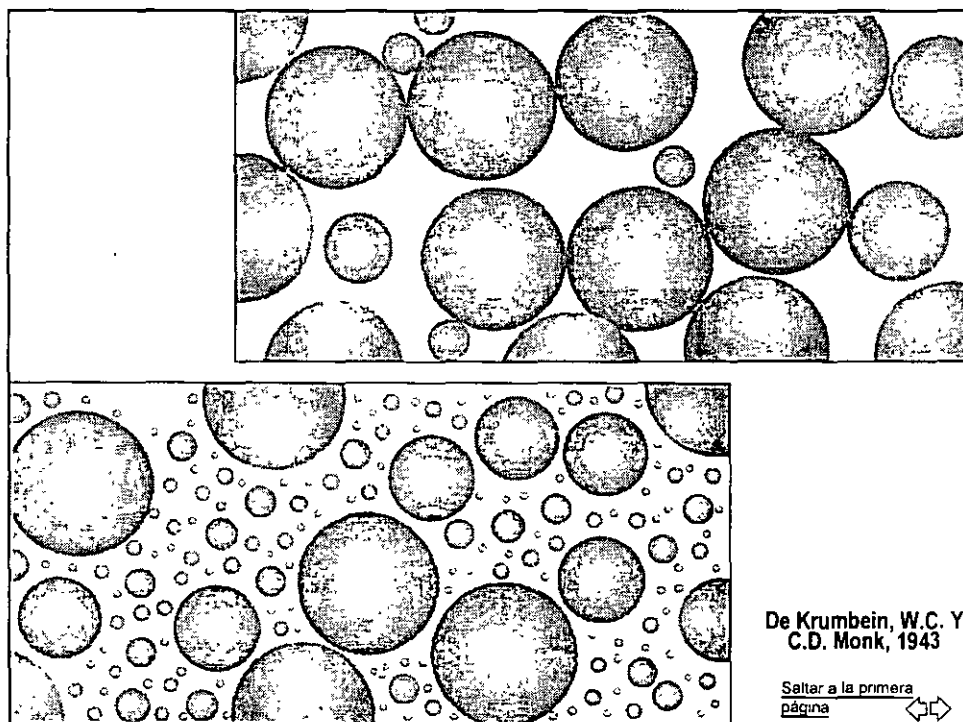
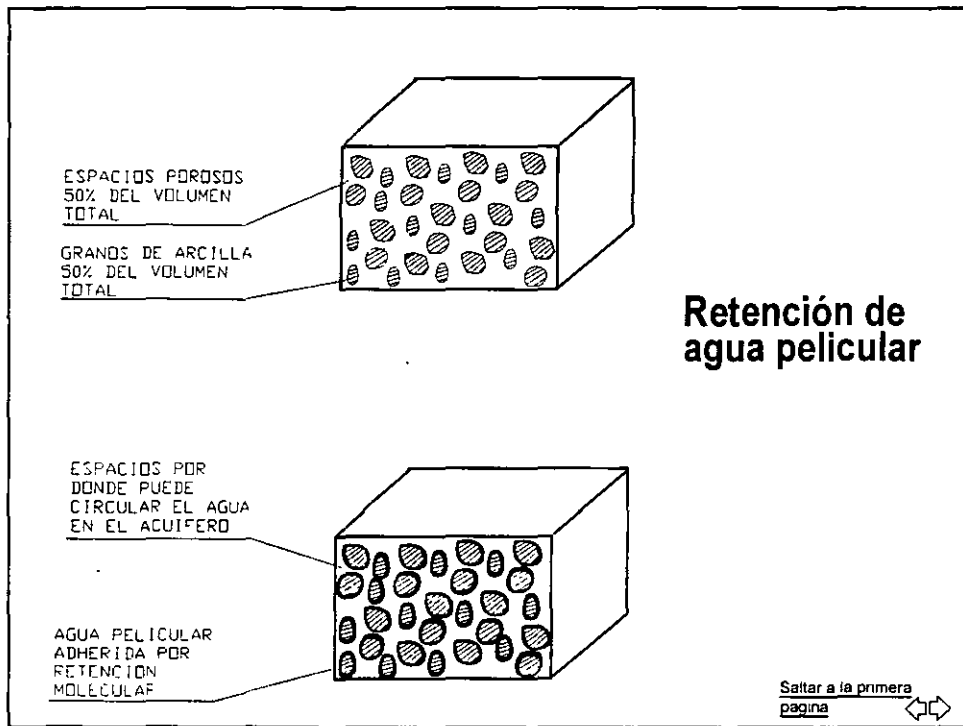
Saltar a la primera
pagina 

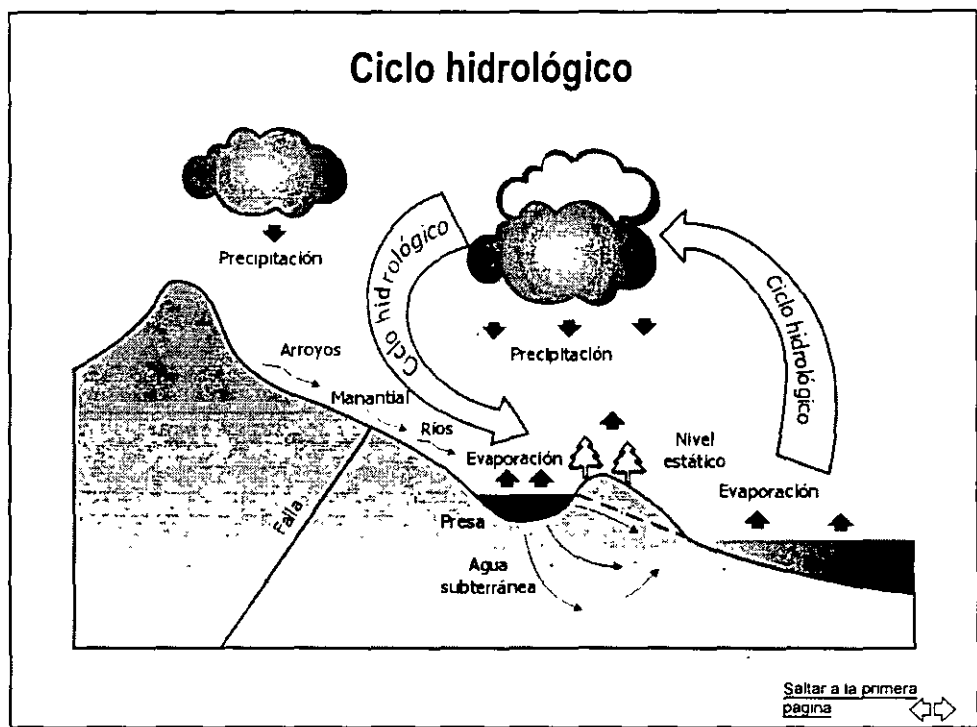
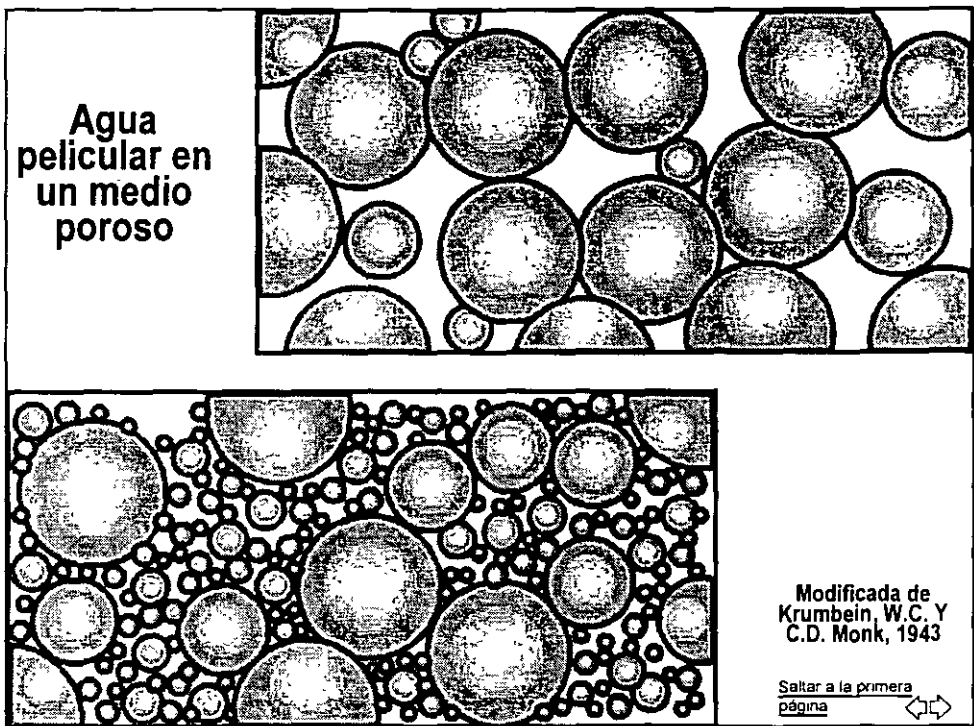
Material permeable

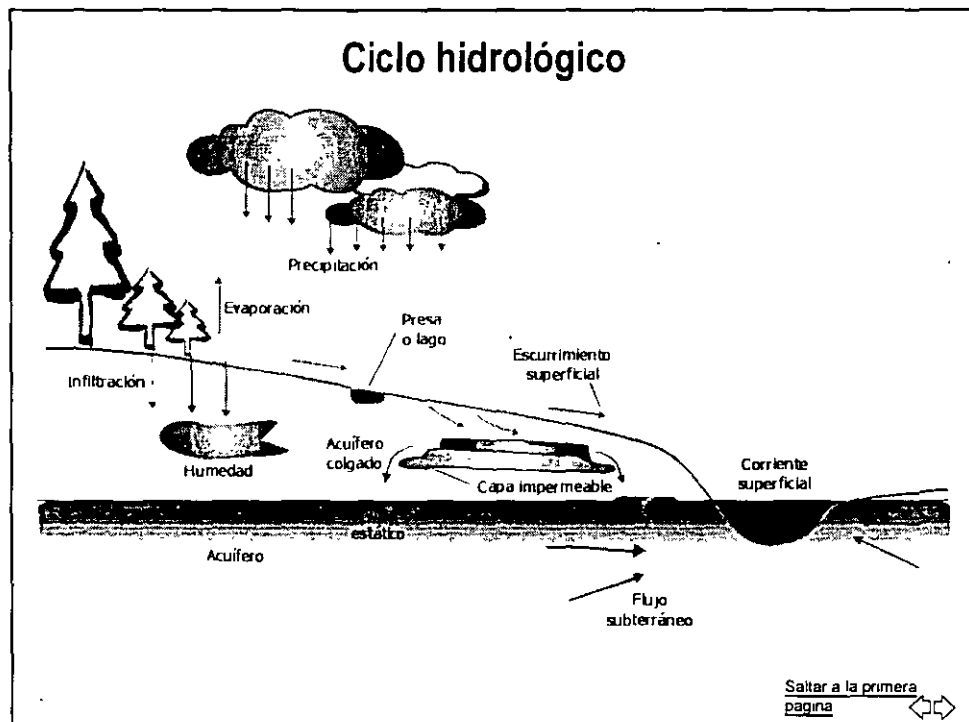
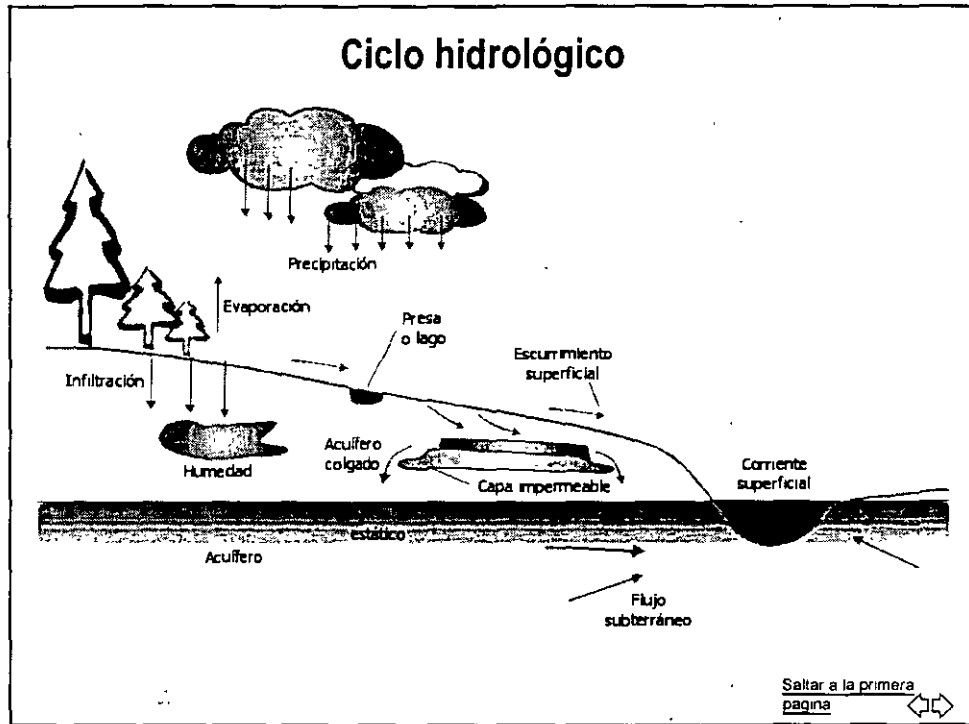


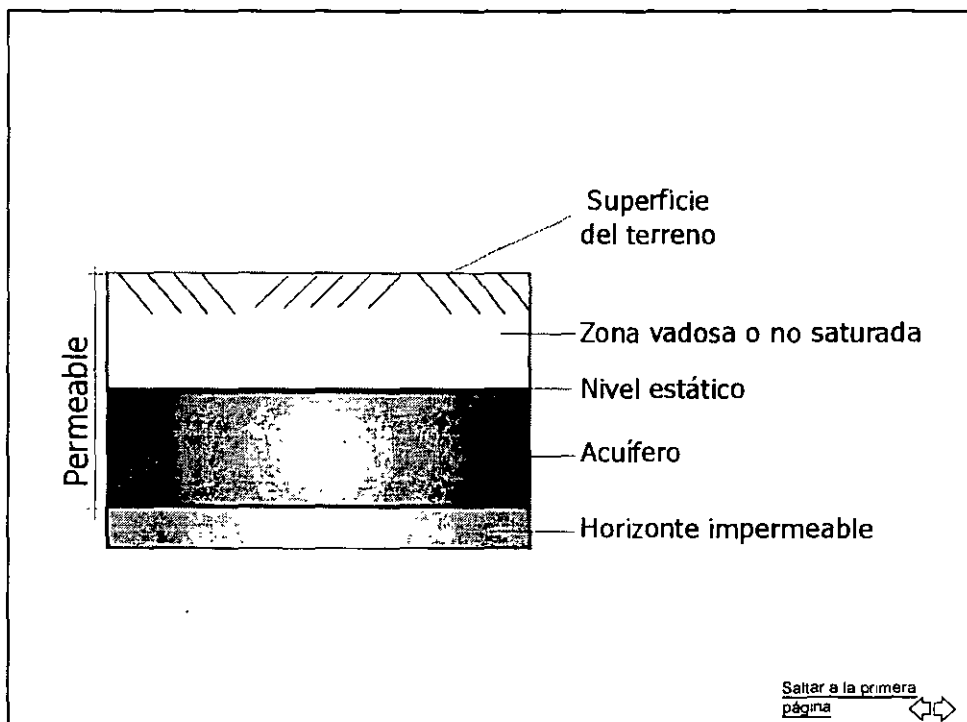
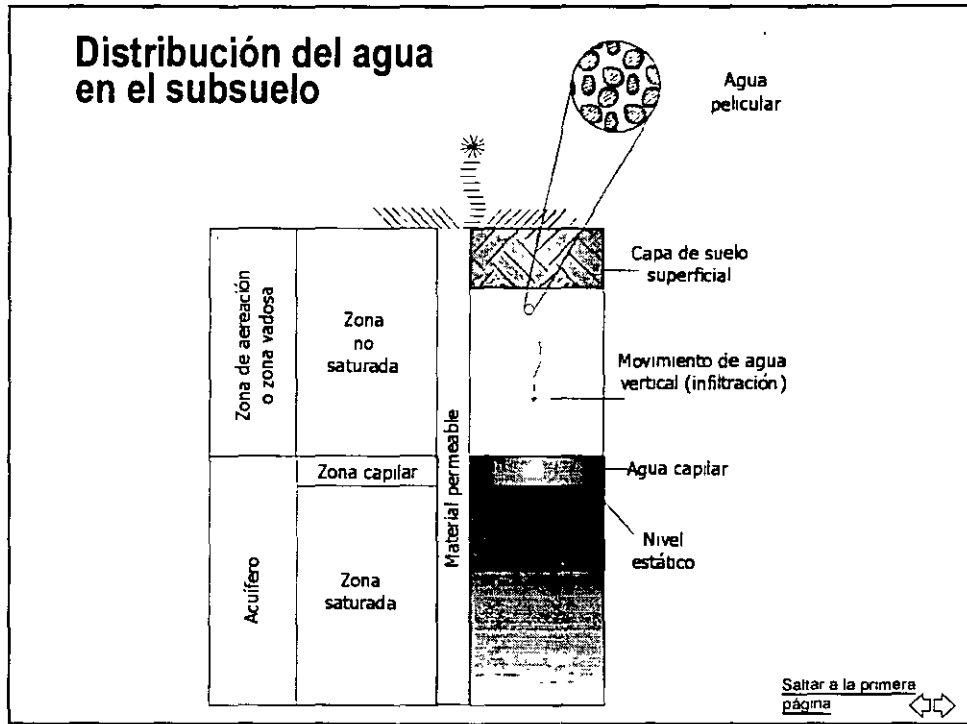
Saltar a la primera
pagina 

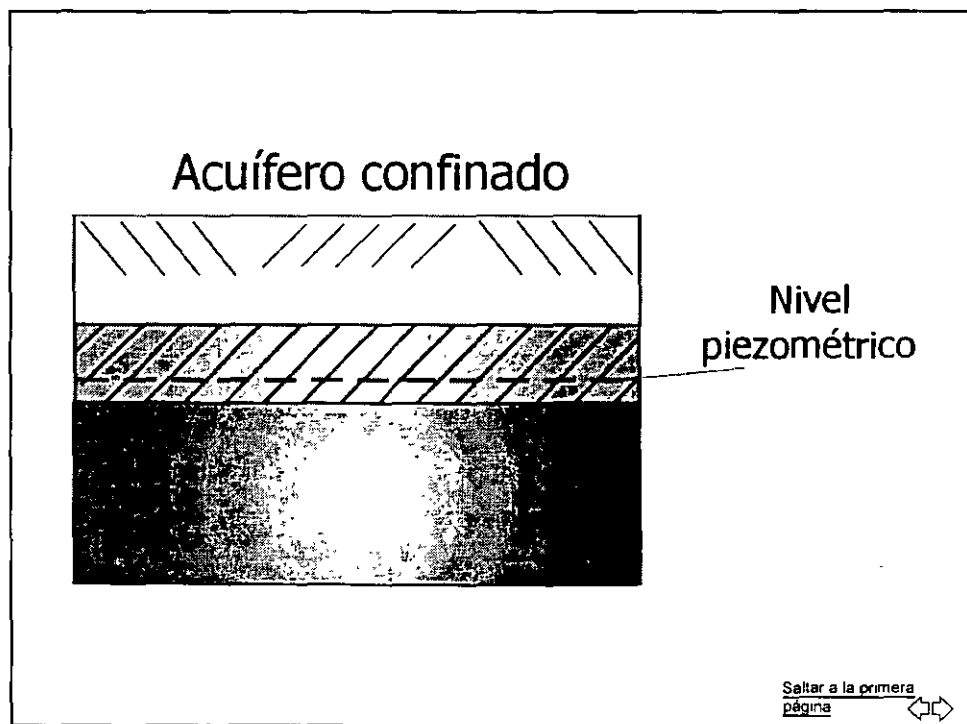
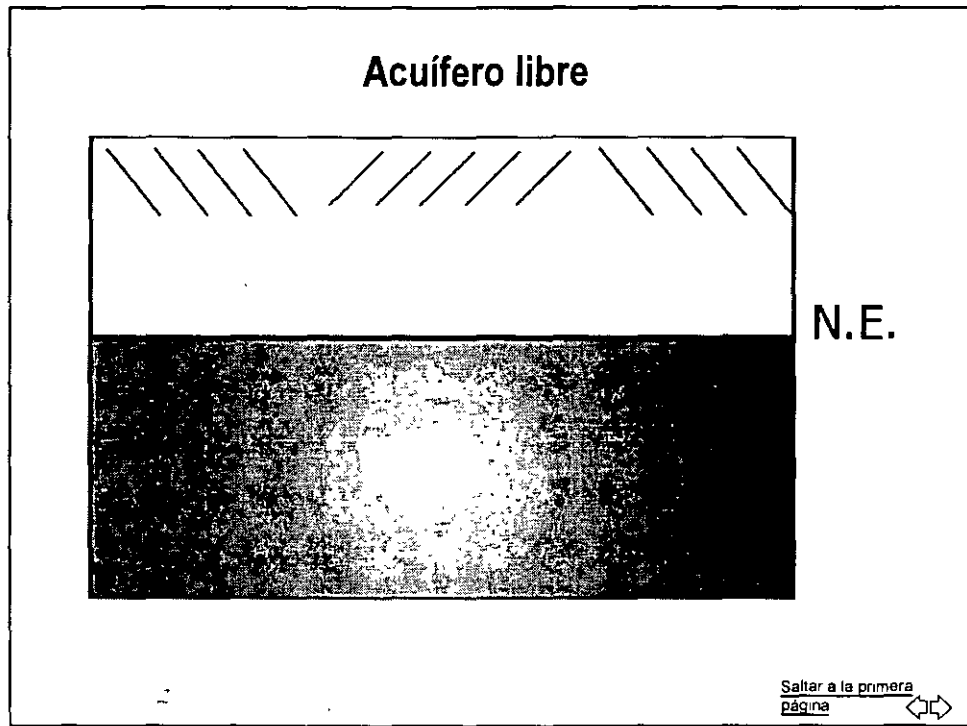




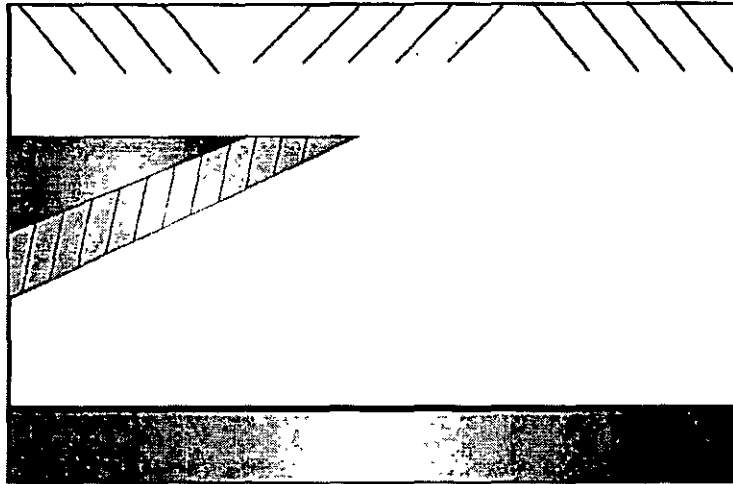








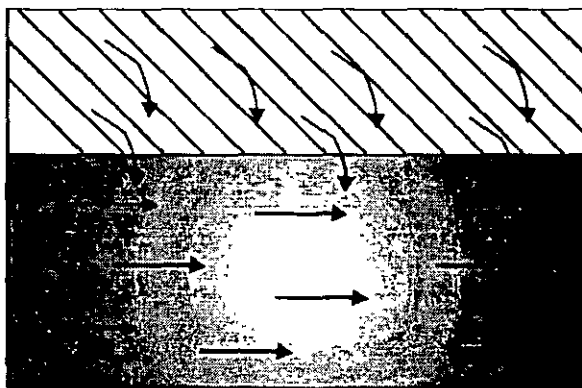
Acuífero colgado



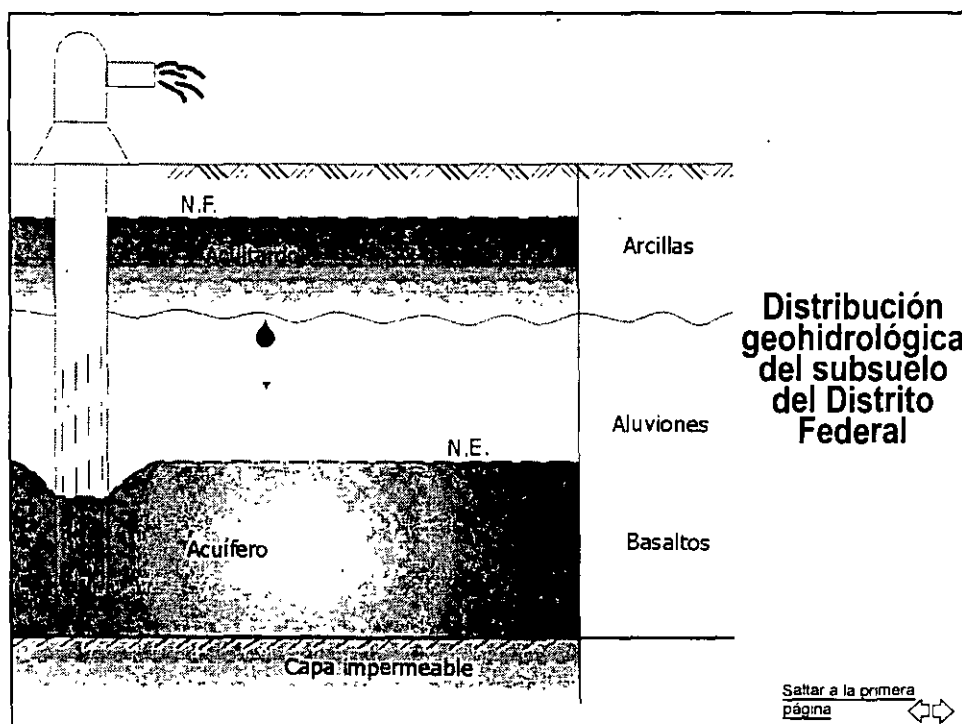
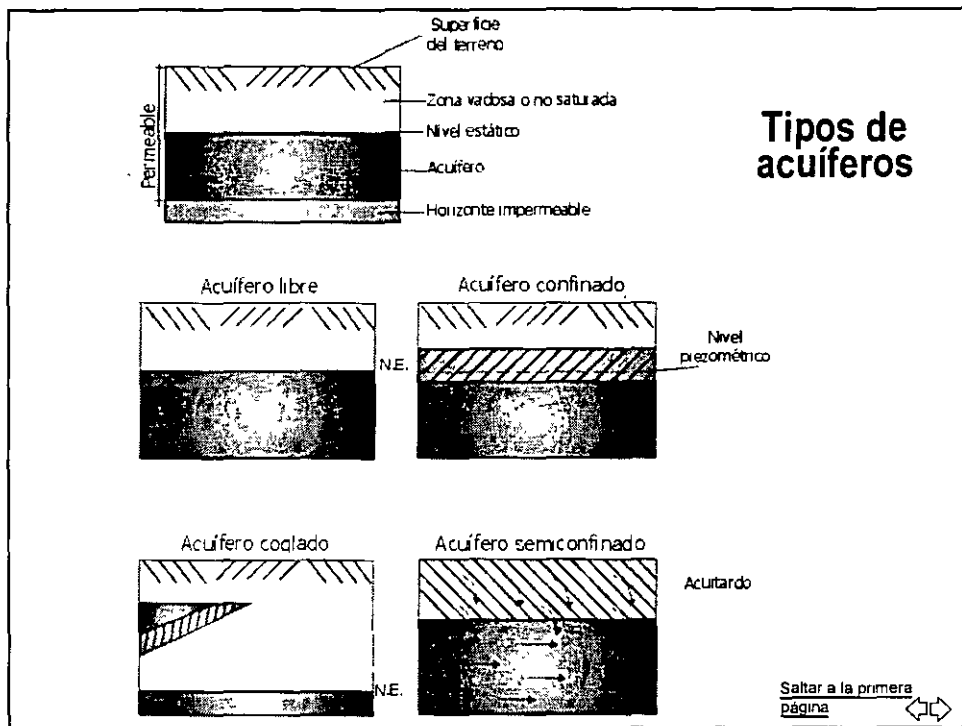
N.E.

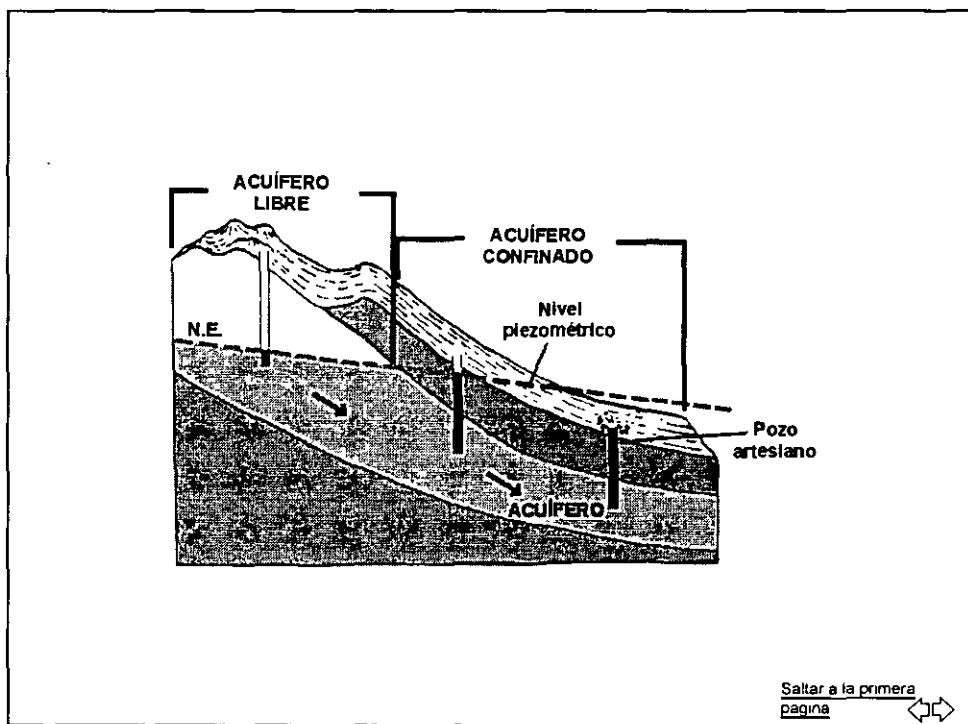
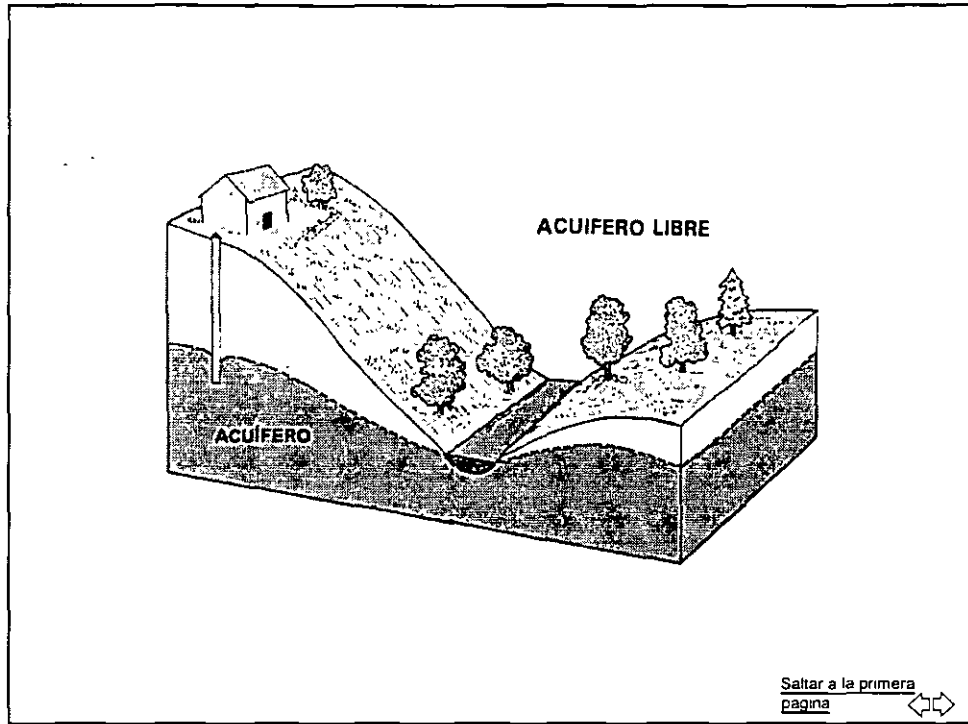
[Saltar a la primera pagina](#)

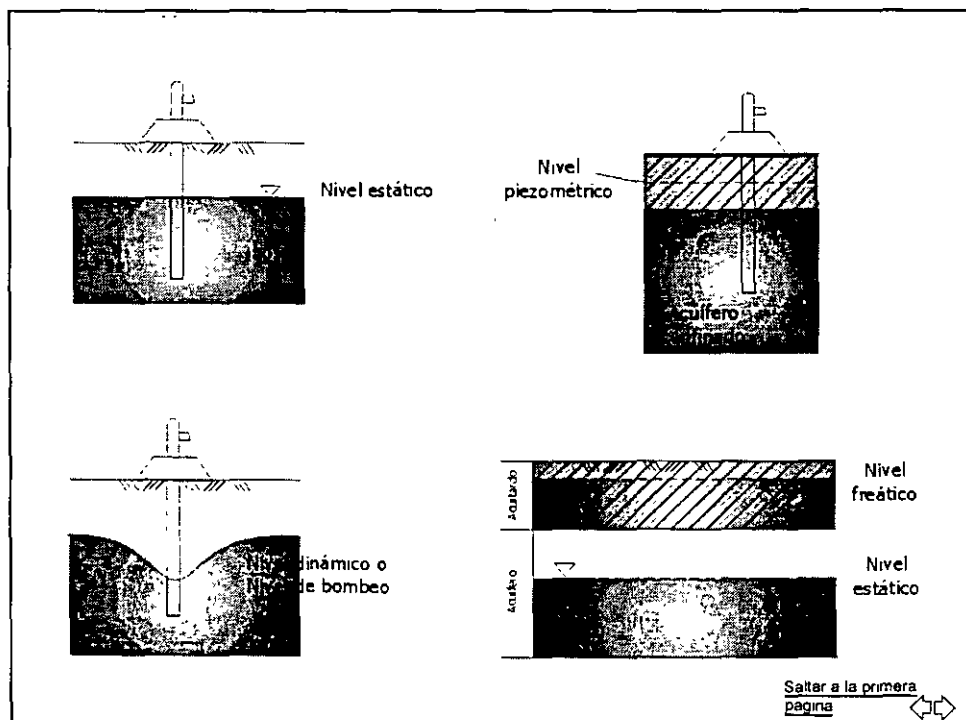
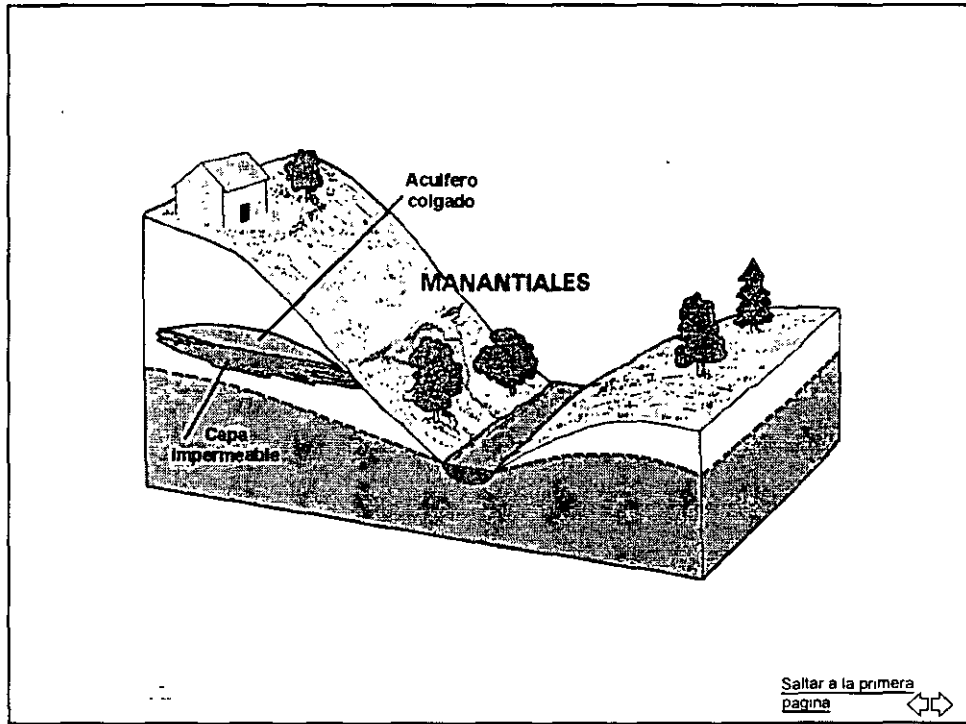
Acuitardo

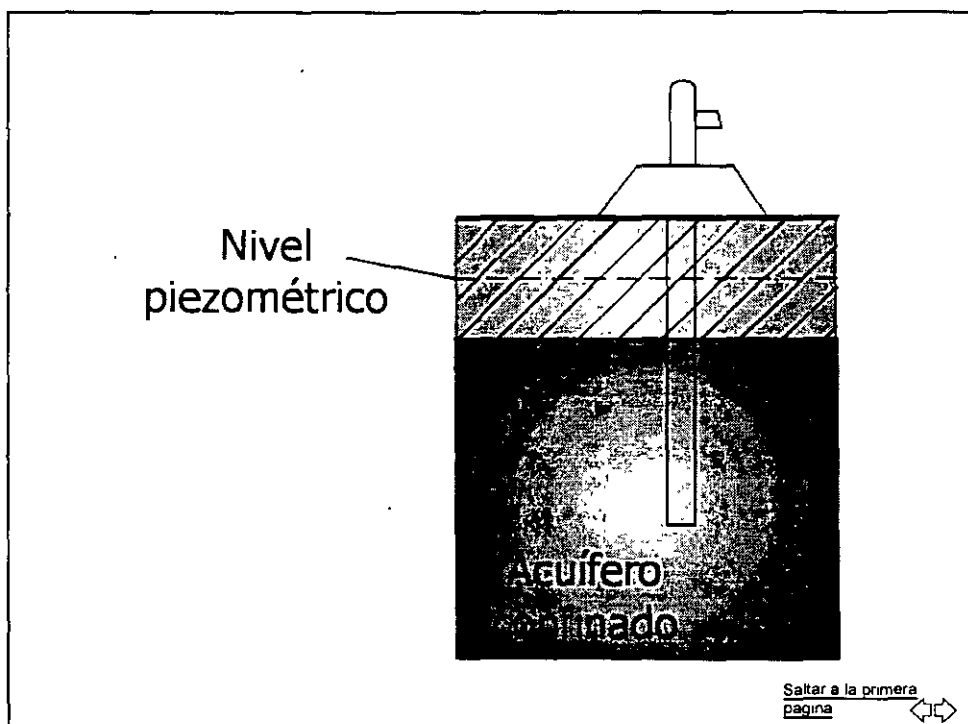
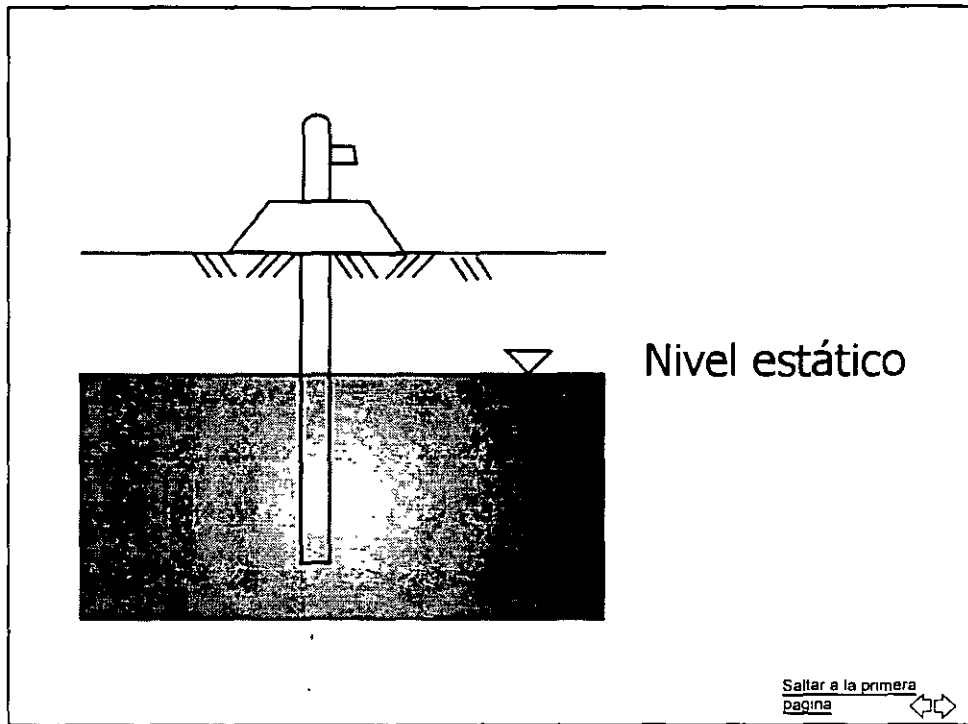


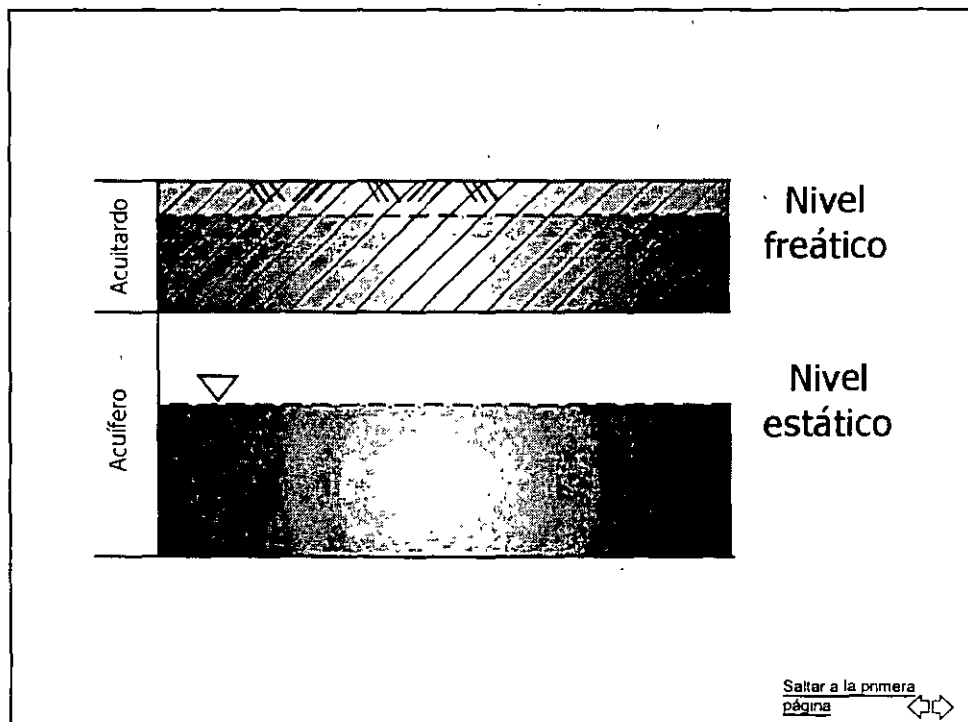
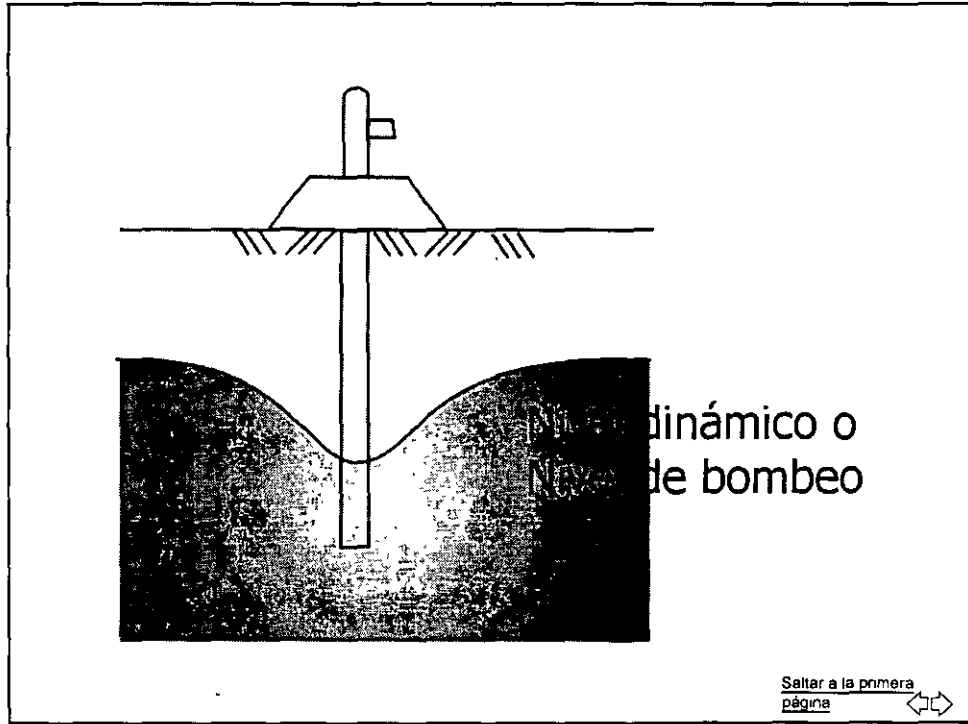
[Saltar a la primera pagina](#)

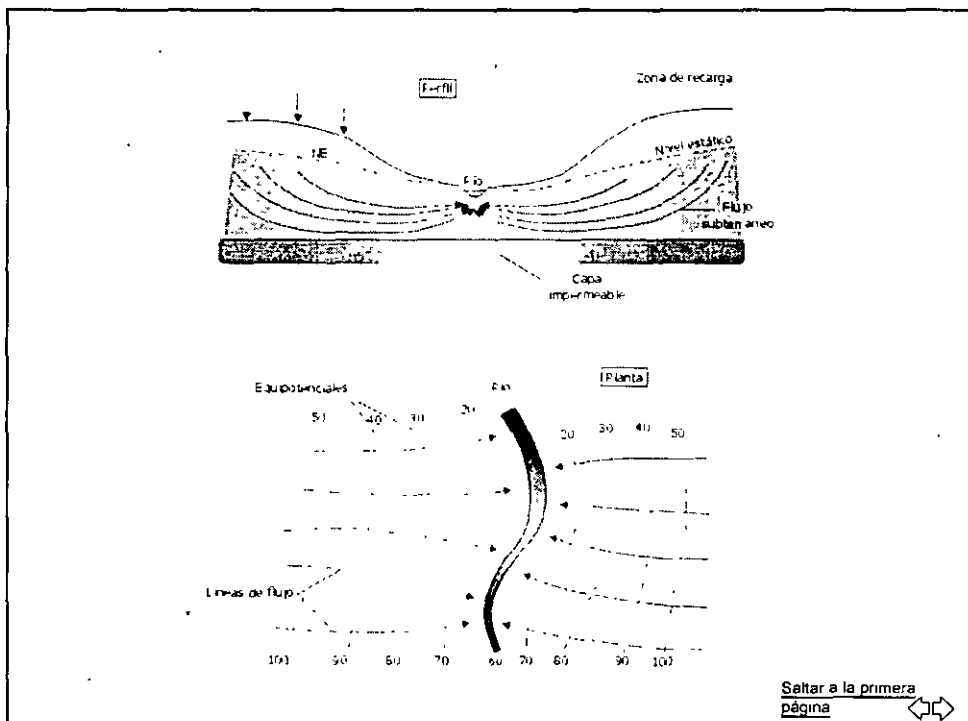
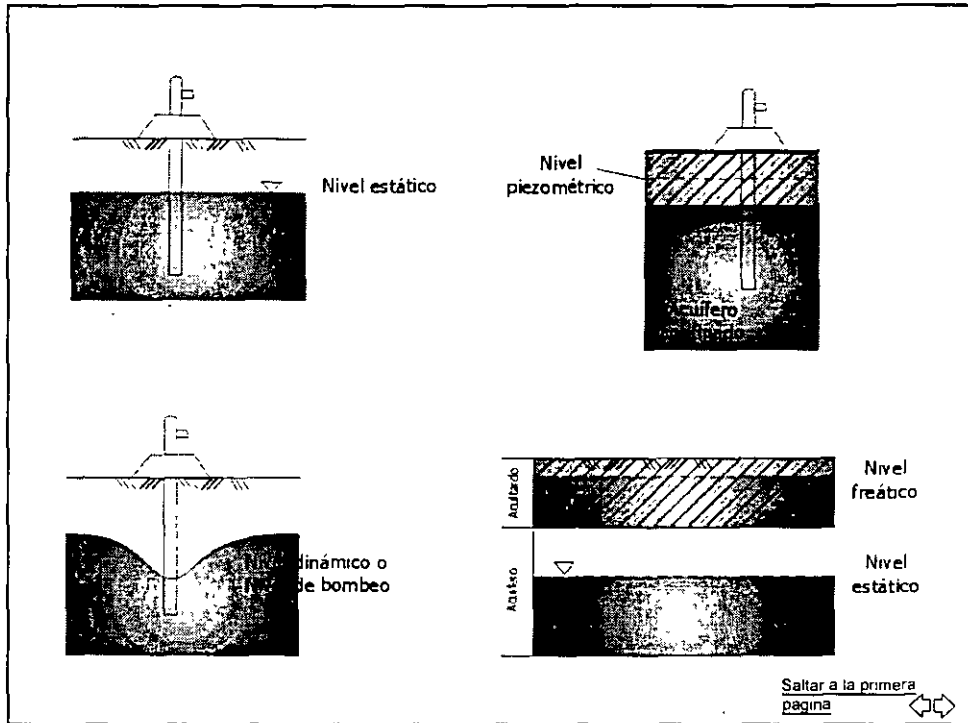


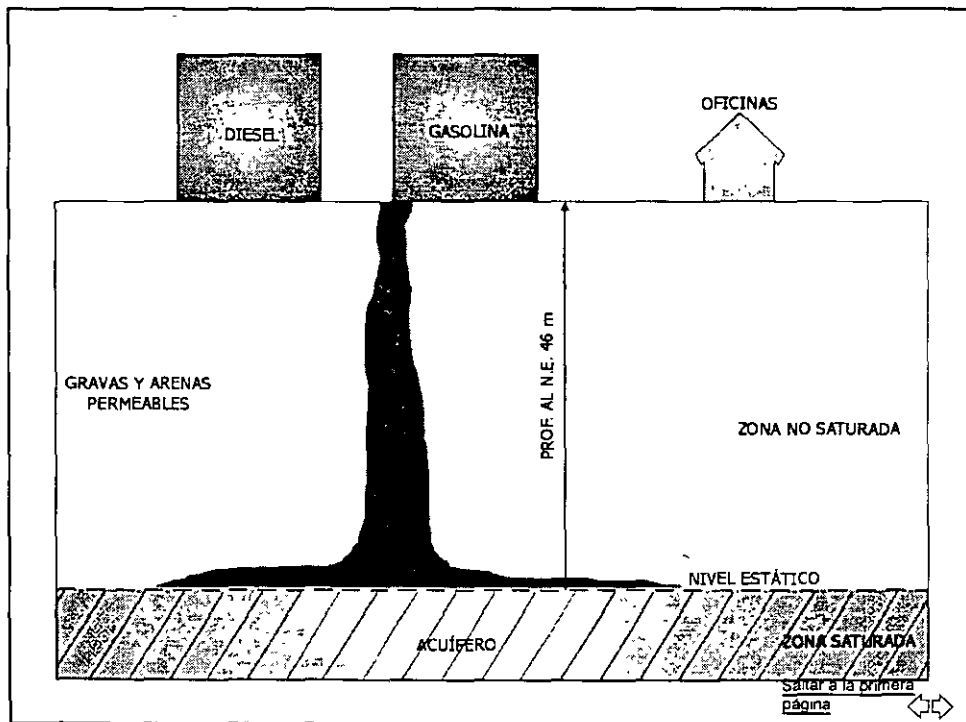
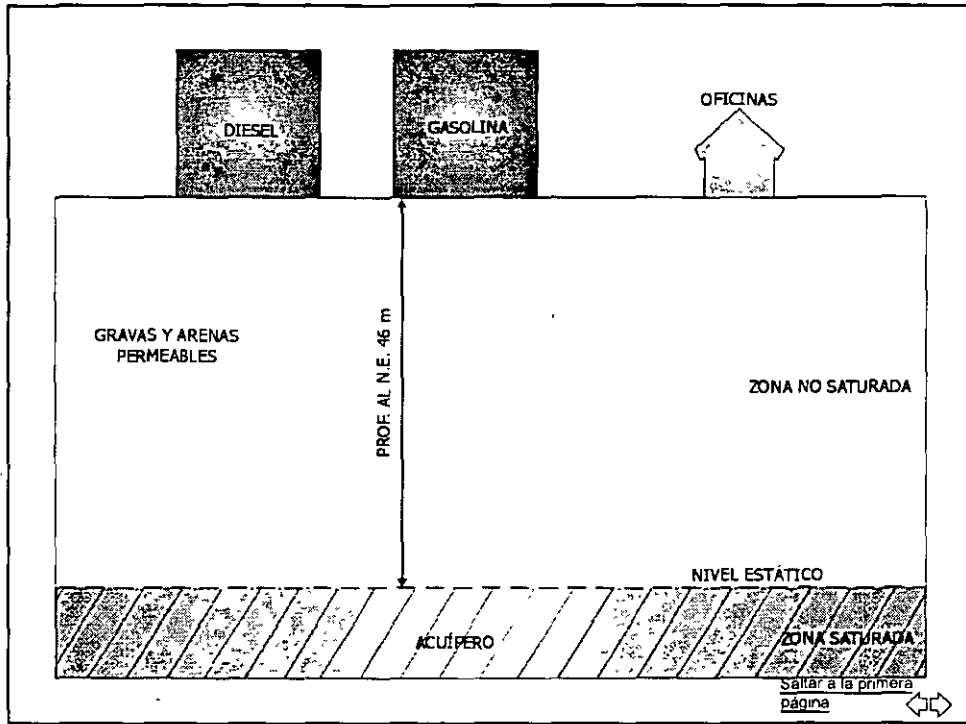


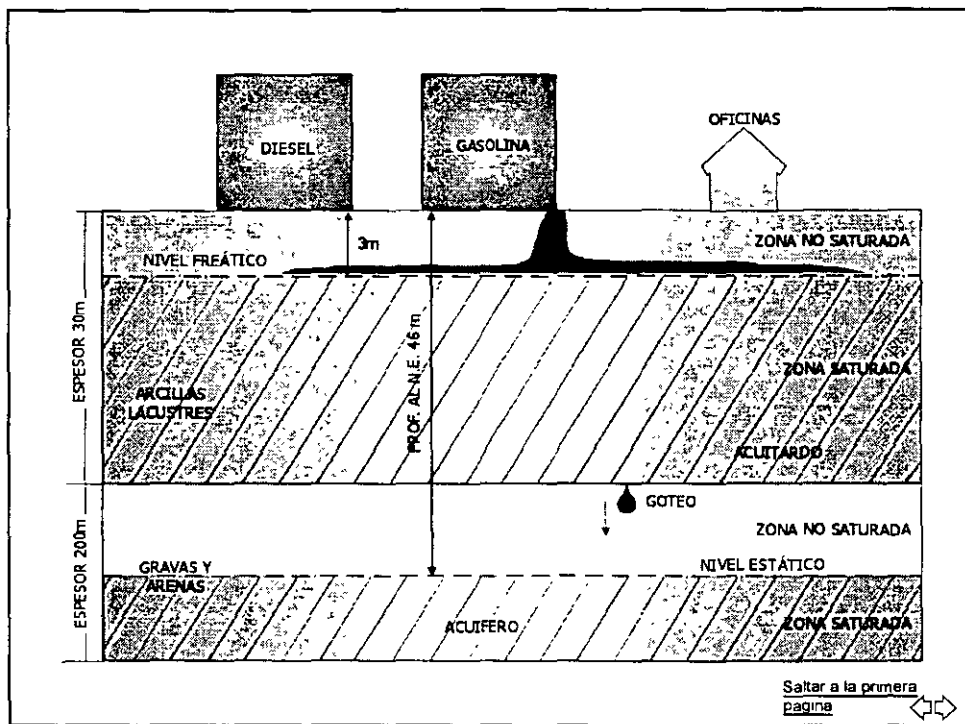
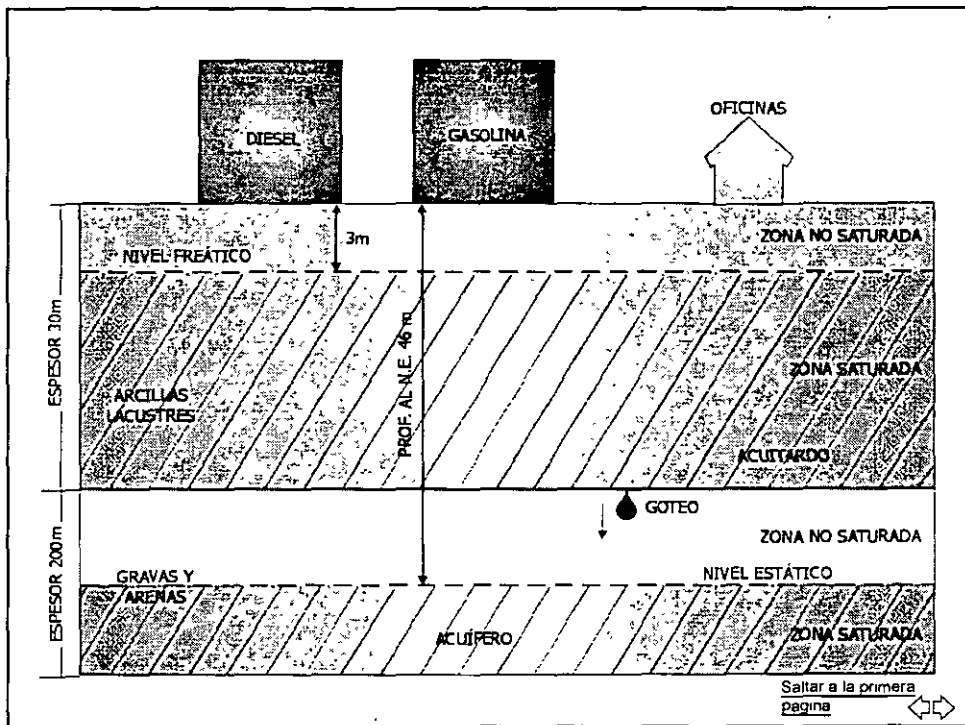


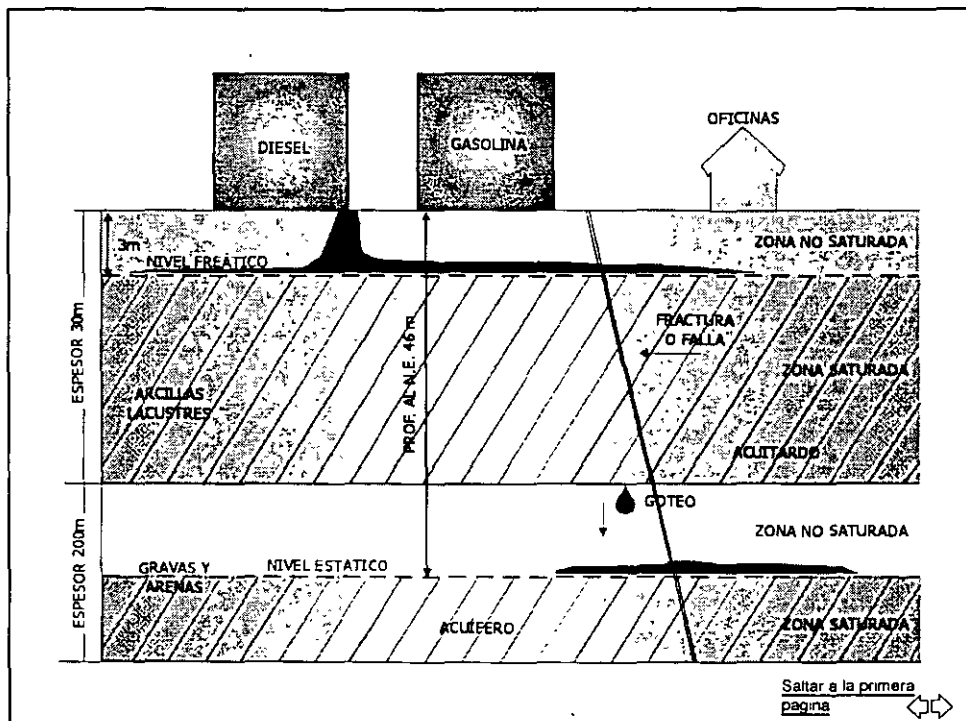
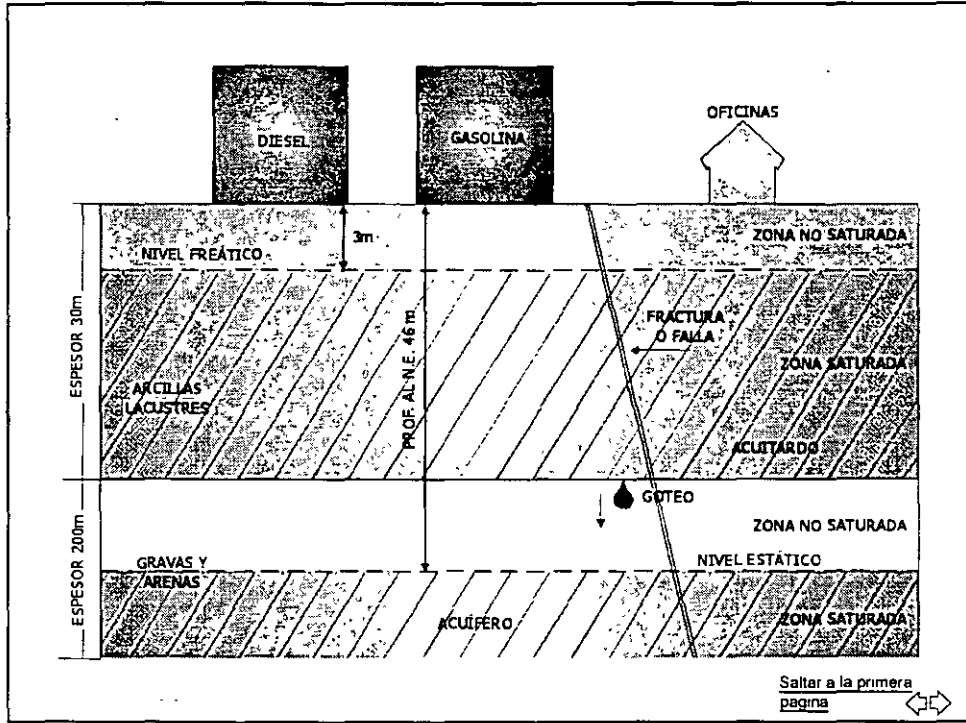


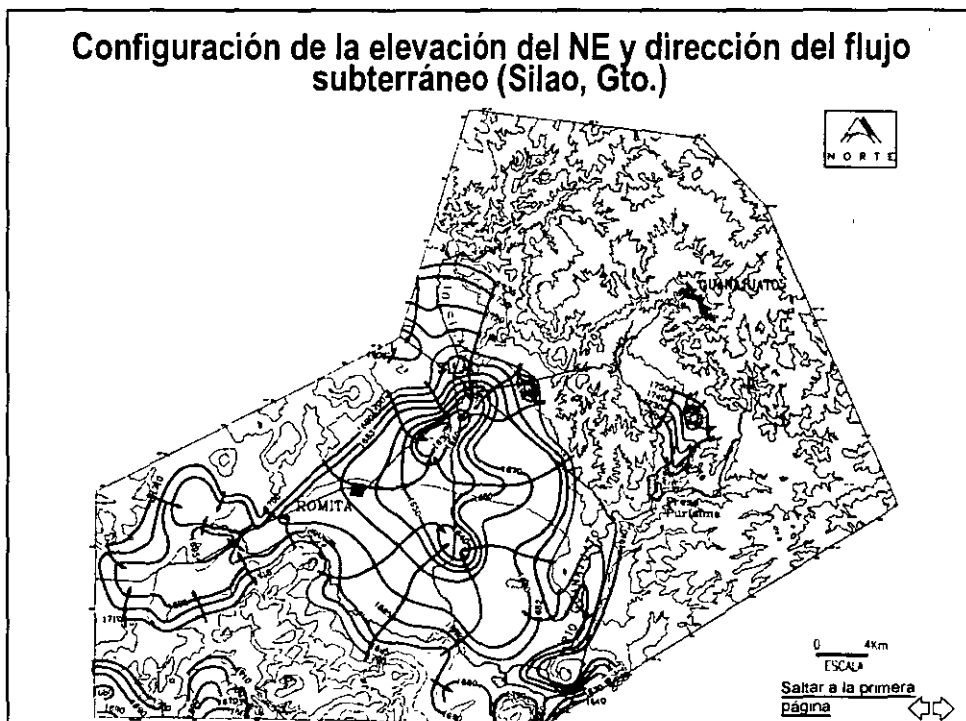
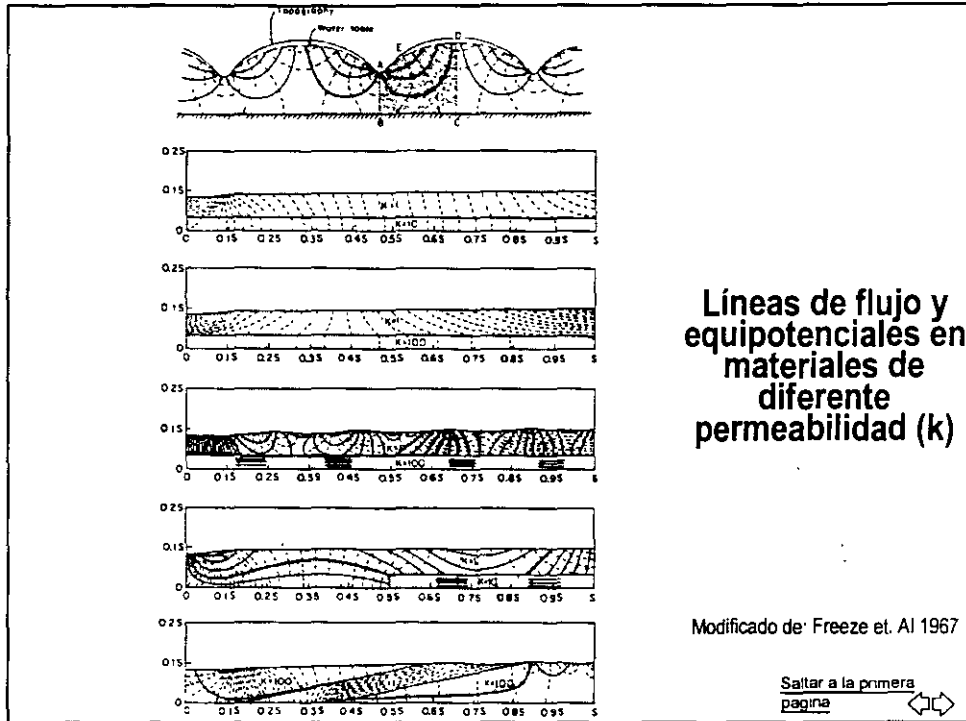












Celdas para el cálculo del flujo subterráneo

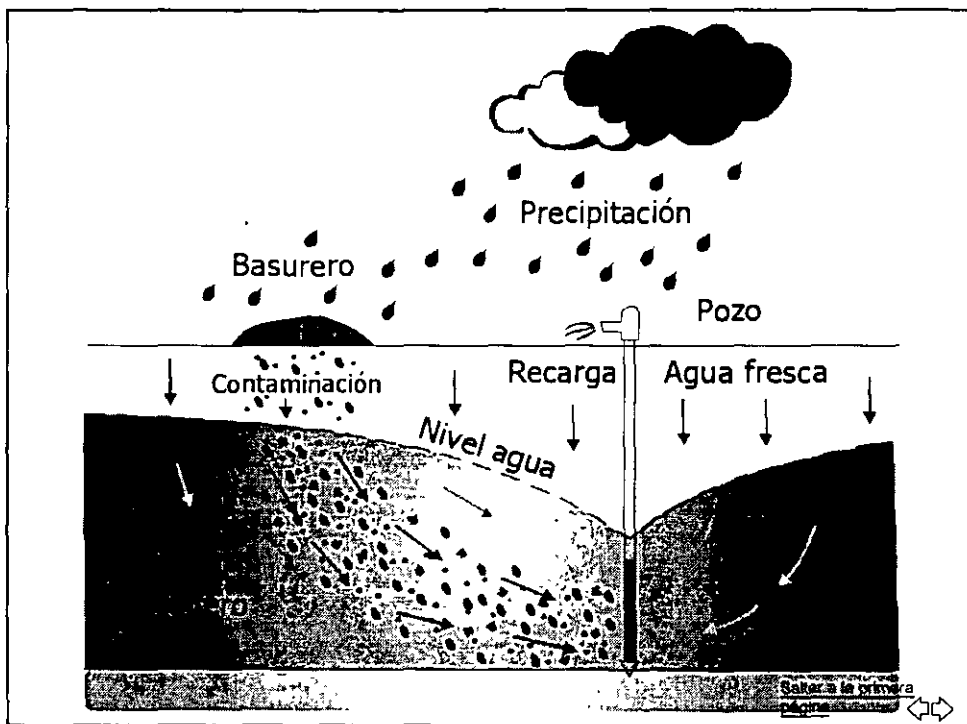
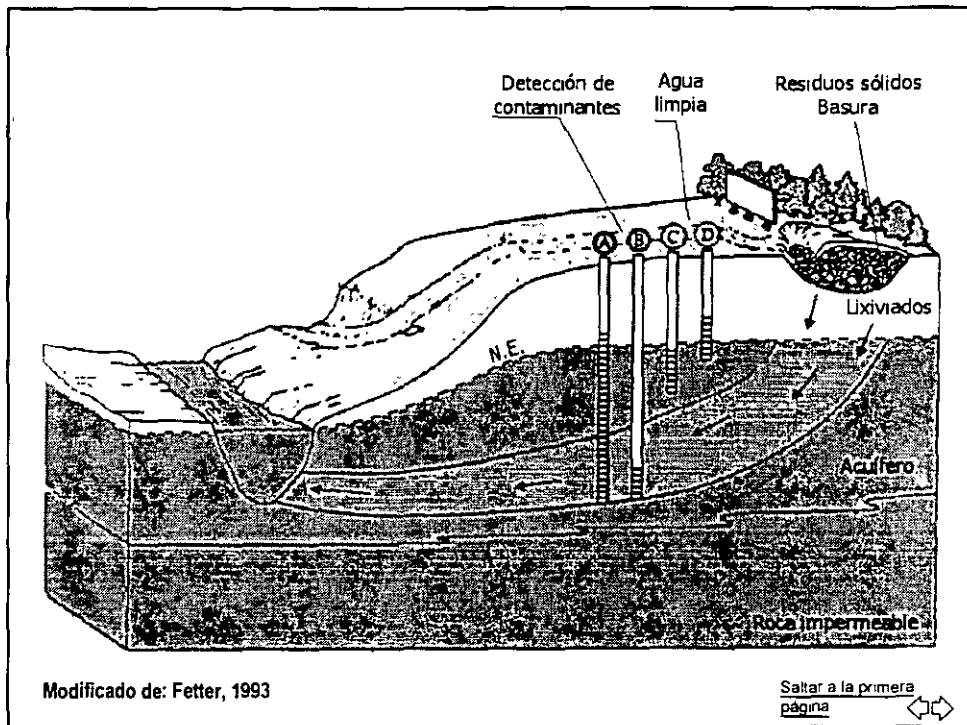


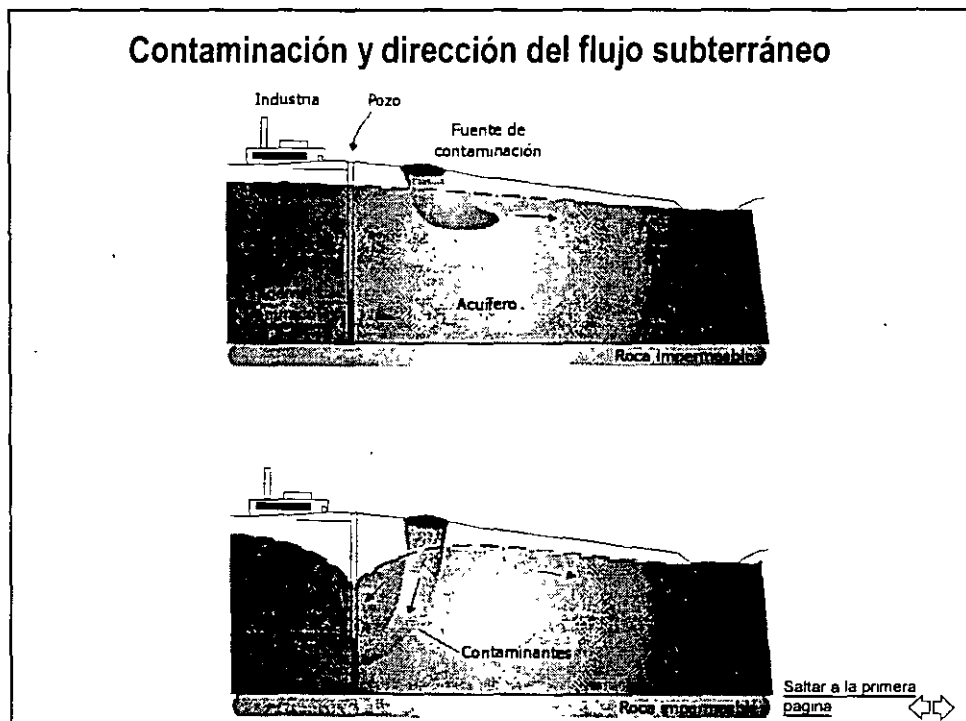
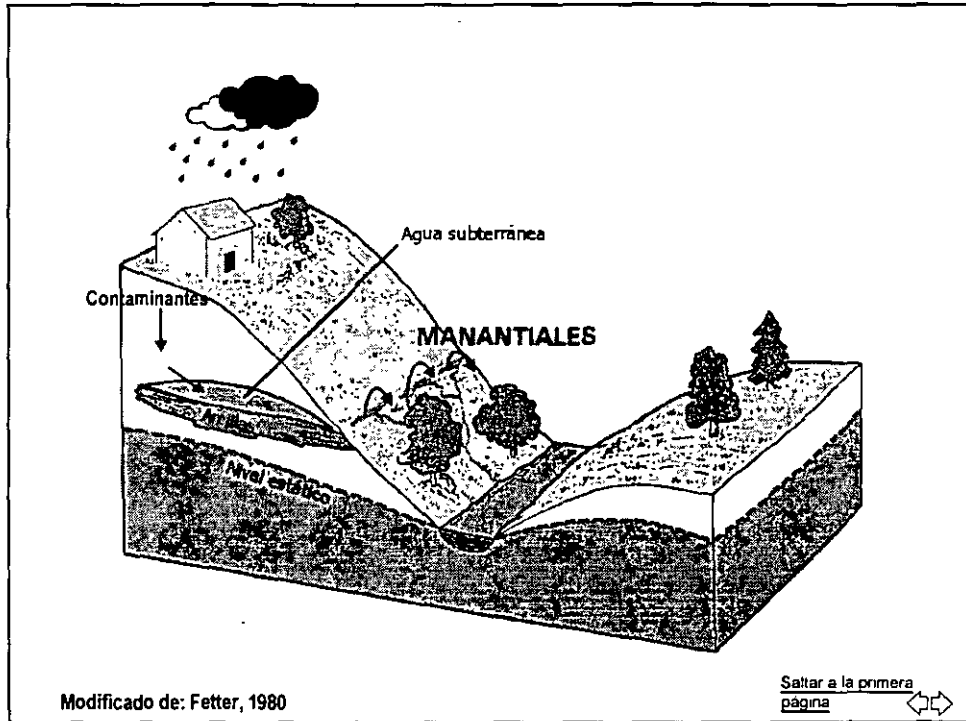
Cálculo de entradas de agua por flujo subterráneo

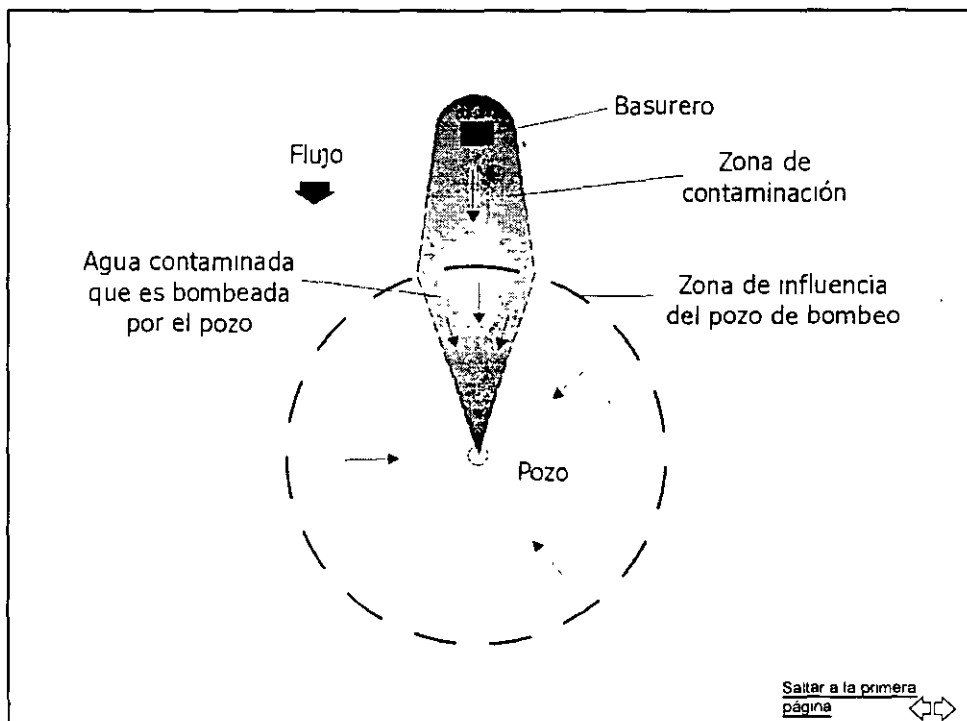
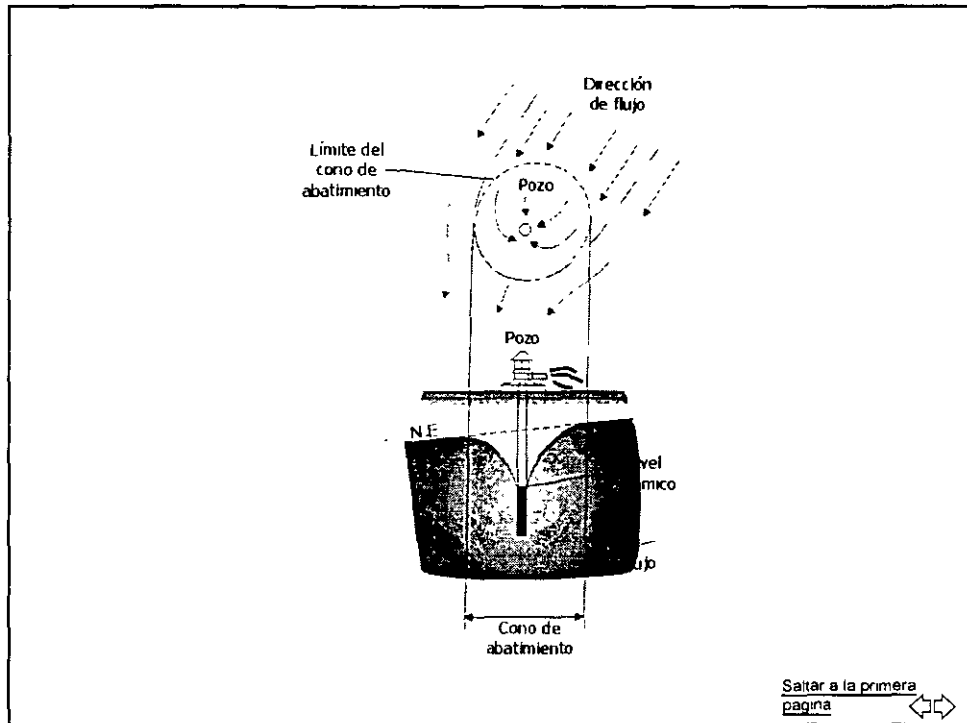
CELDA	LARGO (L) km.	ANCHO (b) km.	GRADIENTE HIDRAULICO $\times 10^{-3}$	TRANSMISI BILIDAD $m^2/seg \times 10$	CAUDAL $m^3/seg.$	VOLUMEN $\times 10^6$ $M^3/año$
A-1	1.000	6.500	5.00	0.0030	0.098	3.074
A-2	0.700	4.000	14.28	0.0015	0.086	2.701
A-3	0.250	3.100	40.00	0.0010	0.124	3.910
A-4	0.750	5.500	13.33	0.0010	0.073	2.312
A-5	0.750	8.700	13.33	0.0010	0.116	3.657
A-6	1.000	4.500	10.00	0.0020	0.090	2.838
A-7	0.900	7.200	2.22	0.0040	0.064	2.016
A-8	1.500	5.500	3.33	0.0040	0.073	2.310
A-9	0.800	8.000	6.25	0.0040	0.200	6.306
A-10	0.900	6.000	11.11	0.0030	0.200	6.305
A-11	0.700	4.300	14.28	0.0030	0.184	5.808
A-12	0.700	5.000	14.28	0.0040	0.286	9.005
A-13	0.750	6.500	13.33	0.0040	0.347	10.928
A-14	1.000	4.000	5.00	0.0030	0.060	1.892
A-15	1.100	6.300	9.09	0.0040	0.229	7.223
A-16	0.700	7.000	14.28	0.0030	0.300	9.455
A-17	0.500	5.200	20.00	0.0030	0.312	9.837
A-18	0.500	3.500	20.00	0.0030	0.210	6.621
A-19	0.600	5.800	16.66	0.0040	0.387	12.187
A-20	0.600	7.500	16.66	0.0040	0.500	15.759
A-21	0.500	3.200	20.00	0.0030	0.192	6.054

130.197

Saltar a la primera
página







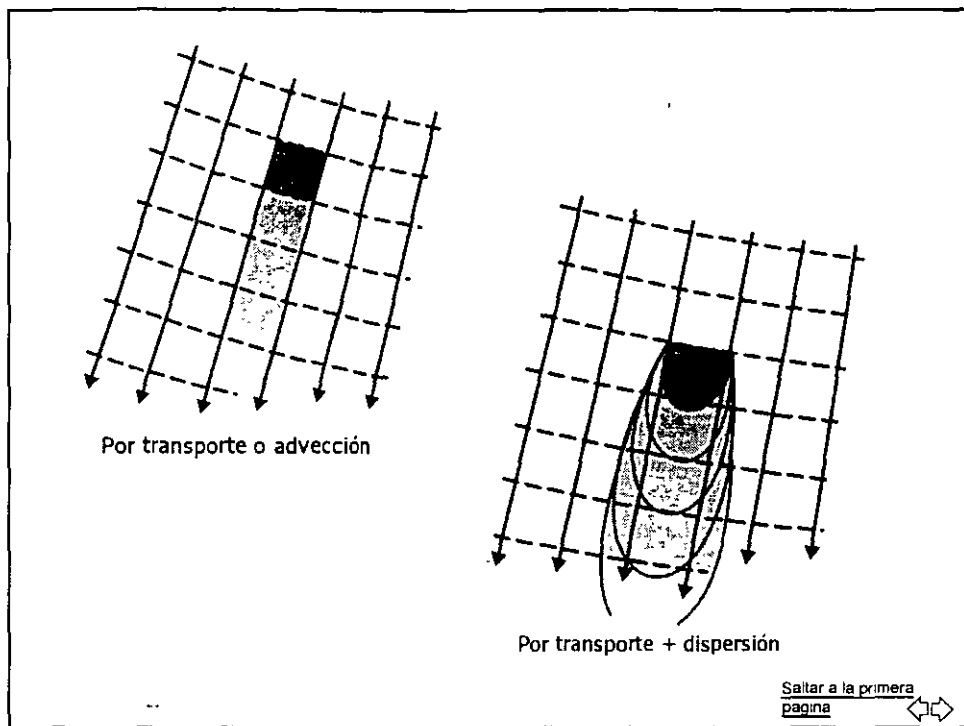


Table 2.2 Range of Values of Hydraulic Conductivity and Permeability

Rock / Unconsolidated deposits	k (darcy)	k (cm ²)	k (cm/d)	k (m/d)	k (gal/day/ft ²)
Granite	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Metamorphic rocks	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Sandstone	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Silt, loam	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Silty sand	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Silt, clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine silt	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine silt and clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel and coarse sand	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel and coarse sand and fine gravel	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel and coarse sand and fine gravel and very coarse sand	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel and coarse sand and fine gravel and very coarse sand and very coarse silt	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²
Unconsolidated marine sand and silt and clay and gravel and coarse sand and fine gravel and very coarse sand and very coarse silt and very coarse clay	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹²

Table 2.3 Conversion Factors for Permeability and Hydraulic Conductivity Units

Permeability k	Hydraulic conductivity K					
	cm/s	ft/s	in/day	m/d	ft/d	U.S. gal/day/ft ²
cm ²	1	1.08 × 10 ⁻³	1.01 × 10 ⁶	9.80 × 10 ¹	3.22 × 10 ¹	1.83 × 10 ⁶
ft ²	9.29 × 10 ²	1	9.42 × 10 ¹⁰	9.11 × 10 ¹	2.99 × 10 ⁶	1.73 × 10 ¹⁰
darcy	9.87 × 10 ⁸	1.06 × 10 ⁻¹¹	1	9.86 × 10 ⁻⁹	3.17 × 10 ⁻³	3.23 × 10 ¹
m/s	1.02 × 10 ⁻¹	1.10 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁶	1	3.28	2.12 × 10 ⁶
ft/s	3.11 × 10 ⁻¹	3.35 × 10 ⁻⁵	3.15 × 10 ⁶	1.05 × 10 ¹	1	6.46 × 10 ⁶
U.S. gal/day/ft ²	5.42 × 10 ⁻¹⁰	5.83 × 10 ⁻¹¹	5.49 × 10 ⁻⁷	4.72 × 10 ⁻⁷	1.55 × 10 ⁻⁴	1

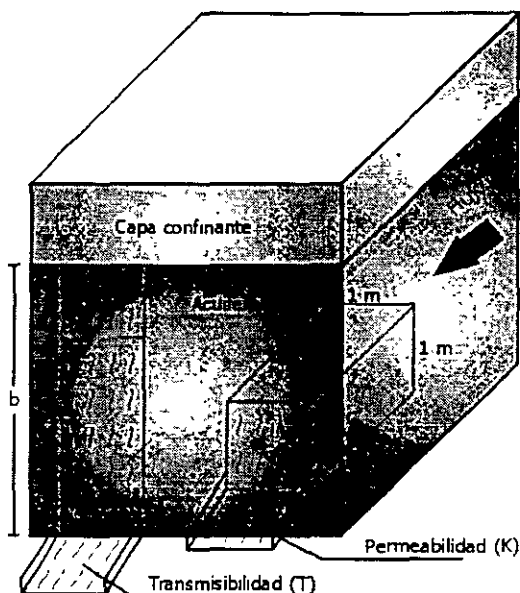
De: Freeze y Cherry, 1979

*To obtain k in ft² multiply k in cm² by 1.08 × 10⁻²

Saltar a la primera página

Transmisibilidad y Permeabilidad

b = Espesor del acuífero
 S = Coeficiente de almacenamiento
 S_s = Coeficiente específico = S/b



[Saltar a la primera página](#) ⇐ ⇨

Porosidad (n) $n = V_h/V_t$

Porosidad efectiva (S_y) = Rendimiento específico

$$S_y = V_d/V_t$$

V_d = Volumen drenado

V_t = Volumen total

Coeficiente de almacenamiento

Acuífero libre entre 2 y 30%

Acuífero confinado entre 0.001 y 0.00001

(K) Permeabilidad = Conductividad hidráulica

(T) Transmisibilidad

Flujo sobre una franja de Longitud b

b = espesor del acuífero

S = Coeficiente de almacenamiento

S_s = Coeficiente específico = S/b


[Saltar a la primera página](#) ⇐ ⇨

Valores de vulnerabilidad de acuerdo a la profundidad al nivel estático

Rango en metros	Valor
0-1.5	10
1.5-4.5	9
4.5-9.0	7
9.0-15.2	5
15.2-23.0	3
23.0-30.0	2
30.0-0+	1
Peso específico: 5	

Recarga neta

Rango en mm	Valor
0-50	1
50-100	3
100-175	6
175-250	8
250-+	9
Peso específico: 4	


Saltar a la primera
pagina 

Tipo de roca

Tipo	Rango	Valor Típico
Lutita	1-3	2
Rocas ígneas y metamórficas	2-5	3
Rocas ígneas y metamórficas intemperizadas	3-5	4
Secuencias de capas de arenisca, caliza y lutita	4-6	5
Lutita	5-9	6
Arenisca	4-9	6
Caliza	4-9	6
Arena y grava	4-9	8
Basalto	2-10	9
Caliza cástica	9-10	10
Peso específico: 3		

Tipo de suelo

Tipo	Valor
Capa delgada o ausente	10
Grava	10
Arena	9
Carbón	8
Agregado de arcillas	7
Mezcla Arenosa	6
Mezcla	5
Mezcla limosa	4
Mezcla arcillosa	3
Abono	2
Arcilla	1
Peso específico: 2	

Saltar a la primera
pagina 

Pendiente del terreno (ángulo de inclinación en %)	
Rango	Valor
0-2	10
2-6	9
6-12	5
12-18	3
18+	1
Peso específico: 1	

Zona vadosa		
Tipo	Rango	Valor típico
Capa confinante	1	1
Limo o arcilla	2-6	3
Lutita	2-5	3
Caliza	2-7	6
Arenisca		
Horizontes de caliza, arenisca y lutita	4-8	6
Arena y grava con alto contenido de limo y arcilla	4-8	6
Rocas ígneas y metamórficas	4-8	4
Arena y grava	6-9	8
Basalto	2-10	9
Caliza carstica	8-10	9
Peso específico: 5		Saltar a la primera página


Permeabilidad en varios tipos de roca Conductividad hidráulica (m/s)	
Rango	Valor
$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$	1
$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$	2
$1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4}$	4
$3 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$	6
$5 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$	8
$9 \times 10^{-4} +$	10
Peso específico: 3	

Ejemplo de cálculo de vulnerabilidad		
Factor	Sierra de basaltos	Valle de material granular Cubierto por arcillas
Nivel estático	5	5
Recarga neta	36	4
Tipo de roca	27	6
Tipo de suelo	20	2
Pendiente del terreno	1	10
Zona vadosa	45	5
Permeabilidad	30	3
Suma	164	35
Clasificación	altamente vulnerable	reducida vulnerabilidad

Saltar a la primera página

Geohidrología

■ Por: Ing. Juan Manuel Lesser

[Saltar a la primera
pagina](#) 

GEOLOGÍA DEL AGUA SUBTERRÁNEA

POR: ING. JUAN MANUEL LESSER ILLADES

1.- ROCAS Y ACUÍFEROS

La corteza terrestre se encuentra formada por diferentes rocas y materiales que varían en su capacidad geohidrológica. Mientras que algunas tienen porosidad y permeabilidad, permitiendo el paso del agua, otras se presentan compactadas e impermeables.

Para su explicación, se tomo como ejemplo a la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Se agruparon los diferentes tipos de rocas y/o materiales en relación a su composición y a sus características geohidrológicas en: (1) rocas fracturadas y piroclásticos; (2) materiales granulares; (3) rocas impermeables; (4) materiales impermeables y; (5) materiales semipermeables. A continuación se describen estas unidades.

Rocas fracturadas y piroclásticos.- Un ejemplo de *roca fracturada* corresponde a los *basaltos*. Estos, son el producto de erupciones volcánicas a partir de centros eruptivos, de donde son eyectadas corrientes de lavas de composición basáltica, muchas de las cuales forman los flancos de los volcanes. Algunas de dichas coladas de lava se extiende hacia los valles en donde se encuentran formando acuíferos.

Las coladas de basalto al enfriarse, se enjutan provocando el fracturamiento de la roca, lo que ocasiona que permitan fácilmente la infiltración, circulación y almacenamiento de agua.

Los *piroclásticos* son fragmentos de material expulsados por un volcán durante las erupciones explosivas. Cuando los fragmentos presentan tamaño fino se les denominan cenizas, que al compactarse forman las *tobas*. Fragmentos de mayor tamaño y que son importantes geohidrológicamente son los denominados *tezontles*. Estos, corresponden a la misma roca basáltica que, en el momento de ser eyectada, incluye abundantes gases, lo cual hace que presente una textura de apariencia de esponja. Es común que durante las erupciones volcánicas los fragmentos de la lava sean lanzados al aire, acumulándose sobre los flancos de los conos volcánicos. Los *tezontles* asociados con las lavas

fracturadas, presentan una alta permeabilidad y permiten la fácil infiltración y circulación del agua en el subsuelo.

Materiales granulares.- Como su nombre lo indica, los *materiales granulares* corresponden a fragmentos de rocas que semejan granos, los cuales se clasifican de acuerdo a su tamaño. Se originan por la erosión y transporte de rocas que forman elevaciones topográficas. El principal agente erosivo lo constituyen las corrientes superficiales, las cuales mueven o transportan los fragmentos de roca de las partes altas de las sierras hacia las porciones bajas, donde son acumulados o depositados. Durante su trayecto, los fragmentos son redondeados obteniendo la apariencia de granos. El tamaño de estos puede variar desde fracciones de milímetro hasta varios centímetros. Los materiales granulares más finos (con diámetros menores de $1/256$ y $1/16$ mm) se conocen con el nombre de *arcillas* y *limos* respectivamente. Los materiales granulares de mayor tamaño (entre $1/16$ y 2 milímetros) se denominan *arenas*, tamaños mayores de 2 milímetros corresponden a *gravas* y *cantos rodados*. Al encontrarse sueltos estos granos se denominan "materiales". Cuando se encuentran consolidados por cementación u otro proceso reciben el nombre de "roca". Los materiales granulares finos (arcillas y limos) presentan baja permeabilidad y se clasifican como impermeables al flujo subterráneo. Por lo que respecta a las arenas y gravas, éstas presentan permeabilidades altas y constituyen buenos acuíferos. Generalmente las arenas y las gravas incluyen un cierto porcentaje de arcilla; su permeabilidad esta en relación a la mezcla resultante.

Rocas impermeables.- Son rocas que impiden el paso de agua a través de ellas. Cuando las rocas se presentan densas y sin fracturamiento, impiden el flujo de agua a través de ellas lo cual hace que se comporten como *impermeables*.

Materiales impermeables.- Conforme se mencionó en párrafos anteriores se hizo la distinción entre "roca" (cuerpo de material compacto) y "materiales", siendo estos últimos los constituidos por fragmentos no consolidados. Cuando estos materiales son de tipo arcilloso, como es el caso de sedimentos lacustres arcillosos de lagos, entonces presentan una baja permeabilidad y pueden clasificarse como impermeables. En ciertas zonas, su permeabilidad puede llegar a permitir el paso de reducida cantidad de agua y se clasifican como materiales semipermeables (ver párrafo siguiente). Las arcillas están constituidas por fragmentos de tamaños menores de $1/256$ mm. El agua que puede saturar a estos materiales, en su mayor parte es retenida por atracción molecular hacia cada uno de los granos de arcilla, como se ilustra en la figura No. 2.1 y solamente un porcentaje

muy reducido de agua circula a través de los espacios sobrantes. En general, las arcillas se consideran como material impermeable, especialmente para propósitos prácticos, ya que los pozos perforados en estos materiales rinden caudales de agua muy reducidos, generalmente menores de 1 lps lo que hace que se clasifiquen como negativos.

Materiales semipermeables.- Cuando los materiales granulares consisten en una mezcla de arcillas y arenas, los espacios libres entre granos permiten la circulación de cierta (aunque reducida) cantidad de agua, ocasionando que la permeabilidad del material sea mayor que en las arcillas pero menor que en las arenas.

Acuífero.- Se denomina *acuífero* a un cuerpo de roca que se encuentra saturado y presenta una permeabilidad tal que permite la circulación de agua en cantidades económicamente significativas y que puede ser explotada a través de pozos. Existen diferentes acuíferos entre los cuales destacan los siguientes: *Acuífero libre*; es aquel en el que la superficie del nivel estático se encuentra a la presión atmosférica. *Acuífero confinado*; es aquel que se encuentra sujeto a una presión, generalmente ocasionada por el encajonamiento del agua entre dos cuerpos impermeables. *Acuífero colgado*, es aquel que circula sobre una capa impermeable localizada arriba del nivel estático de un acuífero regional. *Acuífero semiconfinado*; es aquel que se encuentra cubierto por un material semipermeable (figura 2.2).

Acuitardo.- Es una capa que retiene pero no evita el flujo del agua hacia un acuífero adyacente. El acuitardo no permite un paso rápido del flujo del agua pero puede servir como una zona de alta capacidad de almacenamiento. También se define como un material que acepta la entrada de agua pero que la cede lentamente.

2.- FUNCIONAMIENTO DE LOS ACUÍFEROS

Ciclo hidrológico

En la corteza terrestre el agua en su gran mayoría se encuentra formando parte del ciclo hidrológico.

El agua de lluvia que se precipita sobre los continentes tiene tres caminos a seguir: Evaporarse para formar las nubes; escurrir por la superficie del suelo formando arroyos y ríos que finalmente vierten sus aguas al mar e, infiltrarse en el subsuelo para formar

acuíferos. Esta agua infiltrada posteriormente es drenada por corrientes superficiales o aflora en forma de manantiales, para evaporarse o seguir su camino al mar donde también parte de ésta se evapora y continua en su ciclo natural conforme se ilustra en la figura No. 2.3. Las aguas que no se encuentran en movimiento dentro del ciclo hidrológico se caracterizan por incrementar su contenido salino y se conocen como aguas fósiles; la proporción de agua fósil respecto a agua dentro del ciclo hidrológico es sumamente baja.

El agua subterránea que forma los acuíferos proviene principalmente de la lluvia, donde parte de esta al precipitarse sobre las formaciones geológicas, se infiltra y corre a través de ellas. El agua infiltrada, en ocasiones pasa por zonas cercanas a cámaras magmáticas donde incrementa su temperatura o puede permanecer atrapada entre sedimentos en forma de agua fósil.

Distribución del agua en el subsuelo

La distribución del agua en el subsuelo se ilustra en la figura 2.4, donde se muestra el límite de la zona saturada que se denomina nivel estático. La porción que se encuentra bajo el nivel estático en la roca saturada se denomina acuífero. La zona no saturada que corresponde a la porción entre la superficie del terreno y el nivel estático recibe también el nombre de zona vadosa. Cuando los acuíferos corresponden a materiales granulares, en los pozos se produce un efecto de capilaridad que permite la ascensión del agua, dando origen a una zona denominada de aguas capilares.

Zonas de recarga

Son las principales áreas donde se infiltra el agua de lluvia. Generalmente corresponden a porciones permeables ubicadas topográficamente altas, permiten la infiltración y circulación de agua hacia los acuíferos. Estas áreas son las principales zonas de recarga.

Zonas de descarga

La salida o descarga natural del agua de los acuíferos, se realiza en forma natural a través de manantiales o del drenado por medio de ríos. Actualmente, la salida del agua de la mayor parte de los acuíferos, se realiza mediante la extracción por el bombeo de pozos.

Niveles estático, dinámico y freático

En un acuífero libre, se define como *nivel estático* a la porción superficial del acuífero (figura 2.6). En contraste, se define como *nivel dinámico* al que se refleja en un pozo al encontrarse operando, razón por la que también se le denomina *nivel de bombeo*.

Nivel piezométrico generalmente se utiliza para los acuíferos confinados donde el nivel corresponde a la presión a que está sujeta el agua del acuífero.

Recibe el nombre de *nivel freático* el nivel que presentan los acuíferos someros, cuya agua en ocasiones se denomina también como aguas freáticas.

3.- PROPIEDADES DE LOS ACUÍFEROS

Permeabilidad (K)

Dentro de los conceptos fundamentales de las características de las rocas que forman acuíferos, se encuentra el concepto de *permeabilidad*, el cual es la propiedad de un medio poroso o fracturado para permitir el paso de un fluido. Se define como el flujo de agua por unidad de tiempo que cruza una sección unitaria bajo un gradiente también unitario. Se expresa en metros por segundo. Si el fluido es agua, a la permeabilidad se le conoce también como *conductividad hidráulica*.

En la tabla No. 2.1 se muestran valores de permeabilidad para diferentes materiales, las arcillas tienen una permeabilidad del orden entre 10^{-7} y 10^{-9} m/seg; los materiales granulares 1×10^{-5} m/seg y; los basaltos 5×10^{-2} m/seg.

Porosidad $n = V_h/V_t$
 $V_h =$ Volumen de huecos
 $V_t =$ Volumen total

Porosidad efectiva (S_y) = rendimiento

$S_y = V_d/V_t$
 V_d Volumen drenado
 V_t Volumen total

Coefficiente de almacenamiento

$S =$ Coeficiente de almacenamiento
 $S_s =$ Coeficiente específico = $\frac{S_s}{b}$
 $b =$ Espesor del acuífero

· Acuífero libre 2 – 30%
· Acuífero confinado 0.001 – 0.00001

(K) Permeabilidad = Conductividad hidráulica
Flujo en una sección unitaria

(T) Transmisibilidad
= Flujo sobre una franja de longitud = b
 $b =$ Espesor del acuífero

Transmisibilidad (T)

La *transmisibilidad* es otra forma de expresar la facilidad con que puede circular el agua en un acuífero. Se define como la cantidad de agua que puede fluir a través de una sección unitaria bajo un gradiente unitario y un tiempo instantáneo. En la figura No. 2.5 se muestra la diferencia entre la transmisibilidad y la permeabilidad, siendo la transmisibilidad la descarga que ocurre a través de un segmento unitario respecto a la anchura pero una altura (b) que equivale al espesor del acuífero, mientras que la permeabilidad corresponde a una descarga que ocurre a través de una sección unitaria y, para ambos casos, bajo un gradiente hidráulico unitario.

Coeficiente de almacenamiento (S)

Es el volumen de agua que puede contener o almacenar una roca permeable dentro de los huecos que presenta.

Rendimiento específico (Sy)

Es el volumen drenado entre el volumen total (material + agua) en acuíferos libres el coeficiente de almacenamiento varía por lo general del 2 al 30% (0.02 a 0.30) mientras que en acuíferos confinados va de 0.001 a 0.00001.

4. ACUITARDOS

Funcionamiento

En contraste con el funcionamiento de los acuíferos mostrados en la figura 2.2. en el presente inciso se mencionan las características de los acuitardos:

Un *acuitardo* corresponde a una roca o material de baja permeabilidad que retarda pero no previene el flujo del agua de o hacia el acuífero adyacente. Las arcillas lacustres en muchos casos constituyen acuitardos.

Recarga y descarga de los acuitardos

La recarga de los acuitardos se genera por la infiltración de las aguas de lluvia o bien de las aguas que circulan a través de arroyos y canales, en forma similar a la recarga de los acuíferos pero con la diferencia de que la recarga de un acuitardo es muy lenta.

Su descarga se lleva a cabo también en forma muy lenta, generalmente como “lloraderos” que llegan a formar manantiales incipientes.

Permeabilidad de los acuitardos

La permeabilidad de los acuitardos y en especial de las arcillas que se encuentra cubriendo la parte plana del Valle de México, presentan valores de entre 10^{-7} y 10^{-9} m/seg.

Nivel freático

El nivel de saturación en las arcillas que forman el acuitardo de la Ciudad de México se encuentra muy cerca de la superficie, por lo general a profundidades del orden de 3 metros. A este nivel somero se le denomina nivel *freático*.

Asentamientos del terreno

Las arcillas que se encuentran cubriendo la parte plana del Valle de México corresponden a sedimentos de los antiguos lagos. Tienen un espesor que fluctúa entre 40 y 60 metros en la mayor parte del valle, el cual se acuña hacia las elevaciones topográficas. En las partes centrales de las zonas de Texcoco y Tlahuac-Chalco, las arcillas se encuentran intercaladas y/o mezcladas con horizontes de arenas, y llegan a presentar espesores de más de 100 metros. Las arcillas están saturadas y presentan un nivel freático a entre 2.5 y 3.5 metros de profundidad. Bajo ellas, se encuentra un acuífero que actualmente, funciona como libre, teniendo el nivel estático a cierta profundidad bajo el acuitardo, lo que provoca que éste último presente un “goteo” o drenado vertical hacia el acuífero. La pérdida de agua del acuitardo ocasiona una pérdida de su volumen, que se traduce en el asentamiento del terreno que es típico en la Ciudad de México.

Las arcillas tienen una compresibilidad que va de 0.11 a 6 centímetros cuadrados por kilogramo, una relación de vacíos que varía de 2 a 15 y; una permeabilidad entre 1×10^{-9} m/seg.

5.- CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS NATURALES

El agua de lluvia que se infiltra al subsuelo circula a través de las rocas disolviendo las sales y minerales que las forman, produciendo cambios en su composición química. Por lo tanto, la composición química del agua subterránea dependerá del tipo y grado de solubilidad de las rocas y sales naturales con las que el agua tiene contacto al circular por el subsuelo.

Composición química del agua de lluvia

El agua de lluvia al precipitarse sobre la corteza terrestre arrastra materiales finos que se encuentran suspendidos en la atmósfera y que en muchos casos son transportados por el

viento. La composición química general del agua de lluvia según Garrels y Mackenzie (1971), es la siguiente:

Na	1.98 ppm	Ca	0.09 ppm	HCO ₃	0.12 ppm
K	0.30 ppm	Cl	3.79 ppm		
Mg	0.27 ppm	SO ₄	0.58 ppm		

La contaminación de la atmósfera produce modificación en la composición química de las aguas de lluvia, generalmente ocasionando la presencia de lo que se denomina como "lluvia ácida". Sin embargo, la concentración total de sales en un agua de lluvia se caracteriza por presentar valores bajos, generalmente menores de 40 miligramos por litro.

Calidad del agua en acuíferos basálticos

Los basaltos son rocas fracturadas constituidas por minerales ferromagnesianos. Presentan bajo grado de solubilidad, la alta permeabilidad de las rocas disminuye la capacidad de disolución de sales por el agua.

Por lo tanto, el agua de lluvia que se infiltra y circula por rocas basálticas se va a caracterizar por presentar bajos contenidos salinos, principalmente de bicarbonatos y sodio (del agua de lluvia), y en algunos casos magnesio, fierro y manganeso (de los minerales ferro-magnesianos).

Durante las erupciones volcánicas son comunes las emisiones de gases que contienen sales, las cuales se acumulan por lo general alrededor de los cráteres o centros eruptivos. Ocasionalmente éstas sales pueden ser transportadas y depositadas a lo largo de fallas y fracturas, por medio de soluciones hidrotermales. Por ello, ocasionalmente el agua de los acuíferos basálticos llega a tener contacto con dichos horizontes salinos e incrementa notablemente su concentración, como es el caso de los flancos de la Sierra de Santa Catarina y algunas porciones del pie de la Sierra del Chichinautzin

Origen de acuíferos con agua salada.

Otro origen de sales en el subsuelo se puede encontrar en la circulación de flujos de agua regional. Es común que estos flujos, después de circular grandes distancias y a gran profundidad, tengan contacto con sales las cuales son disueltas por el agua. Pueden

existir también focos termales que ocasiona el incremento de temperatura en el agua, lo que a su vez facilita la disolución de sales. El agua de flujos regionales puede circular y en muchas ocasiones llegar a ascender hasta la superficie o cerca de ella, a través de fallas o fracturas. El agua con altos contenidos salinos se llega a manifestar en varias formas: (1) la presencia de manantiales, en ocasiones termales, con agua salada; (2) el depósito de sales a lo largo de fracturas con mecanismos semejantes a los que en minería son comunes y se conocen como depósitos hidrotermales y; (3) la acumulación o entrapamiento de agua salada en ciertos horizontes.

Durante la perforación de un pozo, se puede llegar a atravesar una falla o un horizonte donde se encuentre atrapada el agua salina o las sales que se pueden incorporar al acuífero a través del pozo.

Las aguas naturales generalmente tienen un largo tiempo de estancia en el subsuelo. Las aguas saladas naturales, se caracterizan por la ausencia de organismos.

6.- VULNERABILIDAD DE LOS ACUÍFEROS A LA CONTAMINACIÓN (RIESGO GEHIDROLÓGICO)

Riesgo

El riesgo de que un acuífero pueda ser contaminado está en función tanto de las características propias del acuífero como de los materiales que se encuentren a su alrededor y que en determinados casos puedan servir de protección al acuífero o de permitir en mayor o menor grado su contaminación.

Por definición, el riesgo es la probabilidad de que se presente un efecto indeseable y obtiene como producto de la probabilidad del riesgo por la frecuencia.

El manejo del riesgo es la decisión de las acciones que deben de tomarse ante una contingencia.

El riesgo ambiental es la probabilidad de efectos adversos sobre humanos y otros seres vivos como resultado de agentes químicos, físicos o biológicos que ocurren en el medio ambiente.

El análisis de riesgo a la salud es la determinación de la probabilidad de afectación y mortandad sobre el ser humano.

Vulnerabilidad.-

La forma para medir el riesgo geohidrológico es lo que se conoce como vulnerabilidad de los acuíferos.

Cada lugar presenta diferentes características químicas y físicas que permiten en mayor o menor grado la contaminación de los acuíferos. Un método para calcular la vulnerabilidad es el denominado DRASTIC, publicado por la EPA (Environmental Protection Agency). Este método toma en cuenta los factores siguientes:

- Profundidad al nivel estático
- Recarga neta
- Tipo de roca
- Tipo de suelo
- Pendiente del terreno
- Zona vadosa
- Permeabilidad

Su nombre esta formado por las siglas en ingles de los factores mencionados: **D**epth, **R**echarge, **A**quifer, **S**oil, **T**opography, **I**mpact **C**onductivity.

Profundidad al nivel estático

La profundidad al nivel del agua es un factor importante en la vulnerabilidad de los acuíferos, debido a que está en relación con la distancia que el contaminante va a viajar antes de alcanzar al acuífero, dando oportunidad para que existan procesos como la oxidación, adsorción y en general la atenuación del contaminante. Por otra parte, las aguas que se encuentran a profundidad implican mayores tiempos de estancia en el subsuelo. Mientras mayor sea la profundidad al nivel estático, la vulnerabilidad será menor.

En la tabla 2.2 se muestran los valores con que el programa DRASTIC de la EPA clasifica la vulnerabilidad de los acuíferos. Cuando la profundidad al agua se encuentra a

entre 0 y 1.5 metros se le asigna un valor de 10 puntos, mientras que cuando el agua se encuentra a profundidades mayores de 30 metros, el valor con que se califica es de 1 punto. Además, la calificación asignada es multiplicada por el peso específico de cada factor, que se consigna en la misma tabla.

Cantidad de recarga (recarga neta)

La recarga típica de los acuíferos es la precipitación pluvial, la cual se infiltra a través del subsuelo hasta el acuífero. La recarga neta consiste en la cantidad de agua que se infiltra por unidad de área. El agua que se infiltra transporta al contaminante. De acuerdo al volumen de agua existirá un parámetro de dispersión y dilución del contaminante. La cantidad de agua que se recarga es el principal vehículo para el transporte de contaminantes. Mientras mayores sean los volúmenes de recarga, mayor será el potencial de contaminación al subsuelo, lo cual se cumple hasta que la cantidad de recarga es tan grande que causa dilución del contaminante. En la tabla 2.3 se muestran valores para calcular la vulnerabilidad a partir de recargas netas de agua al subsuelo.

Tipo de roca

La vulnerabilidad del acuífero a la contaminación está influenciada también por el tipo de materiales que constituyen el subsuelo. Materiales granulares pueden “filtrar” a los contaminantes presentes en el agua al existir procesos de adsorción, reacción o dispersión. En los acuíferos formados en rocas fracturadas prácticamente no se presenta la atenuación de contaminantes, por lo que estos son más vulnerables a la contaminación.

En la tabla 2.4 se presentan las calificaciones que el programa DRASTIC aplica a diferentes tipos de rocas, observándose que los basaltos son muy vulnerables, calificándose con el valor 9, en contraste con otros tipos como se indica en la tabla.

Tipo de suelo

Incluye a la porción superficial del terreno donde generalmente existe una actividad biológica significativa. En esta clasificación, se considera al suelo como la porción superficial de terreno con una profundidad máxima de 2 metros. Los suelos tienen un impacto significativo en la cantidad de agua que se puede infiltrar en el subsuelo y por lo tanto en la habilidad para mover a un contaminante en forma vertical a través de la zona

vadosa. La presencia de materiales finos tales como arcillas, disminuyen la permeabilidad y restringen el movimiento de contaminantes. Por otra parte, existen procesos de filtración, biodegradación, adsorción y volatilización, que remueven partículas contaminantes.

Otra variables es el tipo de suelos, el cual puede variar de una grava a arena y arcilla. En la figura 2.5 se muestra una tabla con calificaciones de acuerdo al tipo de suelos.

Pendiente del terreno

La topografía del terreno ayuda a controlar que el contaminante permanezca en un sitio (donde la pendiente tiende a ser horizontal) o sea arrastrada hacia otros sitios (donde la pendiente es fuerte). Este efecto se encuentra asociado con el grado de infiltración, siendo este menor en las zonas donde la pendiente del terreno es fuerte y mayor donde la pendiente es moderada o nula. En la tabla No. 2.6 se muestran los rangos de calificaciones de acuerdo a la pendiente del terreno.

Zona vadosa

La zona vadosa o zona de aereación, es la que se encuentra entre la superficie del terreno y el nivel estático. En esta porción se producen procesos de biodegradación, neutralización, filtración, reacciones químicas, volatilización y dispersión. El grado de biodegradación y volatilización decrece con la profundidad. De acuerdo a la composición de los materiales que constituyen a la zona vadosa, esta presenta un rango de calificación de vulnerabilidad el cual se muestra en la tabla No. 2.7.

Permeabilidad

La permeabilidad es la facilidad que presenta un medio para que circule el agua a través de él. En zonas donde la permeabilidad es alta, existirá mayor vulnerabilidad a la contaminación. Donde los materiales presentan transmisibilidades bajas, el factor de contaminación disminuye.

Para calcular este factor, inicialmente se mide la permeabilidad del material, ya sea mediante pruebas de bombeo o bien en forma general utilizando tablas como la del tipo de la mostrada en la figura No. 2.8. Posteriormente y conociendo el valor de

permeabilidad, se obtiene la calificación de la vulnerabilidad respecto a este parámetro, la cual se muestra en la tabla No. 2.9.

Cálculo de la vulnerabilidad de una zona

Aplicando los valores de vulnerabilidad para cada uno de los factores mencionados, en los párrafos anteriores se obtiene un valor de vulnerabilidad para un sitio. Así por ejemplo, en una zona con rocas basálticas y una porción de medios granulares las calificaciones serían de 164 y 35 conforme se muestra en la tabla 2.9, siendo los basaltos de mayor vulnerabilidad que los materiales granulares.

Tabla 2.2.- Valores de vulnerabilidad
De acuerdo a la profundidad al nivel estático

Rango en metros	Valor
0-1.5	10
1.5-4.5	9
4.5-9.0	7
9.0-15.2	5
15.2-23.0	3
23.0-30.0	2
30.0-0+	1
Peso específico: 5	

Tabla 2.3.- Recarga neta

Rango en mm	Valor
0-50	1
50-100	3
100-175	6
175-250	8
250-+	9
Peso específico: 4	

Tabla 2.4.- Tipo de roca

Tipo	Rango	Valor Típico
Lutita	1-3	2
Rocas ígneas y metamórficas	2-5	3
Rocas ígneas y metamórficas intemperizadas	3-5	4
Secuencias de capas de arenisca, caliza y lutita	4-6	5
Tilita	5-9	6
Arenisca	4-9	6
Caliza	4-9	6
Arena y grava	4-9	8
Basalto	2-10	9
Caliza cástica	9-10	10
Peso específico: 3		

Tabla 2.5.- Tipo de suelo

Tipo	Valor
Capa delgada o ausente	10
Grava	10
Arena	9
Carbón	8
Agregado de arcillas	7
Mezcla Arenosa	6
Mezcla	5
Mezcla limosa	4
Mezcla arcillosa	3
Abono	2
Arcilla	1
Peso específico: 2	

Tabla 2.6 Pendiente del terreno
(ángulo de inclinación en %)

Rango	Valor
0-2	10
2-6	9
6-12	5
12-18	3
18+	1
Peso específico: 1	

Tabla 2.7 Zona vadosa

Tipo	Rango	Valor típico
Capa confinante	1	1
Limo o arcilla	2-6	3
Lutita	2-5	3
Caliza	2-7	6
Arenisca		
Horizontes de caliza, arenisca y lutita	4-8	6
Arena y grava con alto contenido de limo y arcilla	4-8	6
Rocas ígneas y metamórficas	4-8	4
Arena y grava	6-9	8
Basalto	2-10	9
Caliza carstica	8-10	10
Peso específico: 5		

Tabla 2.8.- Permeabilidad en varios tipos de roca
Conductividad hidráulica
(m/s)

Rango	Valor
$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$	1
$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$	2
$1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4}$	4
$3 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$	6
$5 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$	8
$9 \times 10^{-4} +$	10
Peso específico: 3	

Tabla 2.9.- Ejemplo del cálculo de vulnerabilidad

Factor	Sierra de basaltos	Valle de material granular Cubierto por arcillas
Nivel estático	5	5
Recarga neta	36	4
Tipo de roca	27	6
Tipo de suelo	20	2
Pendiente del terreno	1	10
Zona vadosa	45	5
Permeabilidad	30	3
Suma	164	35
Clasificación	altamente vulnerable	reducida vulnerabilidad



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

PROSPECCIÓN DE CONTAMINACIÓN DE ACUÍFEROS POR HIDROCARBUROS

**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL LESSER ILLADES
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

PROSPECCION DE CONTAMINACION DE ACUIFEROS POR HIDROCARBUROS

POR: ING. JUAN MANUEL LESSER ILLADES
LESSER Y ASOCIADOS, S.A. DE C.V.
RIO GUADALQUIVIR No. 3
QUERETARO, QRO. 76020
MEXICO

RESUMEN

En nuestros días es común la presencia de hidrocarburos en el subsuelo. Las principales fuentes de contaminación son las fugas que se generan a partir de tanques de almacenamiento y de líneas de conducción, así como en el manejo y disposición inadecuados, principalmente en patios de mantenimiento de automóviles, autobuses, ferrocarriles (Calabrese, 1989) y aeropuertos. Los tanques y conducciones llegan a ser corroídos; acomodamientos del terreno producen tensiones y dislocaciones de tuberías; roturas accidentales también son frecuentes. En terminales de diferentes medios de transporte, se manejan hidrocarburos para el lavado de motores, los que después de su utilización eran descargados al sitio más próximo. Esta práctica no se realizaba por negligencia; era el método usual. Actualmente, ante el conocimiento del problema, en algunos países se ha tomado conciencia del problema y se trabaja en la limpieza del subsuelo. El hidrocarburo ligero, como puede ser una gasolina, se infiltra al subsuelo y tiende a avanzar hasta el nivel estático, donde por presentar una menor densidad que el agua, flota sobre ella. Parte de este hidrocarburo se volatiliza ocupando espacios porosos o fracturas arriba del nivel estático. Cuando el hidrocarburo es más pesado, tiende a infiltrarse y sedimentarse hacia las partes inferiores del acuífero o permanece absorbido por retención molecular en las partículas del suelo. Una porción del hidrocarburo llega a ser diluida por el agua. La porción volátil es la que se aprovecha para su prospección, la cual se realiza a través de pozos de monitoreo someros. Práctica útil y común es la realización de análisis de cromatografía de gases, a partir de cuyos resultados se identifica el tipo de hidrocarburo y se cuantifican sus componentes. En relación a la calidad del agua contaminada por hidrocarburos, recibe especial atención el benceno, debido al bajo límite permisible para el agua potable, el cual es de 1 ppb; es cancerígeno y el 35% de este compuesto es soluble en el agua. El movimiento del hidrocarburo en el subsuelo está influenciado por el tipo y características del material a través del cual circula. En zonas cubiertas por arcillas, como es el caso de la Ciudad de México, la circulación del contaminante es restringida, en contraste, suelos de alta permeabilidad como es el caso de la Ciudad de Guadalajara, la alta permeabilidad permite la libre circulación del contaminante en el subsuelo.

ABSTRACT

Nowadays is common to find underground hydrocarbons (HC) leakages. The main pollutant sources are: leakage from underground storage tanks and pipes, and inadequate management at the maintenance yards of cars, buses, trains and airplanes. After some time storage tanks are corroded; ground movements produce accidental ruptures and dislocations of pipes. At terminals of different kind of transports, HC are used in motors cleaning and were discharged to the closest area after being used. This was not done by negligence, it was the usual method. Nowadays several countries have realized this problem and are working at underground remediation. A light HC like gasoline, infiltrates into the ground and tends to reach the static level. Due to its lower density, gasoline floats over the water. Part of this HC is volatilized and stored at the ground porous or fractures above the static level. When the HC is heavier, it tends to infiltrate and acumulate towards the base of the aquifer, or it is absorbed by molecular retention to ground particles. The volatile portion of a HC is used for detection through shallow monitoring wells. From chromatographic analysis are determined the type of HC and amount of its components. In relation to water quality polluted by HC, benzene is special importance due to its very low permissible limit in drinking water (1 ppb). Benzene is carcinogenic and 35% of it is soluble in water.

INTRODUCCION

Una fuerte transformación en la tecnología y en la vida del hombre, se produjo a partir del cambio de energía de vapor por hidrocarburo, a partir de los años 40s. El manejo y disposición de los hidrocarburos no contemplaba la repercusión de los efectos que causaría al infiltrarse al subsuelo. No fue sino hasta que se empezó a manifestar la contaminación de suelo y el agua, que se inició la cultura de la prevención de la contaminación y saneamiento del subsuelo y los acuíferos.

Por ello, es común encontrar zonas contaminadas por fugas de hidrocarburos. En esta década de los 90s, se inició en México la exploración y saneamiento del subsuelo por hidrocarburos, con las limitantes que la economía del país ha permitido.

MOVIMIENTO DEL HIDROCARBURO EN EL SUBSUELO

El movimiento del hidrocarburo en el subsuelo está influenciado por el tipo y características del material a través del cual circula. A manera de ilustración de este punto, a continuación se mencionan las características de los subsuelos de las ciudades de México y Guadalajara, ya que, en la primera de ellas la existencia de arcillas superficiales restringen la contaminación, mientras que en la otra lado la alta permeabilidad del subsuelo permite la libre circulación del contaminante.

La mayor parte del área metropolitana de la Ciudad de México se encuentra asentada sobre sedimentos arcillosos de origen lacustre, cuyo espesor varía de 20 a más de 80 metros. Estas arcillas, presentan una permeabilidad reducida que las hace que funcionen como un acuitardo (material que permite la entrada de agua pero impide o limita su salida por retención molecular). El flujo de agua en el acuitardo de la Ciudad de México es muy reducido; tiene una permeabilidad del orden de 10^{-7} a 10^{-9} m/seg. La presencia de estas arcillas en el subsuelo limita el movimiento del agua y de sus contaminantes; los que circulan en forma muy lenta, retardando la contaminación. Sin embargo, el contacto de zonas impregnadas de hidrocarburos con espacios abiertos en el subsuelo, tales como el drenaje, ductos telefónicos e infraestructura subterránea en general, pueden constituir zonas a través de las cuales pueda circular libremente el hidrocarburo en el subsuelo. También la existencia de agrietamientos llega a permitir el flujo rápido de agua con hidrocarburos.

En contraste, el subsuelo de la Ciudad de Guadalajara esta constituido en sus aproximadamente 20 metros superiores, por arenas pumíticas (llamadas localmente "jales"), las cuales presentan una alta permeabilidad que permite la libre y rápida infiltración de contaminantes al subsuelo. A profundidades de entre 5 y 15 metros se encuentra el nivel freático, sobre el cual se llegan a acumular fugas de hidrocarburos líquidos. La zona no saturada, entre la superficie y el nivel freático, permite la libre circulación de volátiles, haciendo de ésta, una zona de alta vulnerabilidad.

CARACTERISTICAS DE LOS HIDROCARBUROS

Con el objeto de entender el comportamiento de los hidrocarburos en el subsuelo,

se presentan algunas de sus características físicas y químicas.

Las gasolinas son una compleja mezcla de hidrocarburos. Pueden ser identificados más de 150 compuestos en una gasolina típica. Estudios efectuados por Fleischer et al (1986), enfocados a los 13 compuestos más comunes de las gasolinas, los dividió en los 4 grupos siguientes: (1) Compuestos que preferentemente son absorbidos por la estructura del suelo; (2) los que se volatilizan rápidamente; (3) los que pueden causar mayor peligro; (4) los que no tienen un comportamiento de migración definido. En la tabla No. 1 se muestra la capacidad de adsorción, volatilización y solubilidad de los componente más comunes de las gasolinas.

Los hidrocarburos ligeros tienden a volatilizarse, mientras que los pesados permanecen entre las partículas del suelo (Lyman et al., 1992). Los hidrocarburos ligeros son conocidos como LNAPL (Ligh-Nonaqueos Phase Liquids) (Nielsen, 1991).

Las gasolinas son utilizadas como combustible para máquinas. Los principales componentes químicos incluyen las cadenas de los alcanos, los cicloalcanos y los aromáticos. La primera cadena corresponde también a parafinas. El porcentaje en volumen de las cadenas mencionadas, son de aproximadamente 51% para los alcanos, 36% para los cicloalcanos y 14% de aromáticos. En la tabla No. 2, se presentan algunos de estos compuestos en ciertas gasolinas.

El diesel es una mezcla de parafinas de cadena rota. Los diferentes tipos de hidrocarburos comerciales, entre ellos la gasolina y el diesel, corresponden a cortes de destilación. La gasolina contiene relativamente grandes concentraciones de aromáticos como benceno y tolueno. En contraste, en el diesel estos aromáticos prácticamente no se encuentra presentes.

Dentro de los productos del petróleo, los aromáticos corresponden al grupo más importante desde el punto de vista ambiental. El benceno, el tolueno y los xilenos, presenta densidades menores a uno. El benceno es el más soluble con hasta 1780 ppm a la temperatura ambiente. El tolueno tiene una solubilidad de 515 ppm a 20° C. Los componentes aromáticos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), se consideran los de más alta movilidad.

La identificación de los componentes de los hidrocarburos se realiza mediante un análisis de cromatografía (Kostecki, 1992), por medio del cual se llegan a identificar y cuantificar. En la figura 1 se muestra el cromatograma de una mezcla

de hidrocarburos (Nyer, 1993), así como los rangos de destilación de ciertos compuestos y en la figura 2 los cromatogramas de algunos productos.

Algunos constituyentes de los hidrocarburos puede ser cancerígenos, en especial el benceno. La norma de calidad para el benceno en agua es de 1 ppb. (parte por billón).

Los hidrocarburos se pueden encontrar en diferentes formas en el subsuelo como son: fase líquida; fase disuelta en el agua y; fase absorbida por el suelo. Estudios recientes han adoptado el BTEX como una forma de expresar a los hidrocarburos.

EXPLORACION Y DELIMITACION DE PLUMAS DE HIDROCARBUROS EN EL SUBSUELO

Parte de los hidrocarburos más comunes se volatiliza, propiedad que se aprovecha para, mediante perforaciones someras, realizar mediciones de los hidrocarburos volátiles existentes y delimitar la zona afectada.

El proceso de exploración se inicia con la perforación de pozos someros, mediante los cuales se realizan mediciones insitu y se obtienen muestras de gas y líquido para análisis de cromatografía. Los resultados de las mediciones permiten delimitar la zona afectada y, cuantificar el volátil y el líquido.

POZOS DE MEDICION O MONITOREO

La perforación de los pozos someros de medición, se puede realizar mediante muestreadores manuales o perforadoras sencillas (Devitt, 1987). Son comunes los rotomartillos accionados por energía eléctrica. El rotomartillo "inca" barras de acero inoxidable generalmente de 3/4" de diámetro (Kva, 1990; Kerfoot, 1988). La perforación de este tipo de pozos generalmente alcanza de 2 a 6 metros de profundidad.

Mayores profundidades requieren maquinas perforadoras especiales que incluyen tuberías para perforación y muestreo de suelo, denominadas "augers" (Abud, 1989).

MEDICIONES INSITU

Una vez perforados los pozos someros, se pueden realizar mediciones insitu de hidrocarburos volátiles (HCV), oxígeno, explosividad y bióxido de carbono. Un plano con la distribución de HCV puede mostrar claramente la presencia y extensión de la zona contaminada. Los valores de explosividad, además de poder indicar la magnitud de la pluma, dan una "idea" del riesgo, aunque su medición puede estar afectada por la ausencia de oxígeno.

En todos los suelos existen bacterias, las que biodegradan a los hidrocarburos provocando: (1) ausencia de oxígeno que es consumido por la acción bacteriana y (2) abundancia de bióxido de carbono, como producto de la biodegradación. por ello, la medición y mapéo de los parámetros mencionados constituyen otras formas de delimitar las áreas impregnadas por hidrocarburos.

Cuando en las perforaciones de monitoreo se alcanza el nivel freático, se puede medir el espesor de los hidrocarburos líquidos (HCL) que se encuentran flotando sobre el nivel freático.

MUESTREO DE HIDROCARBUROS

El muestreo se puede llevar a cabo sobre muestras de suelo, gas, agua y producto líquido.

MUESTRAS DE SUELOS

Con el objeto de definir la litología del subsuelo y extraer muestras de suelo e hidrocarburos, se perforan pozos con obtención de núcleos de suelo inalterado, a partir de la superficie y hasta la profundidad total del pozo. Los núcleos son enviados al laboratorio para efectuarles un análisis de cromatografía. Existen varias formas de realizar el muestreo de núcleos de suelo. Generalmente para profundidades someras (1-10 m), el muestreo se realiza mediante un tubo de acero inoxidable, el cual incluye una punta cónica truncada; a través de ésta, entra el material arcilloso del suelo al tubo, al ser impulsado el muestreador hacia abajo. El tubo muestreador se encuentra revestido en su interior por un empaque de acetato, dentro del cual se aloja la muestra de material. Al sacar el tubo

muestreador, se extrae el empaque de acetato y muestra de suelo, al que se le colocan tapas en las partes superior e inferior. Las tapas pueden ser de diferente color con el objeto de marcar la orientación de la muestra.

Para el muestreo a profundidades mayores de 10 metros, generalmente se utilizan máquinas perforadoras rotarias, equipadas con tuberías de perforación especiales para muestreo, denominadas "augers". En la figura 3 se muestran diferentes tipos de equipos de muestreo.

MUESTRAS DE GAS

La obtención de muestras de gas en los pozos someros se realiza colocando un tubo plástico flexible dentro del pozo. Se extrae el gas por medio de una pequeña bomba o una hipodérmica y se almacena en bolsas especiales, fabricadas con materiales que no reaccionan con el hidrocarburo o bien en recipientes de vidrio. Las muestras obtenidas son enviadas al laboratorio para su análisis cromatográfico. Son comunes los cromatógrafos portátiles que pueden realizar el análisis en el sitio.

MUESTRAS DE PRODUCTO LIQUIDO

Cuando la perforación alcanza el nivel freático, puede obtenerse una muestra de agua y del producto (hidrocarburo) líquido. Existen diferentes aparatos para su extracción. El producto líquido debe envasarse y sellarse en recipientes especiales.

ANALISIS DE LABORATORIO

En la prospección de hidrocarburos, las muestras de gas, agua o suelo, son analizadas por el método de cromatografía de gases (GC/FID = Gas chromatography with flame ionization detection). Los resultados pueden interpretarse cualitativa y cuantitativamente. En la gráfica (cromatograma) resultante de un análisis, los picos relacionan a los diferentes compuestos presentes en la muestra. (figuras 1 y 2).

se realiza mediante determinaciones de HCV, O₂, CO₂ y BTEX, entre otros, medidos en pozos someros. Generalmente se obtienen muestras de gas, líquido y/o sólido para su análisis, cualitativo y cuantitativo; la técnica usual es la cromatografía de gases.

REFERENCIAS

- ABDUL, S.A. 1989. Limitations of Monitoring Wells for the Detection and Quantification of Petroleum Products in Soil and Aquifers In: GWMR.
- CANTER L.W AND R.C. KNOX. 1985. Ground Water Pollution Control. Lewis Publishers, Inc. 526 p.
- FETTER, C.W. 1993, Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company. 458 p.
- KVA, ANALYTICAL SYSTEMAS. 1990. Soil Gas Equipment and Brief Field Techniques. Publisher K-V Associates, INC. 50 p.
- KERFOOT, H. B. 1988. Is Soil-Gas Analysis, an Effective Means of Tracking Contaminant Plumes in Groundwater? What are the limitations of the Technology Currently Employed, In: GWMR.
- KOSTECKI, P.T. AND E.J. CALABRESE. 1992. Contaminated Soils, Diesel Fuel Contamination. Lewis Publishers, 227 p.
- LESSER Y ASOCIADOS, S.A. DE C.V. 1990. Proyecto Experimental para Detección de Fugas de Tanques Almacenadores de Gasolinas. DDF-DGCOH
- LESSER, J. M. 1991. Contaminación de Acuíferos por Fugas de Tanques Almacenadores de Gasolinas. Curso sobre Tecnología de Punta en Contaminación de Acuíferos. Intera-Lesser-CFE.
- LESSER Y ASOCIADOS, S.A. DE C.V. 1992. Detección de Zonas Contaminadas por Fugas de Tanques Almacenadores de Gasolinas DDF-DGCOH.
- LESSER Y ASOCIADOS, S.A. DE C.V. 1993. Evaluación de Riesgos y Diagnóstico para el Saneamiento de la Colonia Moderna Oriente de Guadalajara, Jal. CNA.
- NIELSEN, D. M. 1991. Practical Handbook of Ground-Water Monitoring. National Water Well Association. 717 p.
- OUDISK, G. AND K MUSICA. 1989. Handbook for the Identification, Location and Investigation of Pollution Sources Affecting Ground Water. NWWA. 185 p.

NIELSEN, D. M. 1991. Practical Handbook of Ground-Water Monitoring. National Water Well Association.

NYER, E. K. 1993. Practical Techniques for Groundwater and Soil Remediation. Lewis Publishers.

TABLA 1 CAPACIDAD DE ADSORCION, VOLATILIZACION Y SOLUBILIDAD DE LOS COMPONENTES MAS COMUNES DE LAS GASOLINAS

COMPUESTOS DE LAS GASOLINAS	CAPACIDAD DE		
	ADSORCION POR EL SUELO (%)	VOLATILIZACION (%)	SOLUBILIDAD (%)
Benceno	3	62	35
Etilbenceno	21	59	20
(n) Heptano	0.1	99.8	0.1
(n) Hexano	0.1	99.8	0.1
(n) Pentano	0.1	99.8	0.1
Benc (a) Antraceno	100	0	0
Benc (a) Pireno	100	0	0
Naftaleno	61	8	31
Fenantreno	88	2	10
1-pentano	0.1	99.8	0.1
Fenol	9	0.01	91
Tolueno	3	77	20
Xileno	15	54	31

De: Fleischer et al., 1986

TABLA 2 ALGUNOS DE LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE LAS GASOLINAS (ADAPTADA POR PERRY Y MODIFICADA POR NYER 1993)

CONSTITUYENTES	V O L U M E N %		
	GASOLINA 1	GASOLINA 2	GASOLINA 3
<u>ALCANOS</u>			
n-PENTANO	0.33	0.44	1.12
n-HEXANO	6.44	7.75	9.15
n-HEPTANO	6.90	5.94	8.42
2-METILPENTANO	2.89	2.56	3.47
2.3-DIMETILHEXANO	0.22	1.30	2.39
<u>CICLOALCANOS</u>			
CICLOPENTANO	0.96	1.76	0.67
METILCICLOPENTANO	6.51	10.29	5.01
O	10.40	7.63	7.13
CICLOHEXANO	22.00	14.55	18.07
METILCICLOHEXANO	2.03	4.38	2.34
O	3.64	8.12	4.18
ETILCICLOPENTANO			
TRIMENTILCICLOPENTANO			
<u>AROMATICOS</u>			
BENCENO	3.27	2.22	3.61
TOLUENO	16.19	7.94	12.02

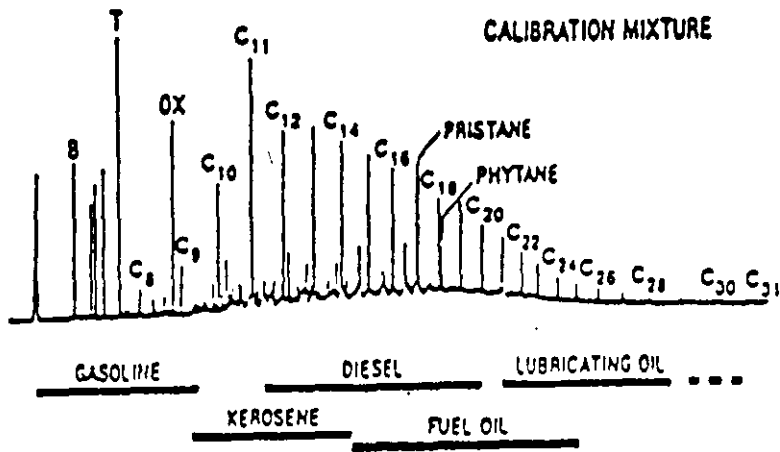


FIGURA 1.- CROMATOGRAMA DE MEZCLA DE HIDROCARBUROS (NYER, 1993)

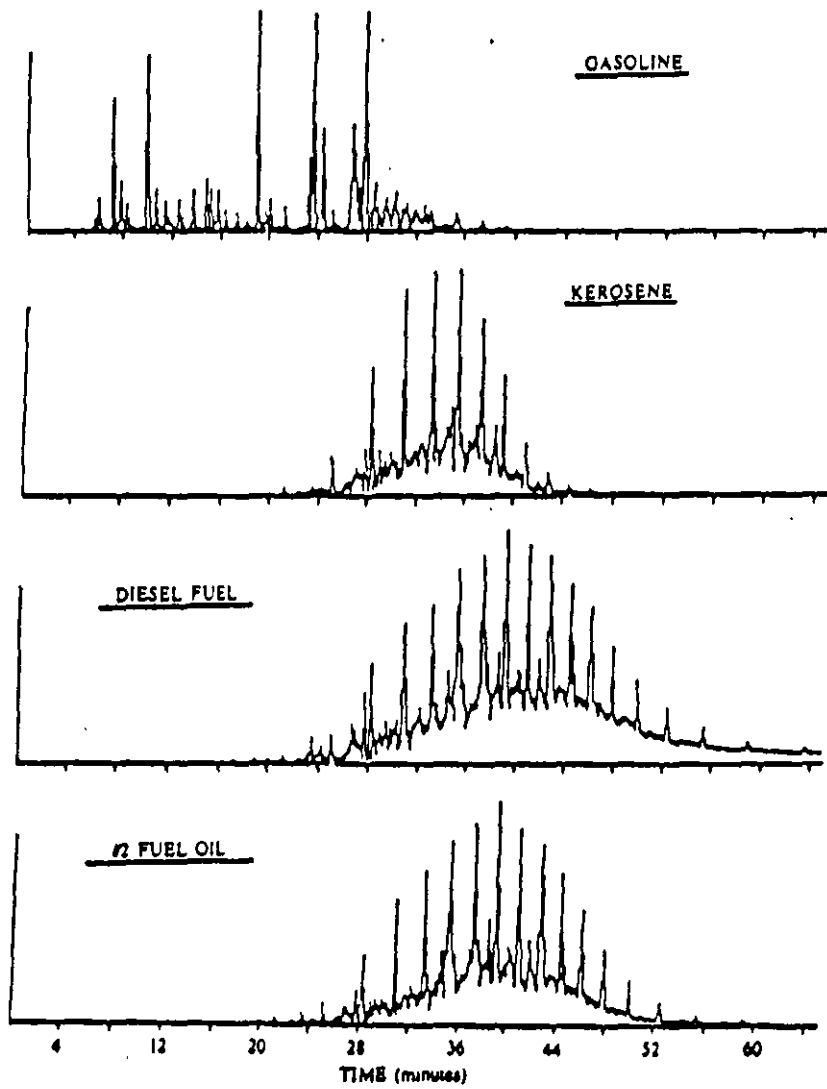
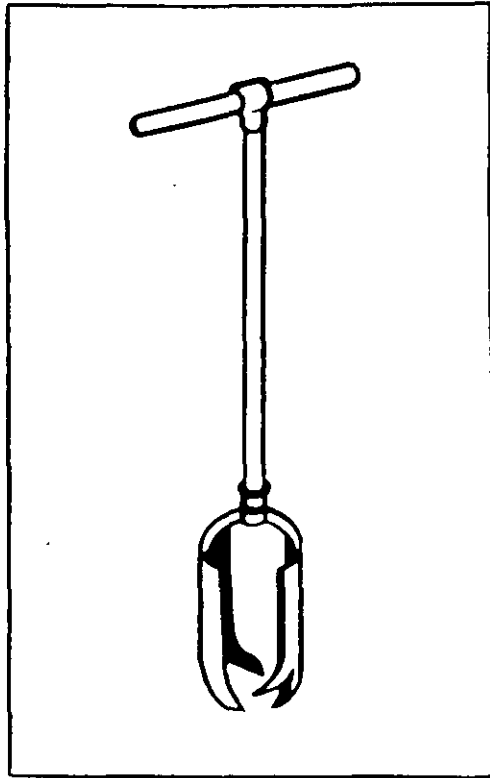
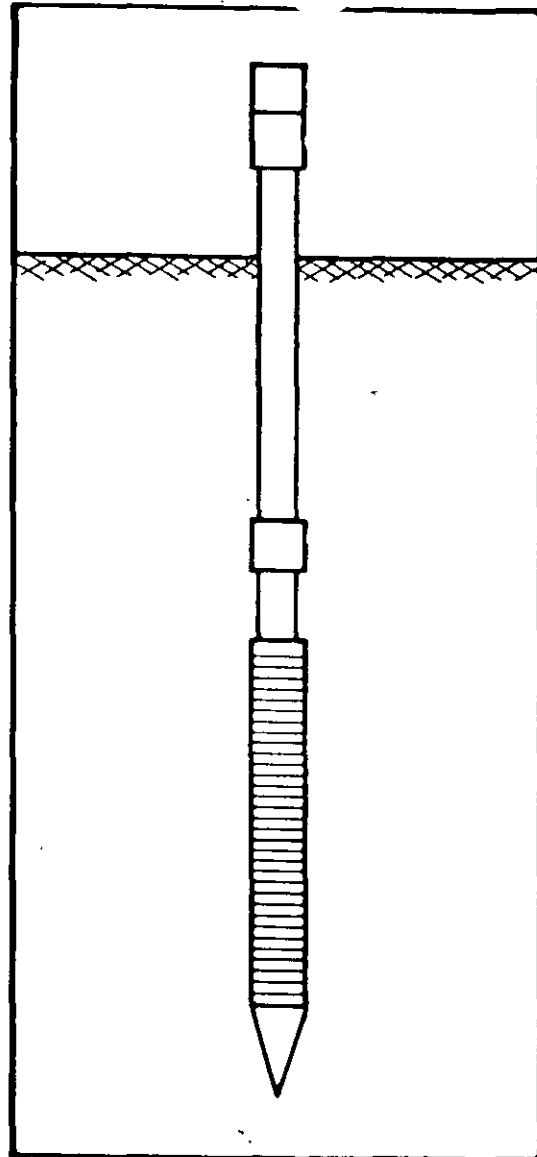


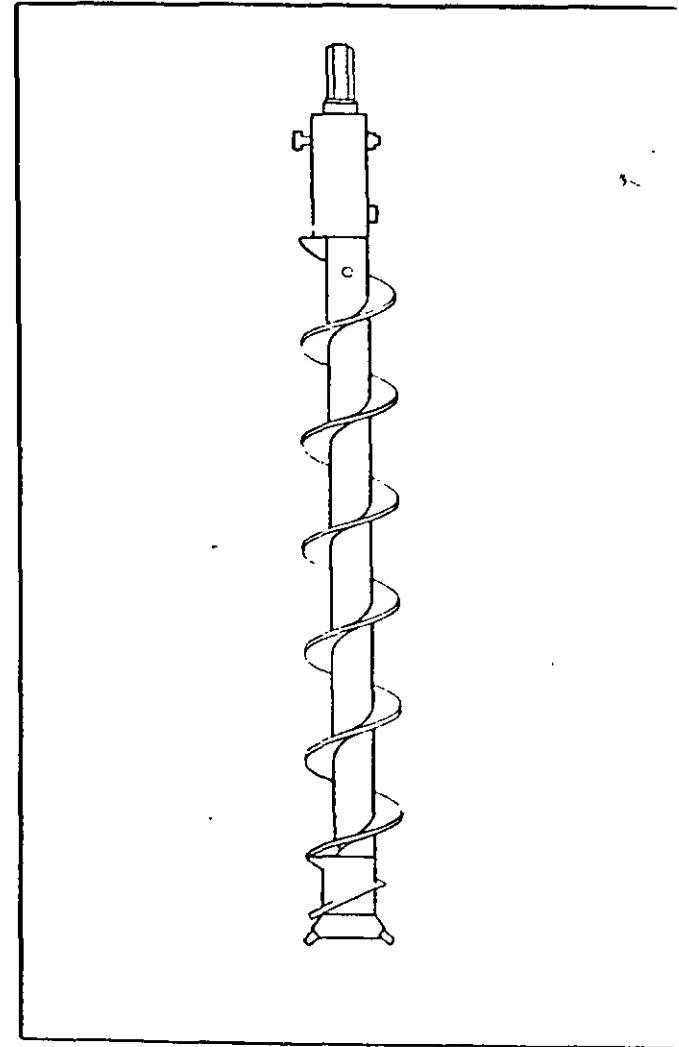
FIGURA 2. CROMATOGRAMAS DE DIFERENTES HIDROCARBUROS (DE CALABRESE Y KOSTECKI, 1989)



MUESTREADOR MANUAL



MUESTREADOR MEDIANTE
INCADO DE TUBERIA



MUESTREADOR DE MAQUINA ROTARIA

LIMPIEZA DE ACUIFEROS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS

POR: ING. JUAN MANUEL LESSER ILLADES
LESSER Y ASOCIADOS, S A DE C V
RIO GUADALQUIVIR No 3
QUERETARO, QRO 76020
MEXICO

El hidrocarburo (HC) infiltrado al subsuelo puede encontrarse en 4 formas: líquido de menor densidad que el agua y flotando sobre el nivel freático ó estático; volátil en la zona no saturada; disuelto en agua y; líquido de mayor densidad que el agua, el cual puede encontrarse absorbido por el material del medio o sedimentado en la base del acuífero (Lyman et al., 1992). Los métodos apropiados para el saneamiento del subsuelo contaminado por HC, depende de varios aspectos. Entre ellos, la fase en que el HC se encuentre, su distribución y las características del subsuelo. El saneamiento del subsuelo puede iniciarse con la extracción del HC líquido y el volátil, lo cual permite disminuir el grado de contaminación y de riesgo. Como segundo paso se puede considerar la limpieza del suelo y acuífero contaminados, los cuales tienen una mayor complejidad.

Para la extracción inicial de los productos líquido y volátil, el diseño y operación es "relativamente" sencillo. La remediación o saneamiento total del suelo y acuífero incluye técnicas sofisticadas, de alto costo y largo tiempo de ejecución. Existen diversos métodos, destacando entre ellos la extracción del contaminante y la biodegradación. La extracción por bombeo del producto líquido, es común, la cual se extrae junto con agua del acuífero; una vez en la superficie el producto es almacenado en tanques y el agua extraída es tratada a fin de eliminar los volátiles que contenga. El volátil puede extraerse a través de pozos y, una vez en la superficie, puede ser incorporado a la atmósfera, incinerado o capturado mediante filtros de carbón activado.

ABSTRACT

Infiltrated hydrocarbons (HC) underground are found in 4 phases: (1) Liquid of lower density than water, floating over the water level; (2) volatile in the vadose zone, (3) dissolved in water; (4) liquid of higher density than water, found absorbed by the environment or accumulated at the base of the aquifer. The appropriate methods to clean underground polluted by HC depends of various factors. Some of them are: the phase in which the HC is found, its distribution and soil characteristics. Remediation usually begins with liquid and volatile extraction to reduce the risk. As a second step soil and aquifer cleaning is performed. To start extraction of HC, both liquid and volatile phases, is relatively simple. Total remediation of soil and aquifer includes sophisticated and expensive techniques performed for a long period of time. A common remediation method consists in extraction of liquid product and water by pumping. Once at the surface the product (liquid HC) is stored in tanks and water is treated to eliminate possible volatiles. The volatile phase can be extracted through wells. Once in surface those volatiles can be incorporated to the atmosphere, incinerated or captured by activated carbon filters.

INTRODUCCION

El hidrocarburo (HC) infiltrado al subsuelo puede encontrarse en varias formas tales como: (1) Líquido de menor densidad que el agua y flotando sobre el nivel freático ó estático; (2) volátil en la zona no saturada; (3) disuelto en agua y; (4) líquido de mayor densidad que el agua, el cual puede encontrarse absorbido por las partículas del suelo o sedimentado en la base del acuífero (Nielsen, 1991). Una vez conocida su presencia en el subsuelo, (en extensión, concentración, tipo de hidrocarburos y fase en que se encuentra), junto con el conocimiento de la geología y geohidrología del lugar, se pueden establecer las políticas de saneamiento.

El o los métodos más apropiados para el saneamiento de un subsuelo contaminado por HC, depende de varios aspectos. Entre ellos, la fase en que el HC se encuentre, su distribución y las características del subsuelo.

En México, se puede dividir el saneamiento en 2 partes. La primera considera la extracción inicial del HC líquido y volátil, lo cual permite disminuir el grado de contaminación y de riesgo. La segunda parte se puede denominar la "limpieza total", del

suelo y acuífero, la cual incluye técnicas sofisticadas de alto costo y largo tiempo de ejecución.

METODOS DE SANEAMIENTO

Los principales métodos para el saneamiento del subsuelo y acuífero por hidrocarburos son: (1) Extracción del HC líquido y volátil; (2) biodegradación insitu (Nyer, 1993).

EXTRACCION DE HC LIQUIDO Y VOLATIL

Una vez delimitada la zona invadida por HC y cuantificada su concentración, se procede a extraerlo. El producto es bombeado a través de pozos. Este, puede ser extraído junto con el agua del acuífero y una vez en la superficie, es separado (Fetter, 1993). En otros casos, el HC líquido que se encuentra en una capa flotando sobre el agua, de donde puede ser extraído mediante bombas especiales. Para acelerar la acumulación del HC en el entorno del pozo, puede bombearse agua y formarse un cono de abatimiento, cuya pendiente facilita el movimiento de la capa de HC que flota sobre el nivel estático, hacia el pozo. El HC y el agua extraídos, son procesados en la superficie (figura 1).

La extracción de volátiles se puede realizar a través de pozos ubicados en la zona vadosa, donde se colocan extractores de aire (Kostecki, 1991, 1992). Pueden perforarse pozos para inyección de aire, que “empujen” al volátil hacia su salida. La remoción de volátiles al inicio de la extracción es alta y va disminuyendo con el tiempo.

BIODEGRADACION INSITU

Un método para el saneamiento de zonas afectadas por hidrocarburos es la biodegradación (Riser-Roberts, 1992; Calabrese, 1989; Hinchee, et al., 1992). Consiste en utilizar las bacterias que existen en todo suelo y que se alimentan de HC y oxígeno, formando bióxido de carbono y agua (Chapelle, 1993). Para acelerar este proceso, se pueden añadir nutrientes que aceleren la acción bacteriana, principalmente oxígeno, el cual se inyecta como gas o mediante agua. Debido al proceso de biodegradación mencionado, una zona invadida por hidrocarburos se caracteriza también por ausencia de oxígeno y abundancia de bióxido de carbono, parámetros que pueden monitorearse durante el saneamiento para determinar el grado de limpieza alcanzado.

EQUIPOS USUALES PARA EL SANEAMIENTO

Con el objeto de ilustrar tanto la forma en que se encuentra el HC en el subsuelo, así como las técnicas más comunes para su extracción o saneamiento, a continuación se describen varios productos comunes en el mercado.

En la figura No. 2 se muestra un equipo *Westinghouse* para el tratamiento de hidrocarburos y agua subterránea extraídos del subsuelo. En él se observa un tanque separador de agua-hidrocarburos, un tanque para el almacenamiento del producto recuperado, un tanque de aereación, un compresor, un soplador acoplado a una torre desgasificadora y un panel de control.

En la figura No. 3 se incluye el sistema de *ORS Environmental Equipment*, para la extracción y tratamiento de producto líquido y volátiles. En esta figura, se observa la presencia de un acuífero somero que es contaminado por fugas de un tanque de gasolina. El producto líquido se encuentra flotando sobre el nivel freático. También existen volátiles entre la superficie del terreno y el nivel freático. La extracción del hidrocarburo líquido se realiza mediante un sistema de bombas para la extracción, tanto del producto (HC líquido) como del agua. El producto es almacenado en un tanque y el agua es pasada por una torre desgasificadora. El gas obtenido es tratado por oxidación catalítica o incinerado. En la misma figura, se ilustra la inyección de agua y nutrientes al subsuelo, lo que provoca biodegradación, además de "empujar" al producto hacia el pozo. Cuenta también con un sistema de extracción de volátiles, los que son conducidos a la planta de tratamiento de gases.

En la figura No. 4 se muestra la perforación de pozos direccionales para el saneamiento del subsuelo bajo infraestructuras tales como edificios y tanques de almacenamiento.

En la figura No. 5 se incluye el sistema *Environmental Instruments* para la extracción y tratamiento del producto líquido y del volátil. Los Volátiles son extraídos a través de un pozo y pueden ser conducidos a un filtro de carbón activado o bien a un oxidador catalítico. Un sistema de inyección de aire burbujea y separa al volátil del agua, para posteriormente ser captado por un pozo. Mediante otro pozo, se extrae agua y producto (HC) líquido. El producto es almacenado en un tanque y el agua es pasada a través de un separador de agua/producto. Posteriormente el agua pasa a un proceso de aereación,

donde el volátil es separado y conducido hacia un filtro de carbón activado o bien a un oxidador catalítico.

En la figura No.6 se muestra un esquema del sistema *SENECA* para la extracción y tratamiento del producto líquido y volátil del subsuelo. En dicha figura se ilustran pozos de extracción, tanto de volátiles como de producto líquido. Por lo que respecta al producto líquido, este es extraído por un sistema múltiple de pozos y conducido a un tanque. Posteriormente pasa por un tanque de separación agua/producto. El agua obtenida es conducida a través de un desgasificador, en el que, por medio de un soplador, se produce un burbujeo que permite la separación del volátil del agua.

CONCLUSIONES

El HC en el subsuelo y acuífero puede encontrarse en forma líquida, volátil o disuelta en agua. El saneamiento se divide en dos partes. La primera considera la extracción del HC (líquido y volátil), lo cual disminuye el grado de contaminación y de riesgo; puede realizarse a través de pozos. La segunda parte puede denominarse "limpieza total" del suelo y acuífero, la cual incluye técnicas sofisticadas de alto costo y largo tiempo de ejecución.

REFERENCIAS

- CHAPELLE, F. 1993. *Ground Water Microbiology and Geochemistry*. John Wiley and Sons. Inc.
- FETTER, W. C., 1993. *Contaminant Hydrology*. Macmillan Publishing Company.
- HINCHEE, R. E. et al., 1991. *Enhanced Bioreclamation, Soil Venting and Ground Water Extraction*. NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons.
- KOSTECKI, P.T. AND E. J. CALABRESE. 1991. *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*, Lewis Publishers.
- KOSTECKI, P.T. AND E. J. CALABRESE. 1992. *Contaminated Soils, Diesel Fuel Contamination*. Lewis Publishers.

LYMAN, W.S., P. S. REIDY AND B. LEVY. 1992. Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments. C.K. Sholey, Inc.

NYER, E.K. 1993. Practical Techniques for Groundwater and Soil Remediation. Lewis Publishers.

NIELSEN, D.M: 1991. Practical Handbook of Ground-Water Monitoring Water Well Association.

RISER-ROBERTS, E 1992. Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites, C. K. Smoley, Inc

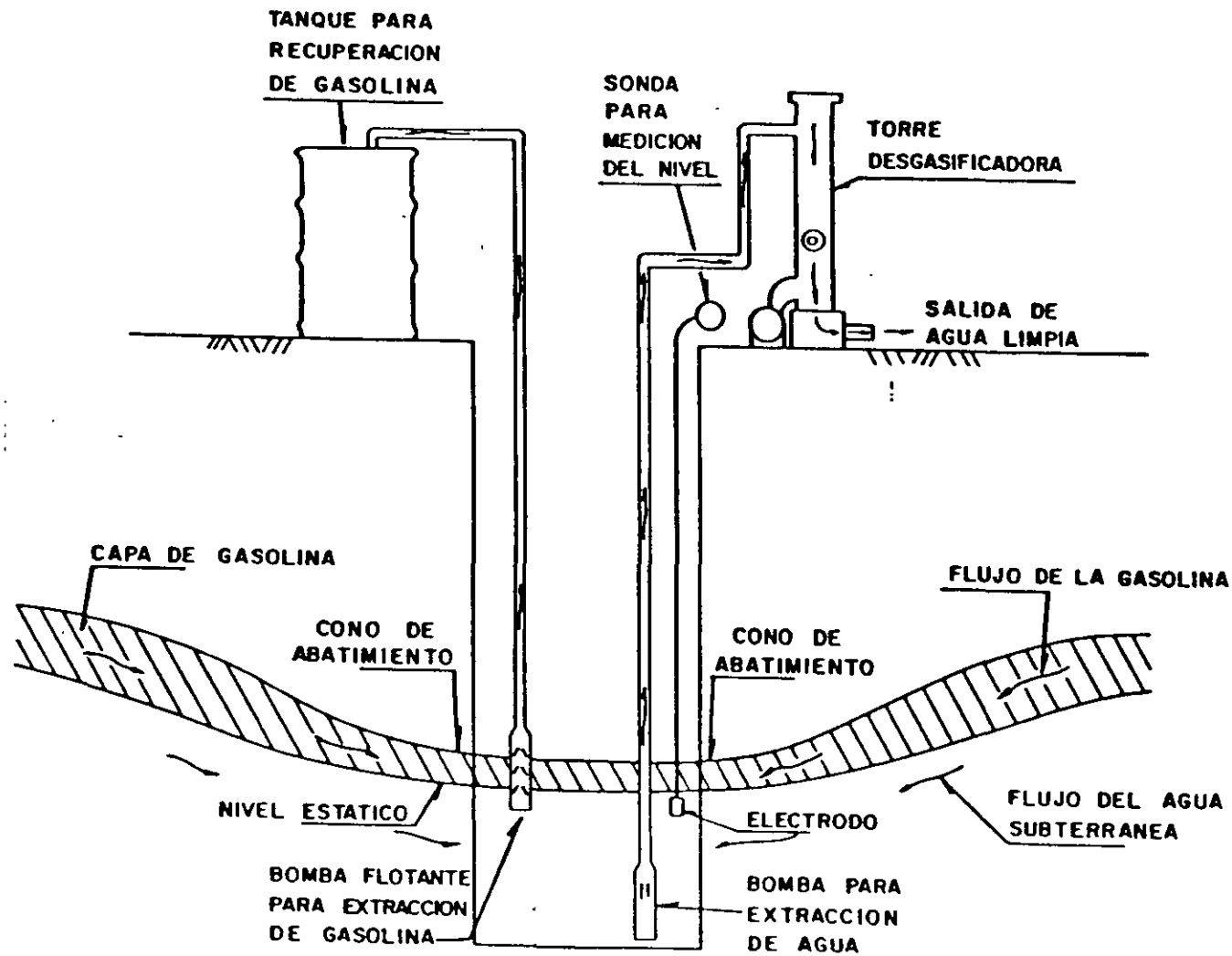


FIGURA 1 METODO PARA RECUPERACION DE GASOLINAS

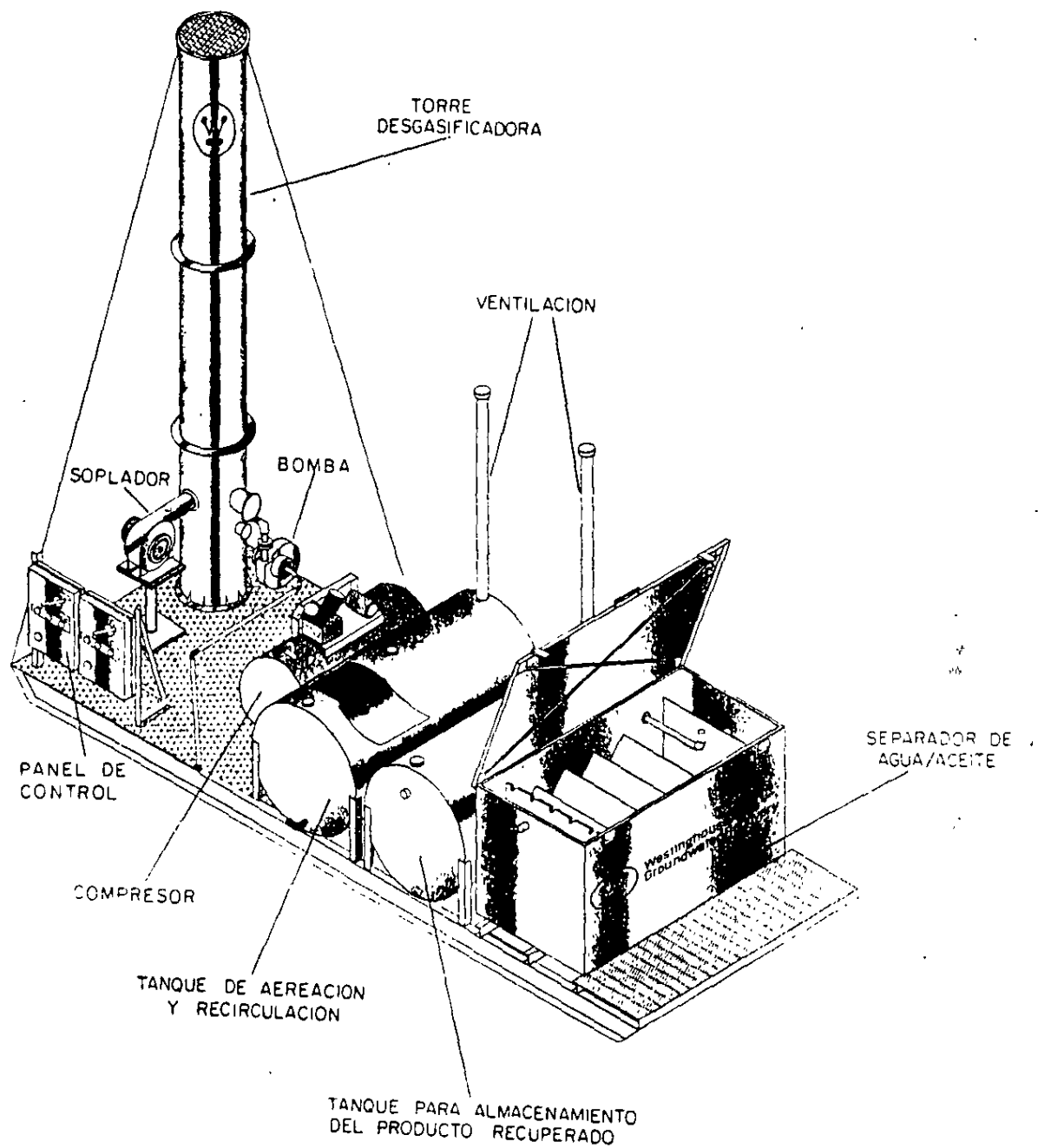
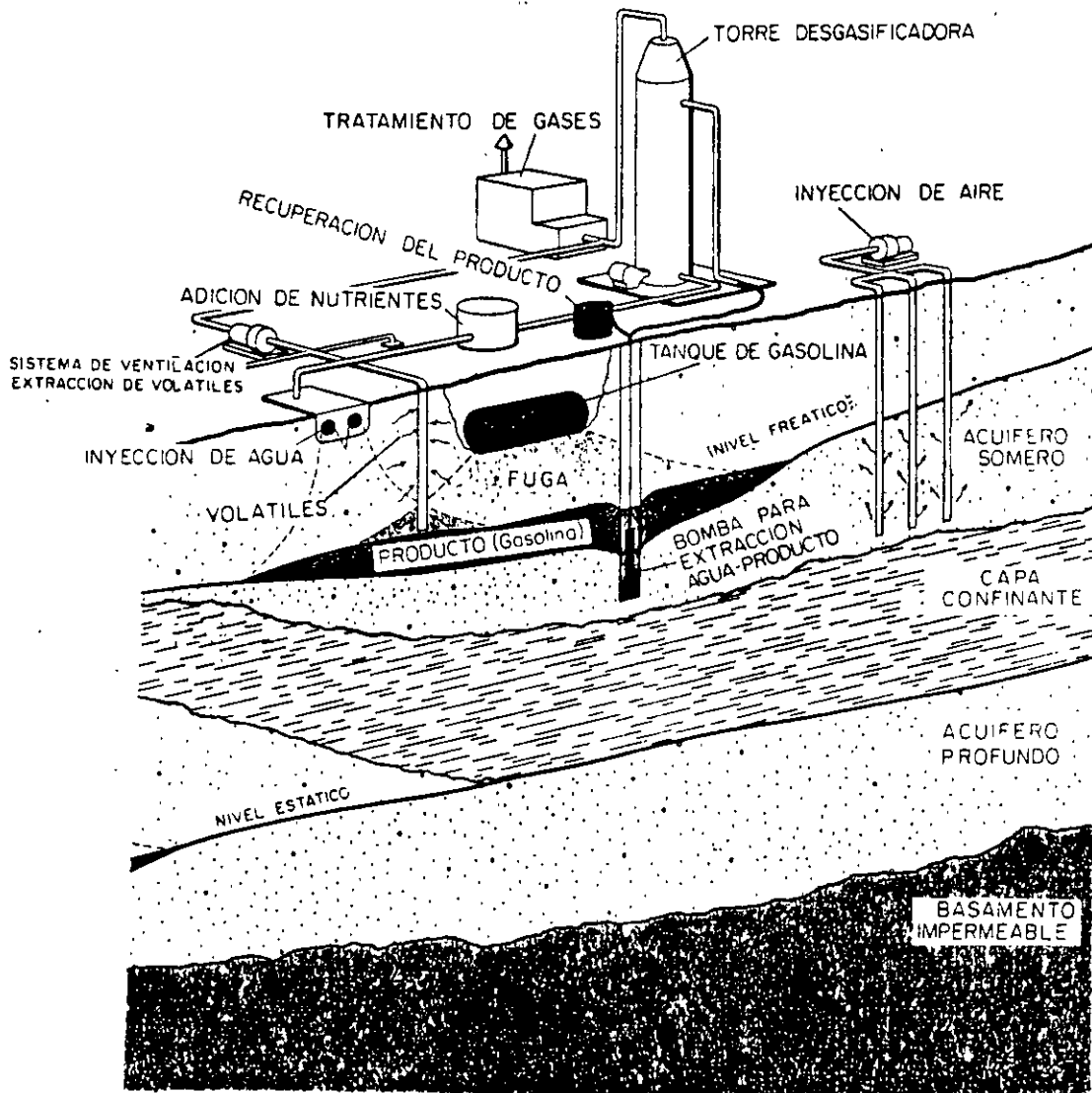
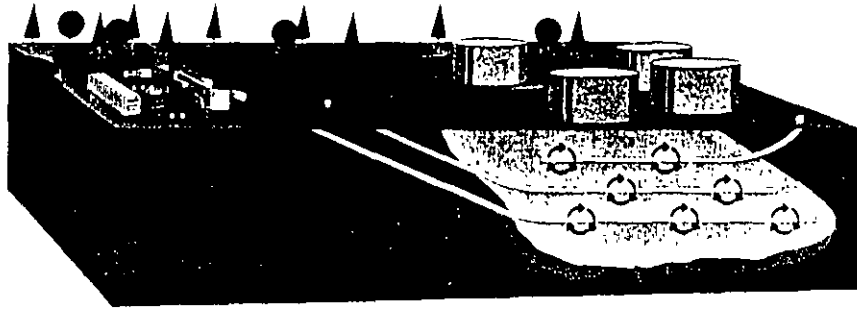


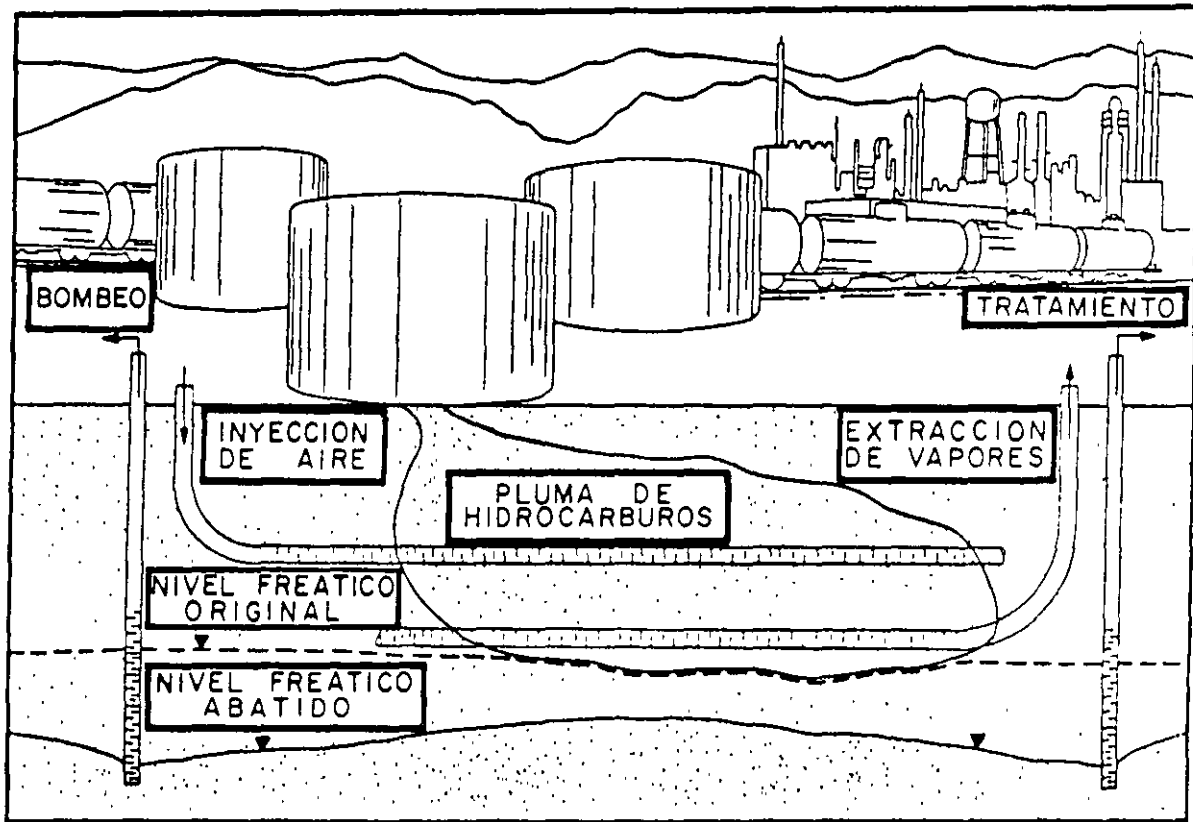
FIGURA 2 EQUIPO WESTINGHOUSE PARA EL TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS Y AGUA SUBTERRANEA EXTRAIDOS DEL SUBSUELO.

FIGURA 3 SISTEMA ORS/ENVIRONMENTAL EQUIPMENT PARA EXTRACCION Y TRATAMIENTO DE PRODUCTO LIQUIDO Y VOLATILES.





PERFORACION DE POZOS HORIZONTALES PARA SANEAMIENTO DRILEX.



CROQUIS ILUSTRATIVO MOSTRANDO UN TIPICO DERRAME DE HIDROCARBUROS Y EL METODO DE SANEAMIENTO MEDIANTE ABATIMIENTO DEL NIVEL FREATICO POR BOMBEO , EXTRACCION Y BIODEGRADACION DEL VOLATIL .

FIGURA 4.

FIGURA 5

SISTEMA ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS PARA EXTRACCION Y TRATAMIENTO DE PRODUCTO LIQUIDO Y VOLATIL

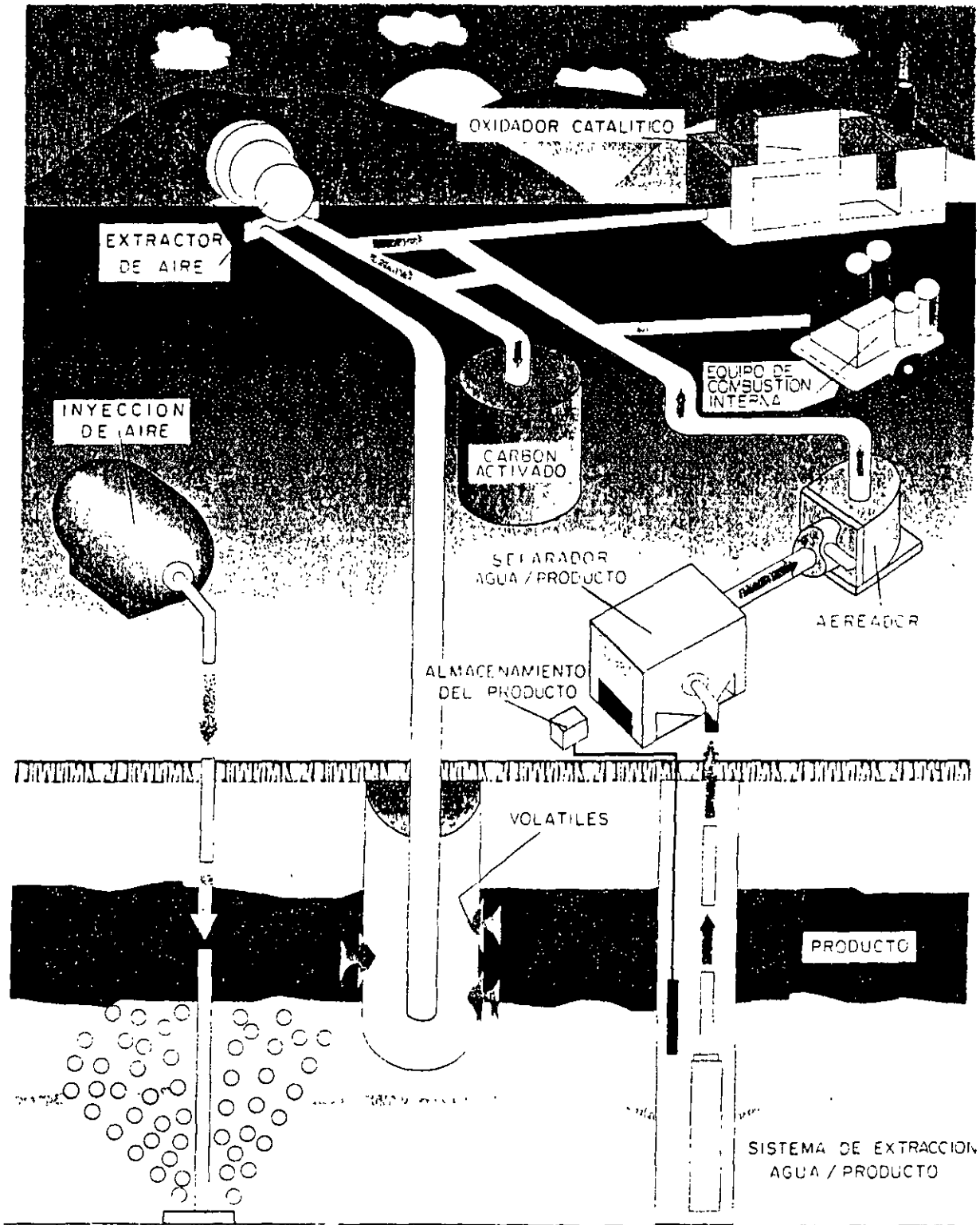
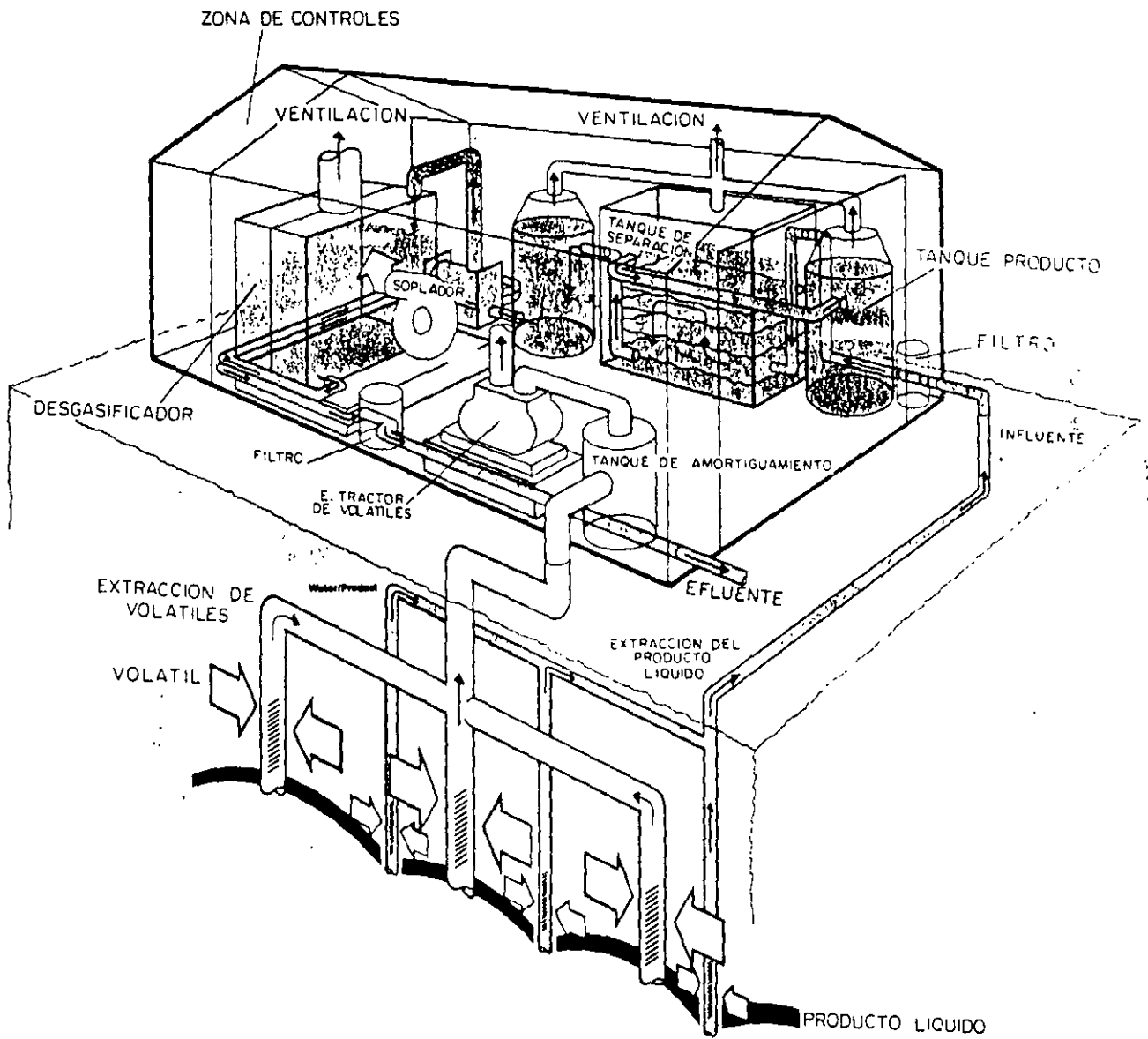


FIGURA 6 SISTEMA SENECA PARA LA EXTRACCION Y TRATAMIENTO DE PRODUCTO LIQUIDO Y VOLATIL.



CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN CON HIDROCARBUROS EN UN SUELO ARCILLOSO

Juan Manuel Lesser. Lesser y Asociados, S.A. de C.V.
Susana Saval. Instituto de Ingeniería, UNAM

RESUMEN

Sobre la superficie del terreno de una zona industrial, existieron fugas de combustibles cuya magnitud y fechas de derrame se desconocen. El subsuelo del lugar está formado por materiales arcillosos con un espesor de 40 metros, los cuales se encuentran saturados y dan origen a un acuitardo cuyo nivel freático se ubica a alrededor de 2 metros de profundidad. Las arcillas presentan baja permeabilidad, del orden de 1×10^{-9} m/seg, lo cual impide que los hidrocarburos circulen grandes distancias, limitando así la afectación a un área relativamente reducida. La zona de estudio tiene una superficie de aproximadamente 6.5 hectáreas y sobre ellas se realizaron 274 perforaciones someras, en las cuales se efectuaron mediciones de hidrocarburos volátiles, explosividad, profundidad al nivel freático y espesor de producto libre flotando sobre el manto freático. Prácticamente toda la zona se encontró afectada por la presencia de hidrocarburos volátiles, con más de 10000 ppm (1% v/v) medidos por arriba del nivel freático. Se delimitó la mancha de combustibles en fase libre, la cual presentó espesores de entre 10 y 30 centímetros, que en su mayoría corresponde a diesel y en menor proporción a mezclas de diesel con gasolina. Los análisis cromatográficos efectuados a las muestras del producto libre sugieren que en el sitio ocurrieron varios eventos de derrame, seguramente desde que las instalaciones entraron en operación.

Palabras clave: contaminación, hidrocarburos, acuitardo, permeabilidad, compuestos orgánicos volátiles, diesel, cromatografía

INTRODUCCIÓN

El importante manejo de combustibles que se da durante actividades industriales y comerciales ha traído como consecuencia afectaciones al ambiente, entre las cuales aquellas que impactan directamente a suelo y subsuelo han adquirido gran interés en los últimos años en México.

algunos horizontes de arena fina con arcilla, así como limos en diferentes proporciones. Pruebas realizadas en campo indicaron que la permeabilidad de los 2 metros superficiales varía entre 10^{-9} y 10^{-10} m/seg. Los materiales finos que constituyen a la planicie se encuentran saturados a partir de los 2 metros de profundidad. Debido a la baja permeabilidad de las arcillas, éstas se comportan como un acuitardo, ya que absorben y almacenan agua, la cual presenta poco movimiento debido a la retención molecular que ejercen las partículas de la arcilla.

El nivel freático presenta fluctuaciones de la temporada de lluvias donde se encuentra más cerca de la superficie, a la temporada de estiaje donde llega a abatirse hasta cerca de 3 metros de profundidad. Al abatirse el nivel, los combustibles se mueven para ocupar el espacio liberado por las aguas freáticas y posteriormente, en la época de lluvias el nivel sube, dejando una parte de los combustibles en fase libre, y la otra parte adsorbidos en la estructura del suelo.

DELIMITACIÓN DE LA ZONA CONTAMINADA

Con el objeto de localizar la zona contaminada en el subsuelo, se perforaron 274 pozos someros de medición que en su mayoría alcanzaron entre 3.00 y 3.30 metros de profundidad. La perforación de los pozos se llevó a cabo mediante el hincado de barras de acero con un diámetro de $\frac{3}{4}$ " y en ellas se realizaron mediciones *in-situ* de hidrocarburos volátiles, explosividad, profundidad al nivel freático y espesor del producto libre que se encontraba flotando sobre el manto freático (Lesser, 1995 a). Para la medición de hidrocarburos volátiles se utilizó un fotoionizador portátil marca Gastech modelo GT202 calibrado para hexano. La explosividad se midió con un explosímetro marca MSA; la profundidad al nivel freático con una sonda eléctrica y; el espesor de producto libre con ayuda de una pipeta de vidrio que se llevó hasta el nivel freático. Se perforaron otros 6 pozos a 10 metros de profundidad de los cuales se obtuvieron muestras continuas de suelo para identificar la litología del material geológico. Durante las perforaciones se obtuvieron muestras de producto libre, a las cuales se les realizaron análisis por cromatografía de gases, para la identificación de los combustibles presentes.

La medición de hidrocarburos volátiles se realizó a 2 profundidades. La primera a 0.90 m y la segunda por arriba del nivel freático. Con los resultados de la medición a 0.90 m, se trazó la configuración que se muestra en la figura 1A, donde se observan varias zonas

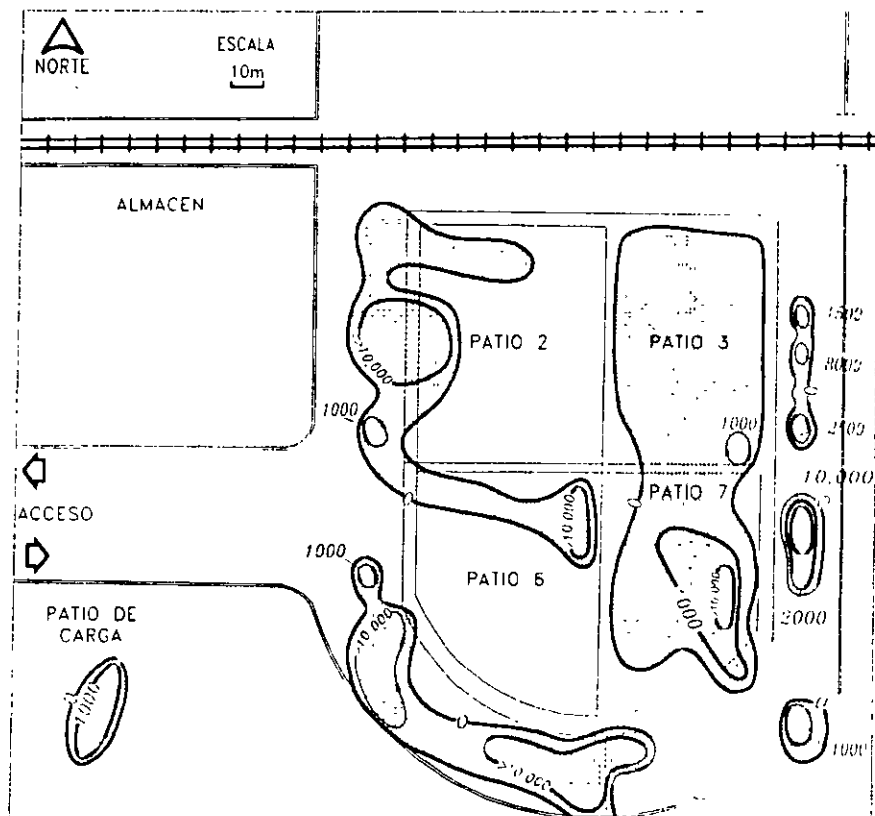


FIGURA 1A - CONFIGURACION DE HIDROCARBUROS VOLATILES EN ppm A 0.90m DE PROFUNDIDAD

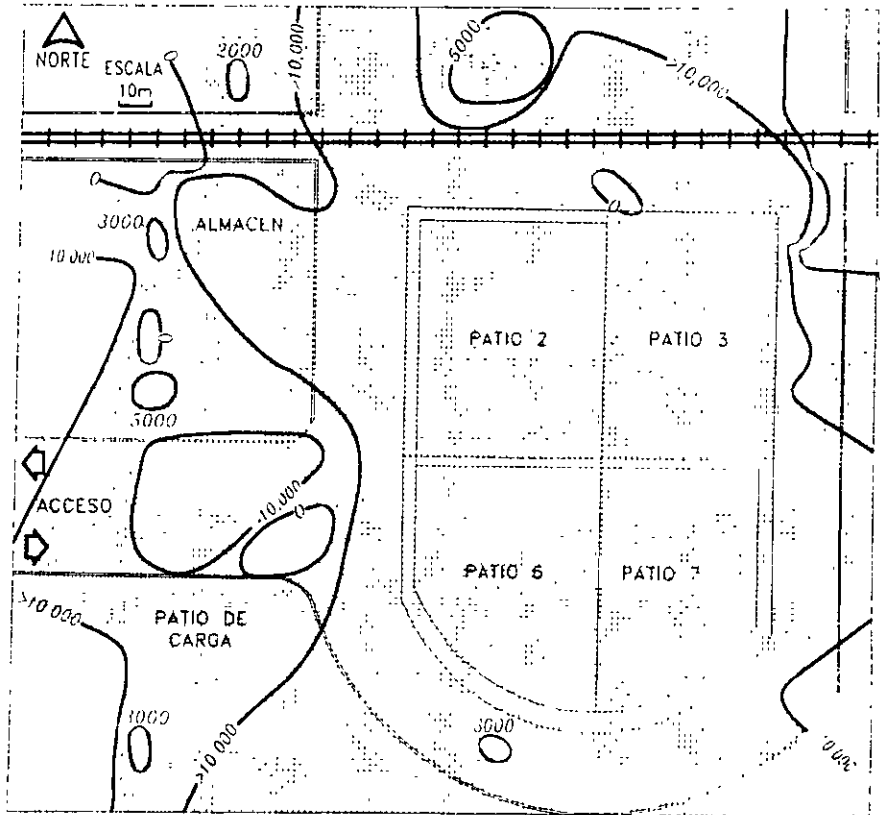


FIGURA 1B.- CONFIGURACION DE HIDROCARBUROS VOLATILES EN ppm MEDIDOS POR ARRIBA DEL NIVEL FREATICO

bien localizadas con concentraciones altas de hidrocarburos volátiles, hasta más de 10,000 ppm (1% v/v). Por lo que se respecta a la medición de hidrocarburos volátiles por arriba del nivel freático, se encontraron valores altos en prácticamente todo el predio (figura 1B).

La distribución del espesor de producto libre que se encontraba flotando sobre el nivel freático se muestra en la figura 2A, donde se observan espesores entre 10 y 30 centímetros, principalmente hacia la porción central de la zona de estudio.

Las muestras de producto libre presentaron diferentes coloraciones, desde el amarillo claro hasta un café verdoso muy oscuro. Inicialmente se consideró que el color tenía una relación directa con el tipo de combustible, pero después de los análisis se asumió que era una consecuencia del tiempo que los combustibles habían permanecido en el subsuelo y de los pigmentos naturales que se liberan por la presencia de los combustibles. De esta forma, los combustibles más frescos corresponden a las muestras de color más claro, mientras que los más antiguos al color más oscuro. Sin embargo, hubo casos en los que se encontraron gasolinas de color oscuro, con un alto contenido de los hidrocarburos más volátiles, seguramente debido a que la baja permeabilidad del suelo evitó su volatilización.

IDENTIFICACIÓN DE LOS COMBUSTIBLES CONTAMINANTES

Mediante análisis por cromatografía de gases de acuerdo al método EPA 8015 B (EPA, 1996), se identificó el tipo de combustibles presentes en el subsuelo, que en su mayoría fue diesel y en otros casos mezclas de diesel con gasolina. Por comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos con mezclas de gasolina y diesel los cuales se usaron como estándar, se estimó la proporción de los combustibles presentes en las muestras extraídas del subsuelo. Los resultados se muestran en la figura 2B.

MOVIMIENTO DE LAS AGUAS FREÁTICAS

Se realizó una nivelación diferencial de la superficie del terreno, a la cual se le restó la profundidad al nivel del agua subterránea, obteniéndose de esta manera la elevación del nivel freático respecto al nivel del mar. Con los datos generados se construyó la

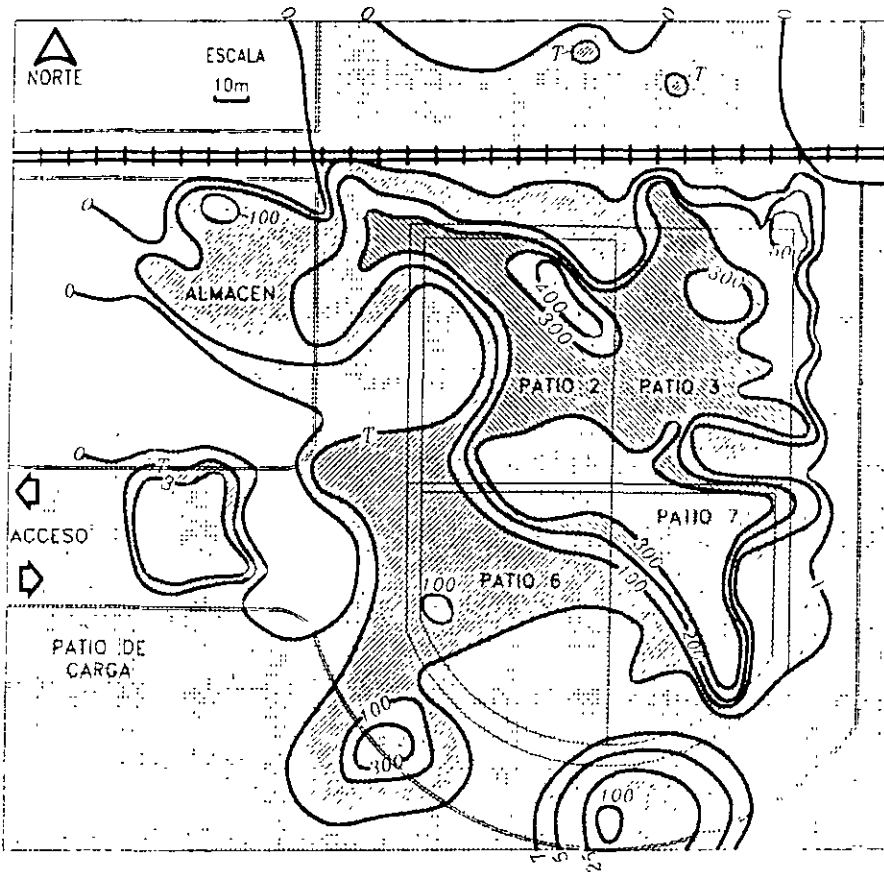


FIGURA 2A.- CONFIGURACION DEL ESPESOR DE PRODUCTO LIBRE EN (mm). T=TRAZAS

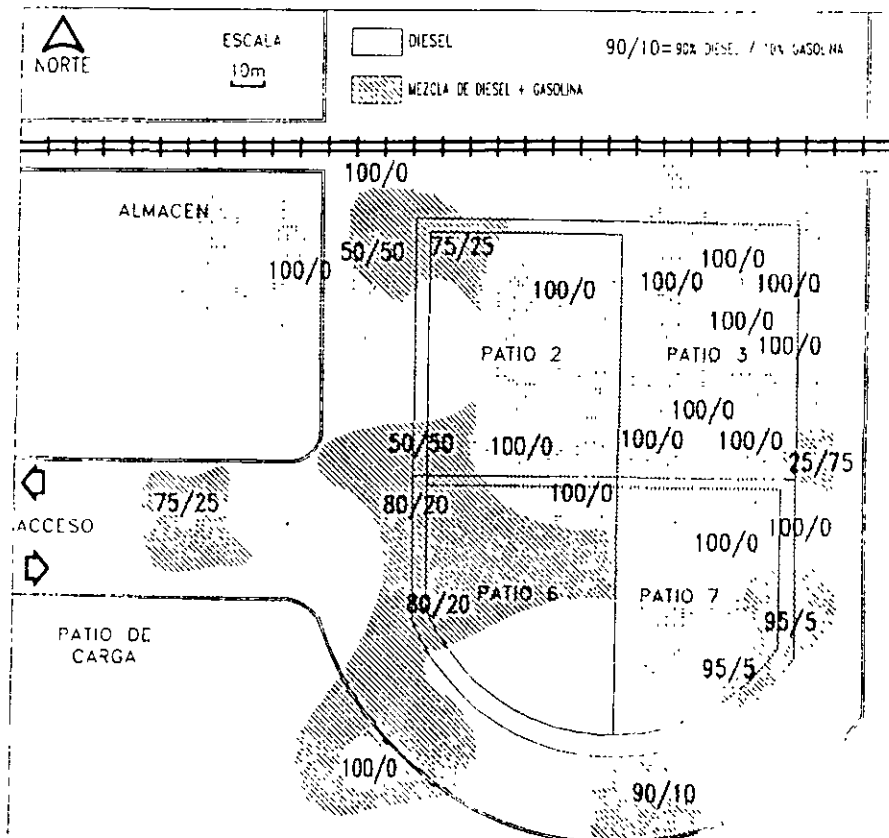


FIGURA 2B.- DISTRIBUCION DE GASOLINA Y DIESEL EN EL SUBSUELO

configuración que se muestra en la figura 3, donde se observan valores máximos en el patio 3, a partir de donde se forma una distribución radial la cual permite inferir la dirección de circulación de las aguas freáticas.

LITOLOGÍA DEL SUBSUELO

Para conocer la litología del subsuelo, se obtuvieron muestras continuas en 43 puntos distribuidos en todo el predio; el muestreo se realizó con cartuchos de acetato de 46.5 centímetros de longitud y 2.5 centímetros de diámetro, lo que permite la obtención de muestras de suelo inalteradas. En cada uno de los sondeos se obtuvieron de 3 a 4 núcleos, con los cuales se interpretó la litología. La profundidad de los pozos varió de 2.50 a 3.30 metros. Con los datos obtenidos se formó la sección geológica que se muestra en la figura 4A, donde se observa en la porción superficial, por debajo de la losa de concreto, una capa de arcilla y arena con espesor de aproximadamente 30 centímetros. A mayor profundidad se encontraron horizontes de materiales predominantemente arcillosos.

En la figura 4B correspondiente a la misma sección, se marcó la profundidad al nivel freático, la cual fluctúa alrededor de los 2 metros. Se hace notar que el nivel freático presenta ondulaciones, lo cual es un reflejo de la baja permeabilidad de las arcillas. En la misma figura 4B se marcó el espesor de producto libre flotando sobre el nivel freático, así como la zona donde fue evidente la presencia de hidrocarburos adsorbidos por las arcillas. Lo anterior demuestra que la heterogeneidad del subsuelo, da como resultado la existencia de zonas de mayor acumulación las cuales pueden estar muy cercanas a otras donde no existen rastros de contaminación.

Para conocer la permeabilidad del subsuelo se realizaron pruebas de tipo Lefranc de carga constante, de 0 a 1 metro y de 1 a 2 metros de profundidad. Los resultados obtenidos indicaron que la permeabilidad es reducida, del orden de 10^{-9} y 10^{-10} m/seg, lo cual confirmó que se trata de un material arcilloso, donde difícilmente puede circular un fluido. Este tipo de materiales presentan la propiedad de adsorber agua y no cederla, situación que también ocurre con los combustibles, donde las arcillas impiden que los contaminantes migren grandes distancias. Por la característica del suelo eminentemente arcilloso y de muy baja permeabilidad, el acuífero subterráneo que se encuentra a aproximadamente a 50 m de profundidad, se podría clasificar geohidrológicamente como poco vulnerable y de bajo riesgo de contaminación.

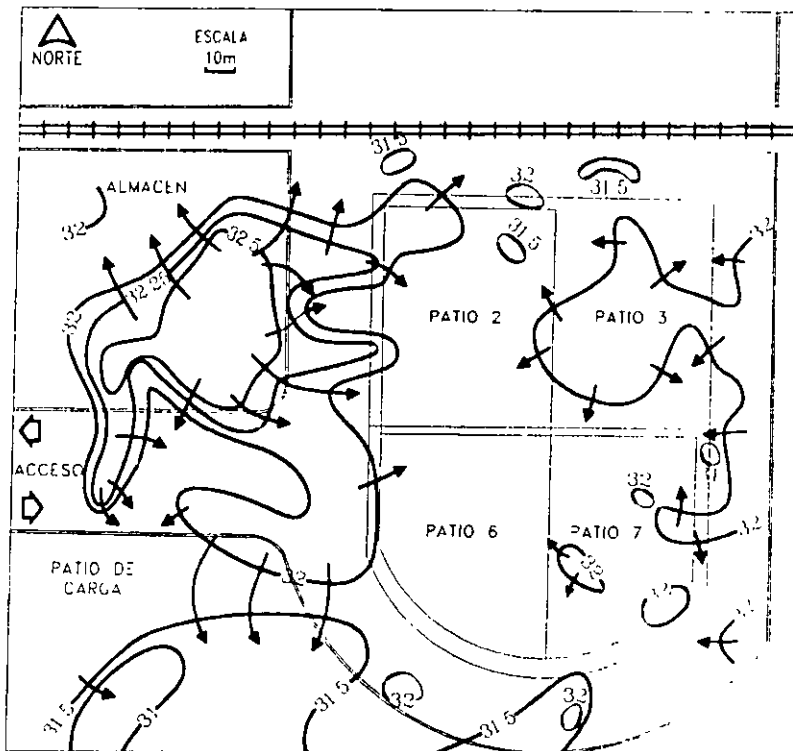


FIGURA 3.- CONFIGURACION DE LA ELEVACION DEL NIVEL FREATICO. → INDICA DIRECCION DEL FLUJO DE AGUAS FREATICAS; COTAS +2200 msnm

DISCUSIÓN

La baja permeabilidad de las arcillas podría considerarse una ventaja, ya que impide que los hidrocarburos en el subsuelo circulen grandes distancias, sin embargo, esta misma baja permeabilidad es una limitante que ofrece grandes dificultades para la remediación del subsuelo (Lesser, 1995b).

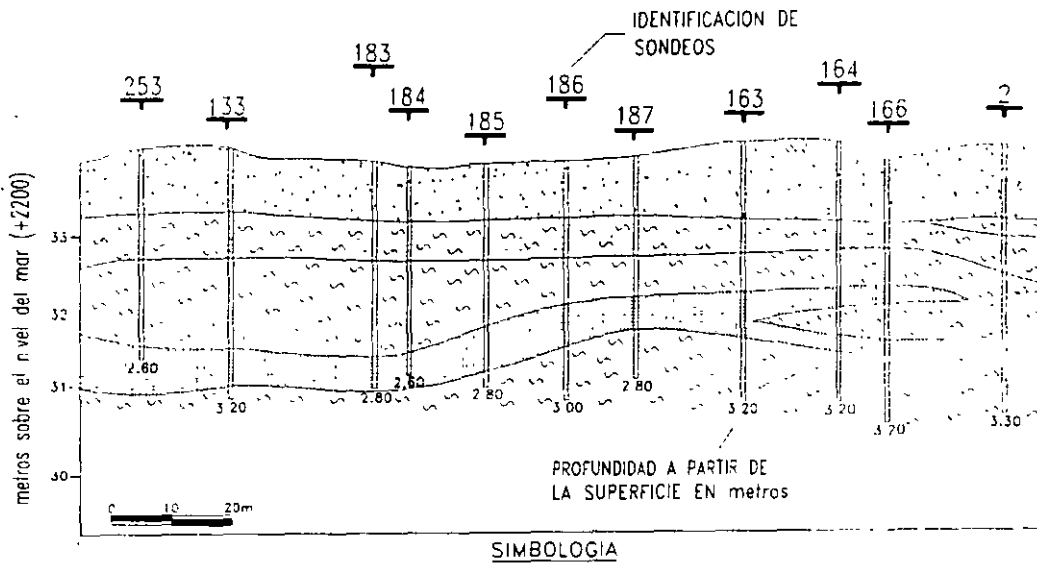
En casos de contaminación similares al presentado aquí, el saneamiento debe iniciar con una remediación física enfocada básicamente a la extracción de los combustibles en fase libre mediante pozos someros con caudales reducidos (Dragun, 1989). Posteriormente, se podría continuar con un lavado de suelo conocido como "flushing", el cual podría incluso aplicarse de manera simultánea a una biorremediación, para lo cual se podría analizar la capacidad degradadora de las bacterias nativas. Para este último caso, será también importante considerar las limitaciones que ofrece un suelo arcilloso, durante el suministro del oxígeno necesario para satisfacer los requerimientos metabólicos de las bacterias encargadas de la degradación de los hidrocarburos.

Experiencias bien documentadas, pero pocas de ellas publicadas, indican que para sitios de características similares al presentado serán necesarios de 5 a 10 años para demostrar evidencias firmes que aseguren el saneamiento del sitio (NGWA, 1998).

CONCLUSIONES

A través de la estrategia de prospección utilizada fue posible delimitar la zona de afectación en el subsuelo del sitio de estudio, debida a la presencia de hidrocarburos en fase libre, así como su influencia hacia los alrededores medida en forma de hidrocarburos volátiles y de explosividad. A pesar de que algunos de los derrames parecen haber ocurrido hace varios años, dicha afectación permanece "confinada" dentro de los límites del predio gracias al reducido movimiento de las aguas freáticas que es una consecuencia de la baja permeabilidad del material arcilloso.

El principal combustible contaminante en el subsuelo resultó ser diesel, aunque también se encontraron mezclas de diesel con gasolina. Su distribución es una función directa del tipo de producto derramado, aunque también tiene una importante influencia el



UBICACION: SECCION ESTE-OESTE AL CENTRO DEL PREDIO

FIGURA 4A.- SECCION MOSTRANDO EL TIPO Y DISTRIBUCION DE MATERIALES GEOLOGICOS QUE CONSTITUYEN EL SUBSUELO

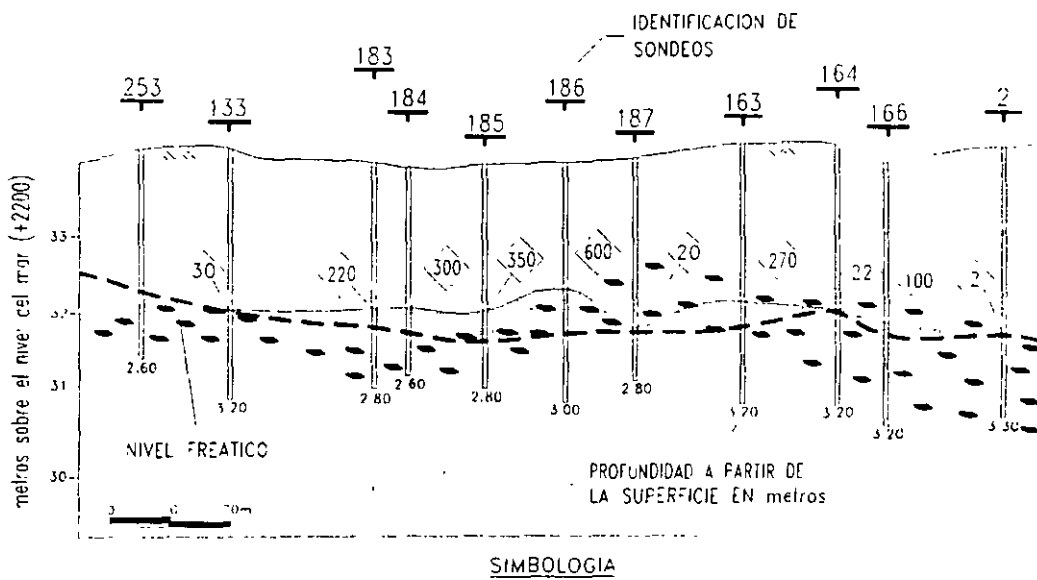


FIGURA 4B.- SECCION MOSTRANDO EL ESPESOR DE PRODUCTO LIBRE FLOTANDO SOBRE EL NIVEL FREATICO Y HORIZONTE CON HIDROCARBUROS ADSORBIDOS EN EL SUELO

movimiento vertical del nivel freático que se da entre las temporadas de lluvia y estiaje, así como la litología del subsuelo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue patrocinado por la Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Industrial de Pemex Refinación. Los autores agradecen el apoyo de los Ings. Florentino Montiel y Roberto Martínez durante la ejecución de los trabajos en campo.

REFERENCIAS

- Dragun J., (1989). *Recovery Techniques and Treatment Technologies for Petroleum and Petroleum Products in Soil and Groundwater*. En *Petroleum Contaminated Soils Volume I*, Calabrese E.J. and Kostecki P.T. Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 211- 217.
- Environmental Protection Agency (EPA), (1996). *Method 8015 B, Nonhalogenated organics using GC/FID*.
- Lesser J. M., (1995a). *Prospección de Contaminación por Hidrocarburos*. Revista del Colegio de Ingenieros Geólogos de México. Vol. 1, Núm. 6: pp 5-8.
- Lesser J. M., (1995b). *Saneamiento de Acuíferos Contaminados por Hidrocarburos*. Calidad Ambiental, Vol. II, Núm.5: pp 6-8.
- National Ground Water Association (NGWA), (1998). *Proceedings of the 1998 Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: prevention, detection and remediation*.
- Saval S., (1998). *La reparación del daño. Aspectos técnicos: Remediación y Restauración*. En: La responsabilidad jurídica en el daño ambiental. UNAM-Petróleos Mexicanos, México, pp 209-235.
- Saval S., and Lesser J.M., (1998). *Behavior of Diesel Contamination in an Unconsolidated Clayey Soil*. Proceedings of 4th International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development. Boston, MA, USA.

Abstract

On the subsurface of an industrial field, petroleum hydrocarbon spills were detected. The volumes and dates of the spills were unknown. The subsurface at this site is comprised of clay, functioning as an aquitard, with a thickness of 40 meters. The clay is saturated with a phreatic level 2 meters below ground surface. The clay has a very low hydraulic conductivity (10^{-9} m/sec) preventing migration of the hydrocarbons over large distances, affecting a relatively small area. The studied site has an area of approximately 6.5 hectares, where 274 shallow temporary monitoring perforations were completed. At these locations volatile hydrocarbons, explosivity, depth to phreatic level and the thickness of the free phase product floating on the phreatic level were measured. Practically all the zone showed more than 10 000 ppm (1% v/v) of volatile hydrocarbons above the phreatic level. The free phase product zone was delimited, having a thickness of 10 to 30 cm. Most of the free phase product was identified as diesel, and less frequently as a mix of diesel with gasoline. Chromatographic analyses of the free phase suggest that several spills have occurred at the site, possibly since it has been in operation.

Keywords: contamination, hydrocarbons, acuitard, permeability, volatile organic compounds, diesel, chromatography

Dirección institucional de los autores:

Juan Manuel Lesser Illades
Lesser y Asociados, S. A. de C.V.
Río Guadalquivir No. 3, Col. Pathé
Querétaro 76020, Qro., México
Tel. (4) 2231515
Fax (4) 2233361
Email: lesserjuanm@infosel.net.mx

Susana Saval Bohorquez
Instituto de Ingeniería, UNAM
Apartado Postal 70472
Ciudad Universitaria,
México, D.F. 04510
Tel. 5622-3324
Email: ssb@pumas.iingen.unam.mx

ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS DERRAMADOS AL SUBSUELO Y ESTUDIOS DE RIESGO EN UNA INSTALACIÓN INDUSTRIAL

Susana Saval, Instituto de Ingeniería, UNAM, Apdo. Postal 70472, México, D.F. 04510

Juan Manuel Lesser, Lesser y Asociados, S.A., Río Guadalquivir 3, Col. Pathé,
Querétaro, Qro. 76020

RESUMEN

Con la finalidad de identificar el tipo y concentración de los hidrocarburos derramados en el subsuelo de una instalación industrial, se realizaron análisis por cromatografía de gases a muestras de suelo, producto en fase libre y agua subterránea. En la mayoría de las muestras de producto libre se encontró diesel y en algunas más, mezclas de diesel con gasolina. En las muestras de suelo provenientes de diferentes profundidades hasta 10 m, se encontró acumulación de hidrocarburos contaminantes en varios estratos, que podrían ser el resultado de diferentes eventos de derrame, del tipo de material geológico, o bien, de las fluctuaciones del nivel freático. En algunos puntos la concentración de diesel fue cercana a los 20000 mg/kg, mientras que la gasolina se encontró en concentraciones menores a 1000 mg/kg. También se detectó metilterbutiléter (MTBE) como parámetro indicador de la presencia de gasolinas oxigenadas, así como plomo orgánico, que es un constituyente de gasolinas antiguas. Respecto a los hidrocarburos monoaromáticos volátiles (BTEX), los xilenos se detectaron con mayor frecuencia, además de los hidrocarburos poliaromáticos cuya presencia se hizo evidente en casi todos los casos. A pesar de que el sitio está muy afectado, el hecho de que el principal combustible contaminante sea diesel y que este se encuentra “confinado” en el acuitardo por debajo de la losa de concreto, reduce los riesgos toxicológico, geohidrológico y de explosividad bajo las condiciones actuales.

INTRODUCCIÓN

Las instalaciones destinadas al almacenamiento y distribución de combustibles destilados están constantemente expuestas a derrames, los cuales pueden suceder accidentalmente o por malas prácticas de operación. La infiltración de los combustibles al subsuelo, así como su distribución en los diferentes estratos y su destino, están función de las condiciones del sitio y de las características propias del subsuelo, entre las cuales, el tipo de material geológico, la presencia de un nivel de agua y el comportamiento del contaminante juegan un papel fundamental. Los hidrocarburos por su baja densidad tienden a flotar en el agua, por lo que cuando se encuentran en fase libre forman una capa cuyo movimiento depende del movimiento del agua. Su interacción con las partículas de suelo se da por afinidad, en los estratos donde hay un mayor contenido de materia orgánica y un mayor tiempo de contacto se favorece más la adsorción, lo cual se traduce en una mayor concentración de contaminante en el suelo. Para entender este comportamiento, se requieren varios análisis los cuales a su vez deben aportar información relacionada con el tipo de combustible, la localización de la fuente, el tiempo que ha transcurrido desde el derrame, la presencia de sustancias potencialmente peligrosas, así como su efecto en el ambiente. Todos estos aspectos conforman un esquema completo de caracterización, sobre el cual se establece la responsabilidad jurídica y el grado de contaminación del suelo, y también sirve como base en la toma las decisiones para su remediación (Saval, 1998).

En este trabajo se presentan los resultados de análisis y la distribución de hidrocarburos en el subsuelo de un sitio contaminado, se discute su comportamiento en función de las características del subsuelo y se analiza el riesgo de la contaminación con tres enfoques diferentes: toxicológico, geohidrológico y de explosividad.

DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

El sitio de estudio es una estación de almacenamiento de combustibles para abastecimiento de una zona industrial. El terreno ocupa un área de aproximadamente 6.5 hectáreas, donde se localizan tanques elevados distribuidos en 4 patios cuya superficie está pavimentada, y aunque no existen evidencias de derrames, en estudios previos se encontró presencia de hidrocarburos en

fase libre flotando sobre el nivel freático, que ocasionan lecturas de hidrocarburos volátiles superiores a 10000 ppm (1% v/v) en prácticamente todo el predio. La zona corresponde a una extensa planicie caracterizada por incluir una cubierta de materiales arcillosos con un espesor de alrededor de 40 metros. Existen horizontes de arena fina con arcilla, así como limos en diferentes proporciones, los cuales se encuentran saturados a partir de los 2 metros de profundidad, a la cual se detectó la presencia de producto en fase libre. Las pruebas realizadas en campo indicaron que la permeabilidad en los 2 m superficiales varía entre 10^{-9} y 10^{-10} m/seg, por lo que las arcillas se comportan como un acuitardo que absorbe y almacena agua, pero presenta poco movimiento (Lesser y Saval, 1999).

POZOS DE MUESTREO

Se perforaron pozos entre 3 y 10 metros de profundidad con ayuda de un rotomartillo que introduce cilindros muestreadores, los cuales llevan acoplados cartuchos de acetato de 46.5 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro. esto permitió la obtención de muestras continuas e inalteradas de suelo para los diferentes análisis. Durante las perforaciones se obtuvieron también muestras de aguas freáticas y de producto en fase libre. Estas últimas fueron previamente seleccionadas en función de su localización dentro de la zona afectada y su contraste de color, que varió del amarillo al café verdoso muy oscuro.

ANÁLISIS DE CONTAMINANTES

Las muestras inalteradas de suelo, aguas freáticas y combustibles en fase libre se analizaron mediante métodos específicos para identificar el tipo y concentración de los contaminantes como sigue: gasolina y diesel (USEPA, 1996), hidrocarburos monoaromáticos volátiles y metilterbutiléter (USEPA, 1986a), hidrocarburos poliaromáticos (USEPA, 1986b) y plomo orgánico (USEPA, 1993).

IDENTIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES EN FASE LIBRE

Se obtuvo el perfil cromatográfico típico para gasolina y diesel puros, cada perfil se considera como una “huella digital” que permite identificar la presencia de los combustibles (Baugh y Lovegreen, 1993; Potter, 1993). Se incluyeron también mezclas de gasolina y diesel en proporciones de 25:75, 50:50 y 75:25, cuyos perfiles sirvieron como referencia para establecer una proporción aproximada de los combustibles en las muestras de producto libre. En la figura 1 se presentan los 5 perfiles de referencia.

El perfil típico de gasolina presenta picos con tiempos de retención del orden de segundos hasta aproximadamente 15 minutos, mientras que el perfil típico de diesel se aprecia entre los 11 y 23 minutos. Los perfiles de las mezclas de gasolina y diesel presentan un gran número de picos que dan continuidad desde el inicio hasta los 23 minutos, pero se puede apreciar claramente la densidad de los picos que corresponden a la gasolina y al diesel. Por tratarse de una gasolina fresca en todos los casos están presentes los hidrocarburos volátiles de bajo peso molecular, que son los picos que sobresalen: a tiempos de retención cortos; la presencia de éstos se detecta a pesar de que la proporción de gasolina en la mezcla sea baja.

En la figura 2 se ilustra la localización las muestras de producto libre y el perfil cromatográfico correspondiente. En el caso de gasolinas, se estimó el grado de intemperismo o antigüedad (indicado con la letra *i*) por comparación con los perfiles estándar de la figura 1. La presencia de picos con tiempo de retención corto indicó una gasolina ligeramente intemperizada (*i**), mientras que la ausencia de picos indicó alto grado de intemperismo o antigüedad (*i****).

HIDROCARBUROS Y PLOMO ORGÁNICO EN SUELO

Las muestras de suelo fueron seleccionadas por su localización con respecto a la mancha de producto libre. La profundidad analizada se determinó previamente en función de su cercanía al nivel freático. Uno de los sondeos que se localizó fuera de la zona contaminada, se eligió como un punto blanco. Las muestras de los pozos 153 y 187, se analizaron desde la superficie hasta 3 m de profundidad, con el fin de conocer la distribución de los contaminantes adsorbidos. Las concentraciones fueron expresadas en mg/kg base seca.

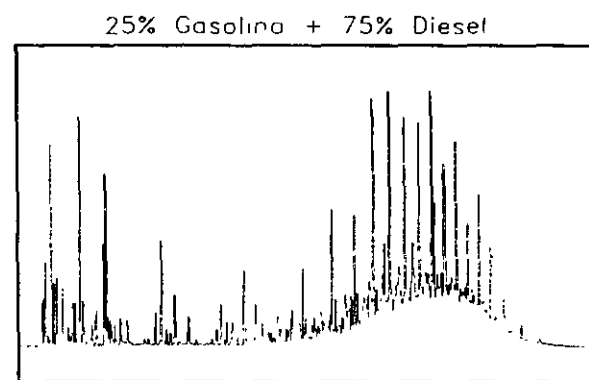
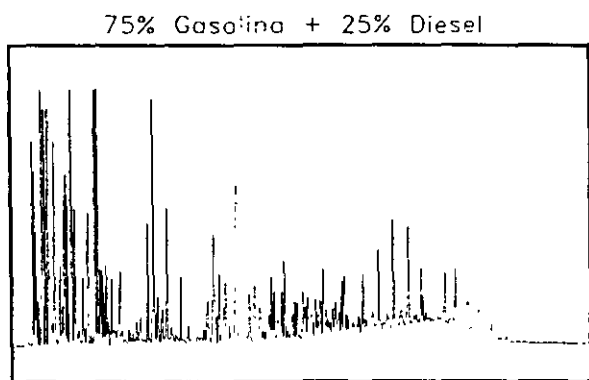
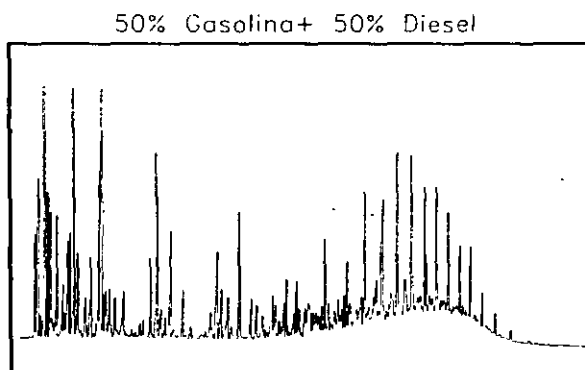
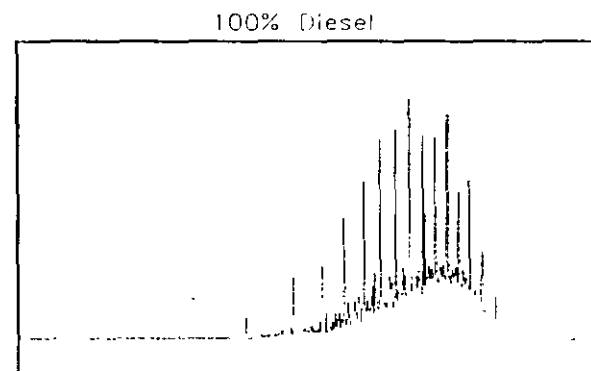
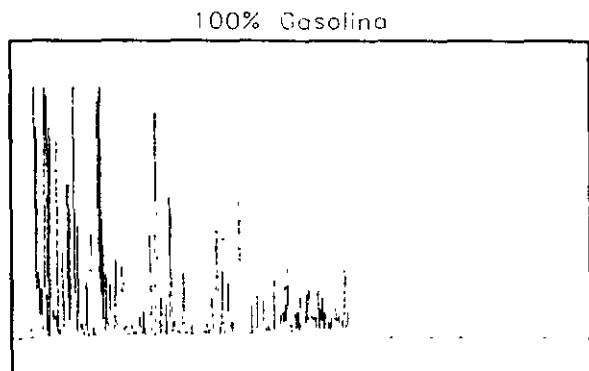
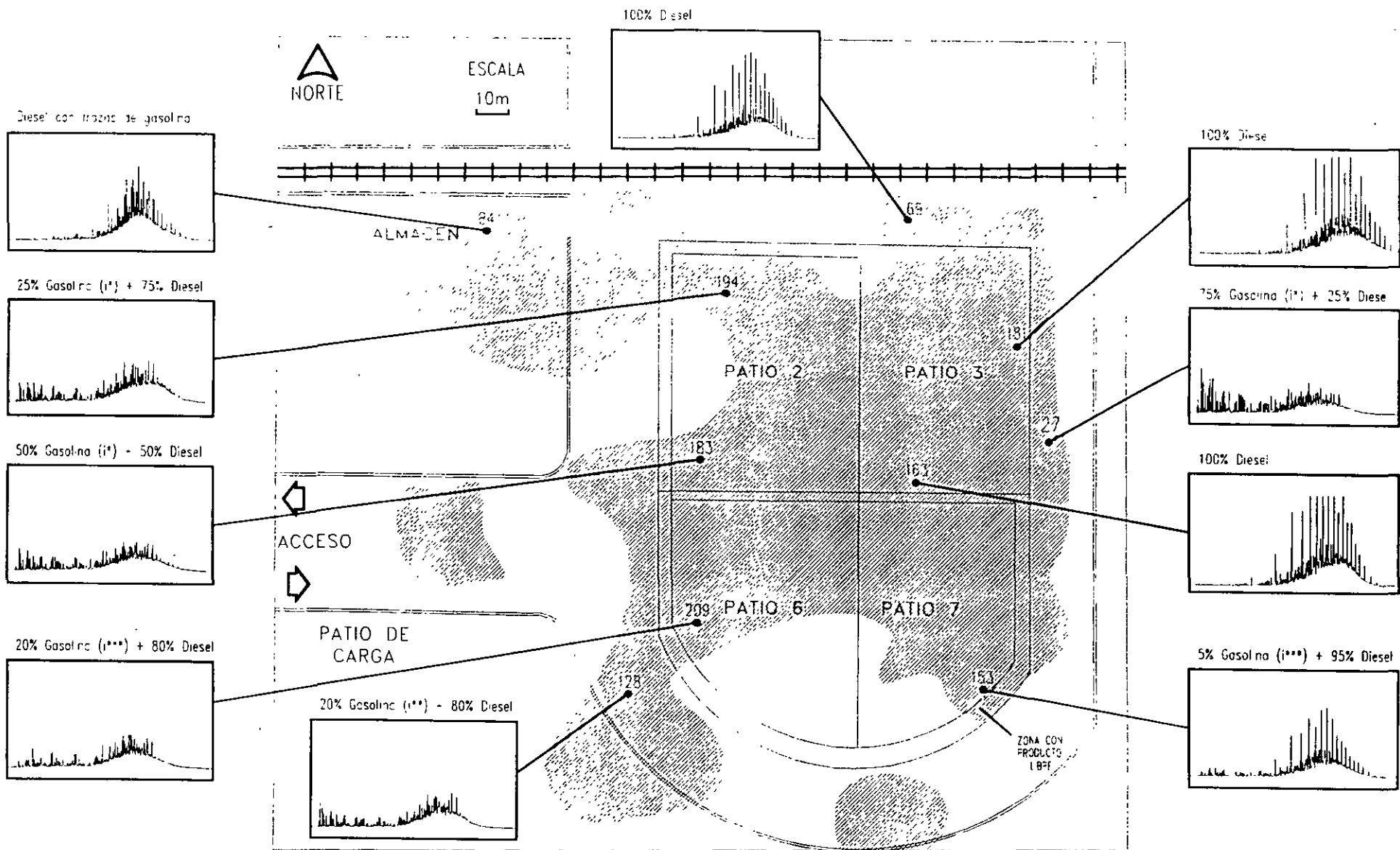


FIGURA 1. PERFILES CROMATOGRAFICOS DE GASOLINA, DIESEL Y MEZCLAS DE ESTOS.



i grado de intemperismo
 * ligero
 *** auto

FIGURA 2. IDENTIFICACION DE COMBUSTIBLES ACUMULADOS EN EL SUBSUELO.

1/7

En la figura 3 se presentan las concentraciones de gasolina, diesel y plomo orgánico obtenidas en muestras cercanas al nivel freático. Las concentraciones más altas que se encontraron corresponden a diesel, especialmente en el punto 250 con 9579 mg/kg, en ese punto también se encontró la más alta concentración de plomo orgánico, de 1512 mg/kg. El perfil de diesel obtenido en el pozo 153 indica que la más alta concentración de diesel se alcanzó a los 2 m, mientras que para el pozo 187 fue a 1.40 m. El plomo orgánico mostró una distribución irregular en los dos sondeos.

En la figura 4 se presentan los resultados de análisis de hidrocarburos monoaromáticos volátiles (BTEX) y metilterbutiléter (MTBE). La presencia de benceno, tolueno y etilbenceno (BTE) en su mayoría fue no detectable, con excepción de los puntos 187 y 269 que sí estuvieron presentes aunque en bajas concentraciones. Los xilenos fueron los que se presentaron con mayor frecuencia, la más alta concentración se encontró en el pozo 269 con 25.678 mg/kg. Estos resultados son típicos cuando el contaminante es diesel. En varios puntos se detectó la presencia de MTBE, un componente típico de las gasolinas oxigenadas que se caracteriza por su alta solubilidad en agua.

La concentración de hidrocarburos poliaromáticos (HPAs) se presenta en la figura 5. Una mayor variedad de éstos se encontró en el pozo 175, donde incluso se detectó la presencia de benzo(a)antraceno a una concentración de 0.284 mg/kg. El perfil del pozo 153 indica una mayor acumulación de fenantreno y naftaleno a 1.60 m de profundidad, mientras que para el pozo 187, la acumulación parece estar por debajo del nivel freático a 2.50 m de profundidad.

Por lo que respecta a los muestreos profundos, los resultados que se presentan en la figura 6, indican que los estratos más contaminados se encontraron entre los 6 y 10 m de profundidad, donde las concentraciones de diesel fueron superiores a los 6000 mg/kg. Conviene mencionar aquí, que en algunos casos las características del subsuelo dificultan la obtención de muestras verdaderamente representativas debido a dos razones principales, la primera es que es necesario cruzar la capa de producto libre, y la segunda que en estratos con mayor contenido de arenas, los

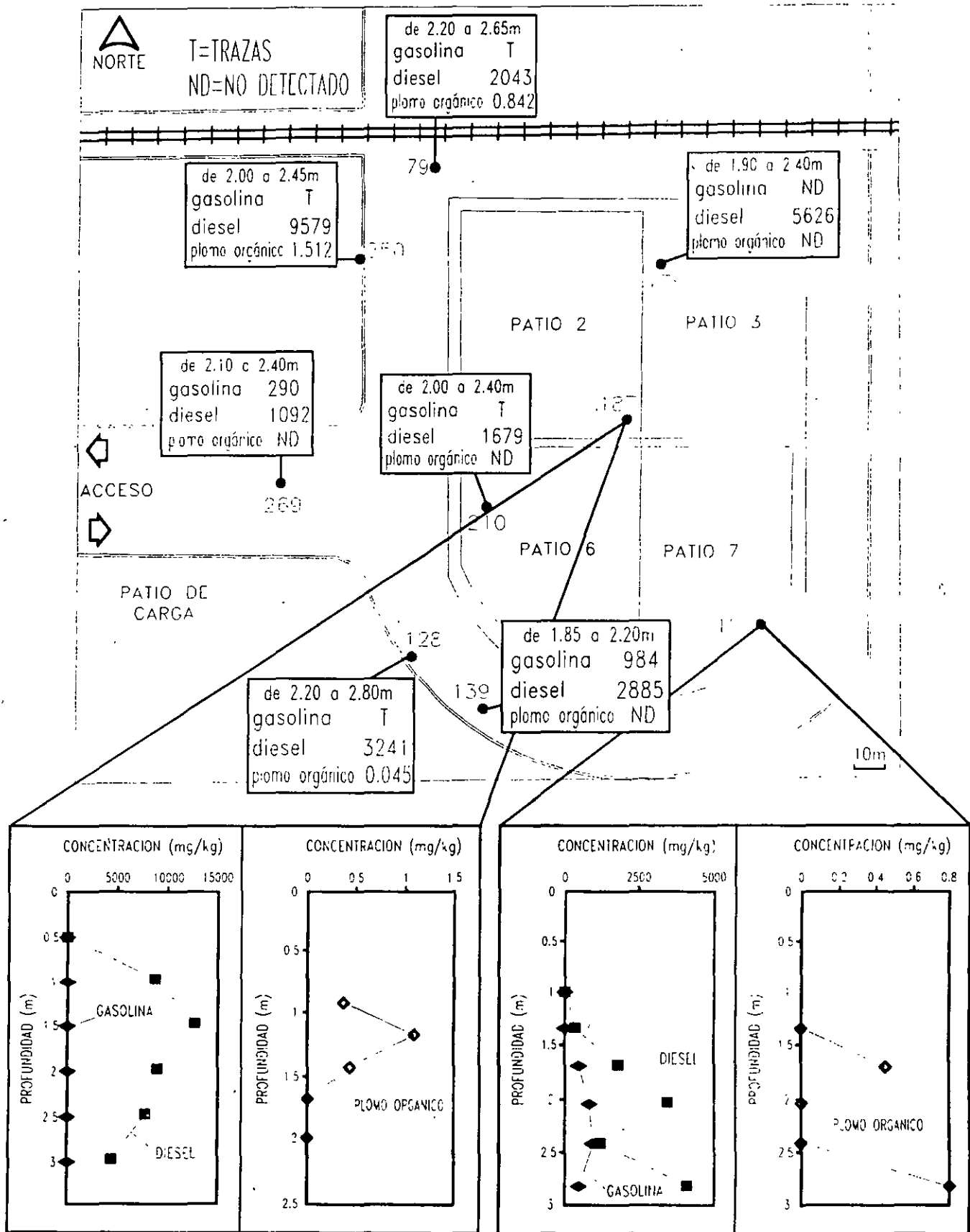


FIGURA 3.-GASOLINA, DIESEL Y PLOMO ORGANICO EN MUESTRAS DE SULLO mg/kg, BASE SECA

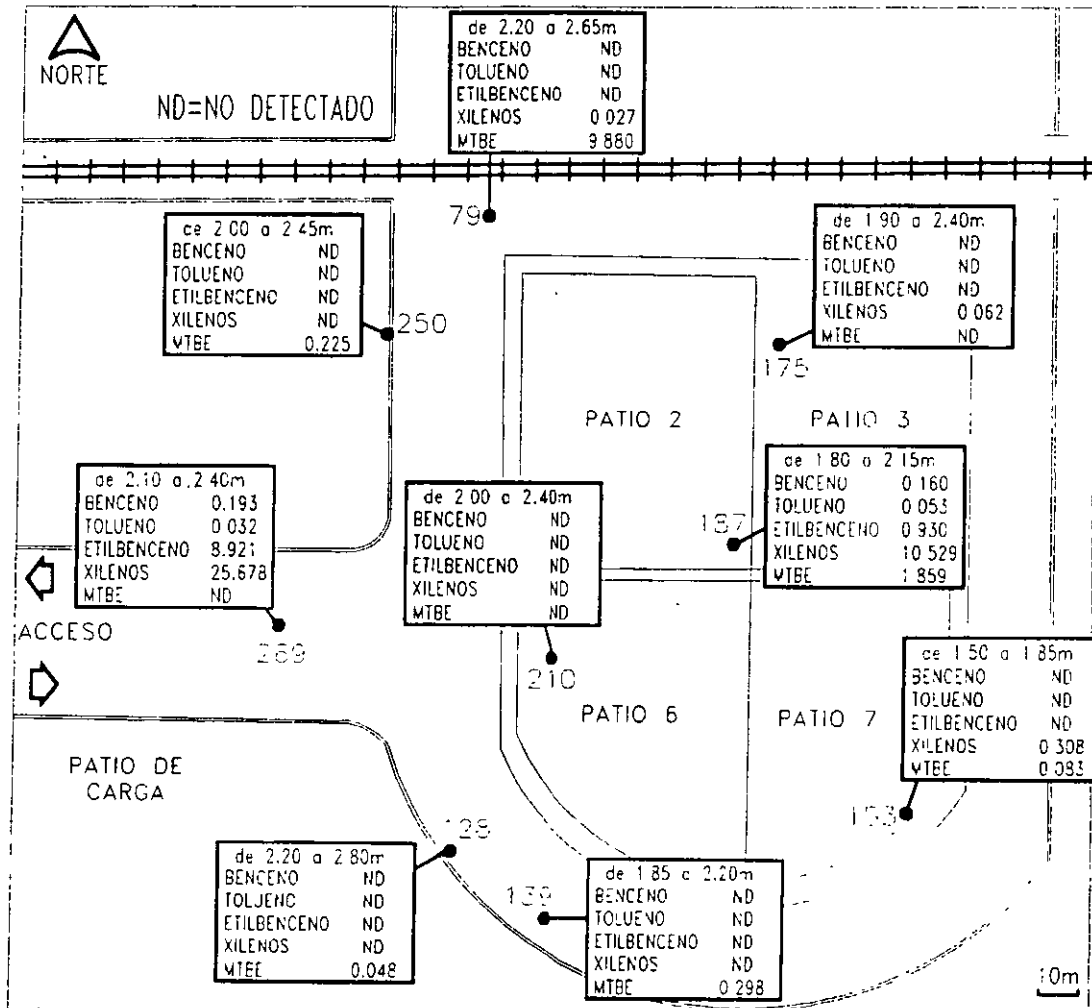


FIGURA 4.-HIDROCARBUROS MONOAROMATICOS VOLÁTILES (BTEX) Y METILTERBUTILETER (MTBE) EN MUESTRAS DE SUELO mg/kg. BASE SECA

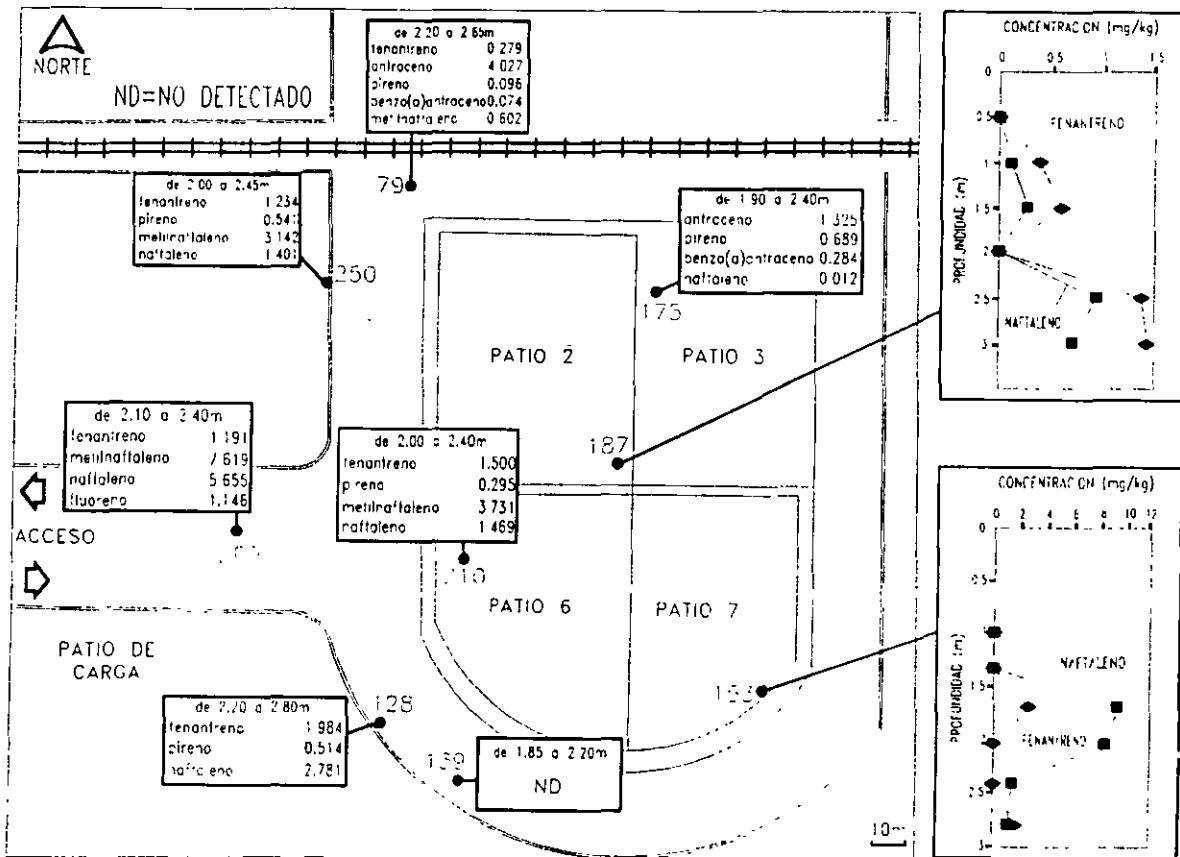


FIGURA 5.-HIDROCARBUROS POLIAROMATICOS (HPAs) EN MUESTRAS DE SUELO mg/kg. BASE SECA

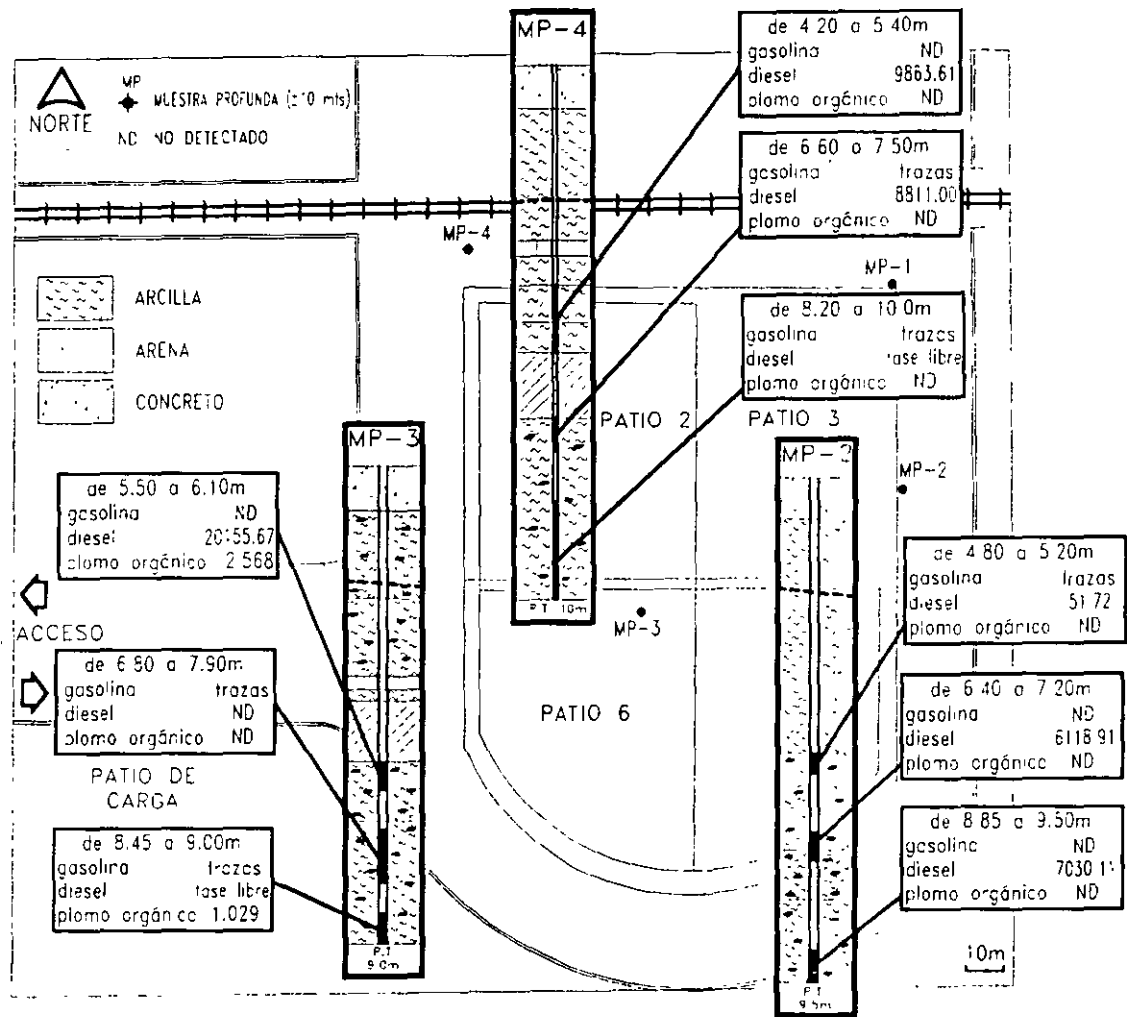


FIGURA 6.- GASOLINA, DIESEL Y PLOMO ORGANICO EN MUESTRAS PROFUNDAS DE SUELO mg/kg, BASE SECA

hidrocarburos se desorben fácilmente y pareciera que están en fase libre, aunque en el sitio mismo no ocurra así.

HIDROCARBUROS EN AGUAS FREÁTICAS

Las muestras de aguas freáticas se obtuvieron de 3 pozos localizados fuera de la mancha de producto libre, pero muy cerca de los límites de ésta. Los resultados indicaron concentraciones no detectables de BTEX y de MTBE, lo cual confirma que los hidrocarburos prácticamente no se mueven debido a la baja permeabilidad de las arcillas que conforman el subsuelo.

EVALUACIÓN DE RIESGO

Una vez que se obtuvo la distribución de los hidrocarburos se realizó la evaluación de riesgo, con tres enfoques diferentes: toxicológico, geohidrológico y de explosividad.

El riesgo toxicológico determina los posibles efectos adversos a la salud humana que puedan resultar como consecuencia de un derrame de contaminantes. En el estudio se identifican sustancias que por su naturaleza representan algún riesgo a la salud, así también, se determinan los diversos mecanismos naturales de transporte por los que pueden migrar. También, es posible definir el grado de peligrosidad de la contaminación, estimar los límites máximos permisibles para sustancias específicas y determinar las acciones correctivas, a fin de disminuir o eliminar los efectos potenciales al ambiente y a la población circundante.

La metodología utilizada en este estudio se fundamentó en los estándares de la USEPA (1989), así como en la metodología establecida por la ASTM (1995) y en las concentraciones de riesgo referidas por la USEPA (1999). Como punto de partida se utilizaron los resultados de análisis presentados anteriormente y junto con la información toxicológica de cada contaminante, se identificaron las sustancias de preocupación potencial (SPP). Entre ellas, el benceno que es carcinogénico a humanos por lo que pertenece a la clase A, así como el benzo(a)antraceno que es presumiblemente carcinogénico, con una categoría B2. El metilterbutiléter (MTBE) no tiene categoría carcinogénica, ya que es un compuesto novedoso que ha sido utilizado únicamente

como trazador. El antraceno no presenta movilidad, ni lixiviación, ni evaporación, se puede presumir que se queda estático en el suelo. En los casos donde la concentración de una sustancia se reportó como no detectable (ND), se consideró la mitad del límite de detección en los cálculos.

Para el estudio se establecieron 3 rutas de exposición: ingestión, contacto dérmico e inhalación de vapores por trabajadores y por residentes. A partir de la información generada se estableció que el sitio por sus características presentó un factor general de riesgo de cáncer de 3.17×10^{-3} , es decir, que uno de cada 317 residentes podría ser afectado por cáncer. El índice de riesgo por toxicidad, fue de 12.06, este valor corresponde al número de veces que está por encima de la dosis segura de exposición a los hidrocarburos analizados. Respecto a los límites permisibles, únicamente el metilnaftaleno resultó estar en una concentración más alta que la estimada a partir de los valores de referencia (USEPA, 1999).

El límite máximo permisible para gasolina y diesel en suelo, está considerado en los Criterios Interinos de Limpieza establecidos por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Cancino y col., 1998). En suelos de uso industrial, las concentraciones máximas deberán ser: gasolina 500 mg/kg, diesel 2000 mg/kg, benceno 50 mg/kg, xilenos 100 mg/kg y benzo(a)antraceno 8 mg/kg.

Para evaluar el riesgo geohidrológico o vulnerabilidad del acuífero profundo, se revisaron las características del subsuelo, como son: la profundidad al nivel estático, la recarga neta, el tipo de roca, el tipo de suelo, la pendiente del terreno, el material de la zona vadosa y su permeabilidad. De acuerdo con el programa DRASTIC, desarrollado por la USEPA, a cada una de las características anteriores se le da un número y un peso específico, al final se conjunta la información y se obtiene un valor que sirve como criterio para estimar el riesgo (Herr, 1987).

El sitio referido en este estudio se caracteriza por haber sido parte de antiguos lagos, consisten en arcillas desarrolladas a partir de tobas y cenizas volcánicas con espesor de 40 m que forman un acuitardo, o sea, un material que permite la entrada de agua, pero que la libera muy lentamente. Bajo las arcillas lacustres se encuentran depósitos aluviales con un espesor aproximado de 200 metros, donde se aloja el acuífero de la región. El nivel estático se encuentra a más de 45 m de

profundidad, la recarga neta es de 25 mm, prácticamente no hay pendiente y la permeabilidad es muy baja. Lo anterior, permite establecer que el sitio presenta un bajo riesgo geohidrológico.

Para analizar el riesgo de explosividad, se tomaron como referencia las lecturas de hidrocarburos volátiles superiores a 10 000 ppm (1% v/v) y de explosividad del 100 % LEL (Lower Explosion Limit) obtenidas en un estudio previo (Lesser y Saval, 1999). De acuerdo a la NFPA (1999) el diesel registra los siguientes índices: $NFPA_{Health}=1$; $NFPA_{Flammability}=2$ y $NFPA_{Reactivity}=0$, su temperatura de inflamación es de 52°C a 1 atm de presión y su volatilidad es baja. A partir de esta información se puede establecer que el riesgo de explosividad en el sitio es reducido, si se toma en cuenta que el problema de contaminación se encuentra "confinado" en el nivel freático y aislado del ambiente por una losa de concreto.

CONCLUSIONES

Los análisis realizados revelaron la acumulación de contaminantes en varios estratos del subsuelo, que podrían corresponder a diferentes eventos de derrame, a los diferentes tipos de material geológico o al movimiento vertical del nivel freático. Este último aspecto es importante, ya que representa un comportamiento cíclico, esto es, cuando el nivel freático se eleva durante la temporada de lluvias, la mayor parte de los hidrocarburos permanece en fase libre y sube junto con el nivel, mientras que otra parte se queda adsorbida en el suelo; posteriormente, cuando el nivel freático baja en la temporada de estiaje, los hidrocarburos ocupan el espacio liberado por el agua, permitiendo así su adsorción en el suelo. A diferencia del proceso anterior que es dinámico, la baja permeabilidad de las arcillas ha limitado el movimiento horizontal de los hidrocarburos en fase libre, por lo que éstos aún se encuentran dentro del predio.

El metilterbutiléter (MTBE) que es un parámetro indicador de la presencia de gasolinas oxigenadas, se detectó en la mayoría de las muestras analizadas, mientras que el plomo orgánico que es un constituyente de gasolinas tipo Nova, se detectó en muy pocos puntos. Lo anterior podría sugerir que el mayor volumen de gasolina derramada ha ocurrido dentro de los diez últimos años, a partir de la comercialización de la gasolina Magna. La presencia de xilenos,

además de los hidrocarburos poliaromáticos, es consecuencia de una mayor presencia de diesel, en proporción a la gasolina.

El principal problema de contaminación se refiere básicamente a la presencia de producto libre que flota sobre el manto freático y debajo de losas de concreto, por lo tanto no está expuesto a los trabajadores y mucho menos a los residentes. Los análisis químicos demostraron que la concentración de volátiles es reducida por lo que la emisión de vapores hacia los alrededores también es mínima.

A pesar de que los análisis toxicológico, geohidrológico y de explosividad obtenidos para este sitio en particular sugieren un bajo riesgo bajo las condiciones actuales, eso no significa que no deban tomarse medidas para remediar el sitio. La presencia de hidrocarburos en fase libre obliga en principio a una remediación física a través de alguna técnica de extracción, ya que de ocurrir una desestabilización del subsuelo por eventos naturales, como fracturas, o bien, por la ejecución de alguna obra civil en los alrededores, se podrían abrir caminos para facilitar la migración del producto libre hacia mayores profundidades. Si los hidrocarburos alcanzaran el acuífero, el riesgo geohidrológico aumentaría y esto a su vez se traduciría en un riesgo toxicológico, considerando que el agua del acuífero podría utilizarse para consumo humano.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue patrocinado por la Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Industrial de Pemex Refinación. Los autores agradecen el apoyo de los Ings. Florentino Montiel y Roberto Martínez durante la ejecución de los trabajos en campo, a los Ings. Miguel Angel Juárez y Eleazar Rojas durante los análisis de laboratorio y al Ing. Héctor Zegarra durante la realización de los estudios de riesgo.

REFERENCIAS

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. *Standard Guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. Designation: E 1789-5, 51 pp.

- Baugh A.L. and Lovegreen J.R., 1993. Differentiation of Crude Oil and Refined Petroleum Products in Soil. En *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils*. Calabrese E.J. and Kostecki P.T. Eds., Lewis Publishers. Boca Raton, USA., 25-47.
- Cancino M.A., Rodriguera J.D. y Muñoz J.M., 1998. Restauración de sitios contaminados, el papel de la autoridad. *Teorema*, septiembre: 73-75.
- Herr R. S., 1987. DRASTIC: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. *Environmental Research Laboratory. National Ground Water Association*. Publisner Ada, Okla.
- Lesser J.M. y Saval S., 1999. Caracterización y comportamiento de la contaminación con hidrocarburos en un suelo arcilloso. Sometido para su publicación a la Revista de Ingeniería Hidráulica en México, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- National Fire Protection Association (NFPA), 1999. Chemical Hazard Labels, <http://www.orcbs.msu.edu/chemical>.
- Potter T.L., 1993. Analysis of Petroleum Contaminated Soil and Water. En *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils*. Calabrese E.J. and Kostecki P.T. Eds., Lewis Publishers. Boca Raton, USA., 1-14.
- Saval S., 1998. La reparación del daño. Aspectos técnicos: Remediación y Restauración. *La responsabilidad jurídica en el daño ambiental*. UNAM-Petróleos Mexicanos, México, pp 209-235.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986a. *Method 8240*, Gas Chromatography / Mass Spectrometry for Volatile Organics.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986b. *Method 8100*, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Vol. I *Human Health Evaluation Manual* (Part A). US Department of Commerce, Washington.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1993. *Method 7240*, Flame Atomic Adsorption: Organic Lead.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996. *Method 8015*, Nonhalogenated Organics using GC/FID.

REMEDIACIÓN *IN SITU* DE UN SUELO ARCILLOSO CONTAMINADO CON HIDROCARBUROS EN FASE LÍQUIDA Y ADSORBIDOS

Juan Manuel Lesser. Lesser y Asociados, S.A. de C.V.
Río Guadalquivir 3 Col. Pathé, Querétaro 76020, Qro. México
lesserjuanm@infosel.net.mx

Susana Saval*. Instituto de Ingeniería, UNAM
Apdo. Postal 70472 Cd. Universitaria 04510, D.F. México
ssb@pumas.iingen.unam.mx

RESUMEN

El subsuelo del sitio de estudio, que corresponde a un terreno industrial, está constituido por materiales arcillosos que se encuentran saturados y dan origen a un acuitardo cuyo nivel freático se ubica a alrededor de 2 metros de profundidad. Como producto de derrames accidentales que ocurrieron en el pasado, se acumularon hidrocarburos en fase líquida con un espesor entre 10 y 30 cm. La baja permeabilidad de las arcillas, del orden de 1×10^{-9} m/seg, ha impedido que los hidrocarburos circulen grandes distancias, limitando el área de afectación a una zona relativamente reducida. Los hidrocarburos en su mayoría corresponden a diesel y en otros casos a mezclas de diesel con gasolina. Se inició la **remediación física** que consistió en la extracción del producto libre, del que se recuperaron 13,000 litros en 4 meses. Después de realizar varias pruebas en el laboratorio, se aplicó una **remediación química *in situ***, mediante la inyección de agentes tensoactivos en solución y la extracción del licor de tratamiento, es decir, la mezcla de agua subterránea, hidrocarburos disueltos y agentes tensoactivos. El suelo de la zona tratada mostró una reducción importante en la concentración de diesel y gasolina. Finalmente, el licor de tratamiento se sometió a una **biorremediación** en reactores a nivel piloto en superficie, donde se abatió la concentración de gasolina y la concentración de diesel se redujo de más de 17000 mg/l a menos de 350 mg/l.

Palabras clave: *agentes tensoactivos, desorción, remediación física, remediación química, biorremediación*

DESCRIPCIÓN DEL SITIO

El sitio de estudio es una estación de almacenamiento de combustibles para abastecimiento de una zona industrial, cuya superficie de aproximadamente 6.5 hectáreas, está pavimentada. En estudios previos se encontró presencia de hidrocarburos en fase libre flotando sobre el nivel freático, que ocasionan lecturas de hidrocarburos volátiles superiores a 10000 ppm (1% v/v) en prácticamente todo el predio. La zona corresponde a una extensa planicie caracterizada por una cubierta de materiales arcillosos con un espesor de alrededor de 40 metros. Existen horizontes de arena fina con arcilla, así como limos en diferentes proporciones, los cuales se encuentran saturados a partir de los 2 metros de profundidad, a la cual se detectó la presencia de producto en fase libre en espesores entre 10 y 30 cm de espesor. Las pruebas realizadas en campo indicaron que la permeabilidad en los 2

m superficiales varía entre 10^{-9} y 10^{-10} m/seg, por lo que las arcillas se comportan como un acuitardo que absorbe y almacena agua, pero presenta poco movimiento (Lesser y Saval, 1999). De los resultados de análisis se obtuvo la distribución de hidrocarburos en el subsuelo, se encontró que en su mayoría fue diesel en concentraciones tan altas como 20000 mg/kg, mientras que la gasolina se encontró en concentraciones menores a 1000 mg/kg. Se detectó la presencia de plomo orgánico y de metilterbutiléter lo cual indicó que se trata de gasolinas antiguas y oxigenadas, algunas de ellas con bajo grado de volatilización por estar confinadas en el subsuelo. Prácticamente no se detectaron benceno, tolueno y etilbenceno, pero si estuvieron presentes los xilenos, así como hidrocarburos poliaromáticos constituyentes típicos del diesel. A pesar de la presencia de producto libre en el subsuelo el riesgo a la salud y el riesgo geohidrológico resultaron ser bajos (Saval y Lesser, 1999).

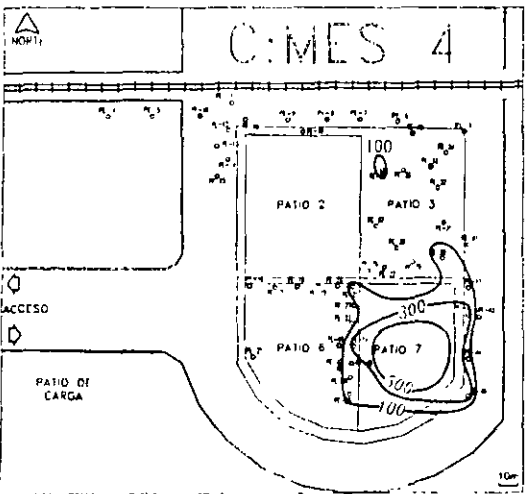
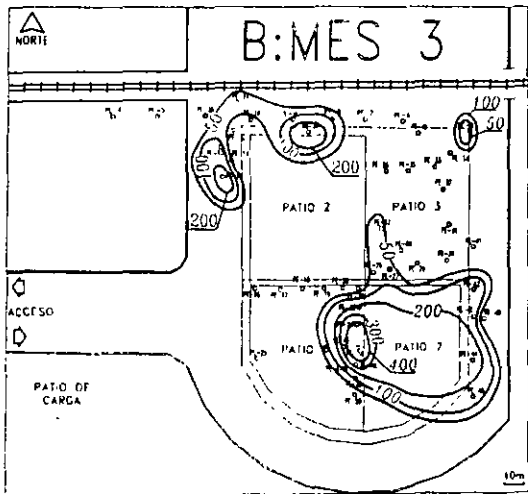
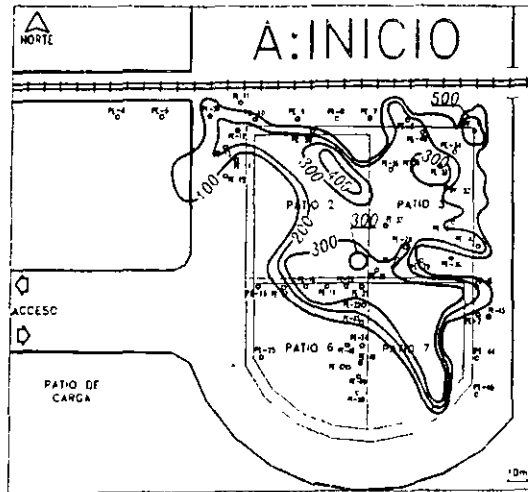


FIGURA 1.-CONFIGURACION Y EVOLUCION DE LA MANCHA DE PRODUCTO LIBRE
PE=POZO DE EXTRACCION

REMEDIACIÓN FÍSICA

La mancha de hidrocarburos en el subsuelo se delimitó mediante 274 perforaciones someras en las cuales se midió el espesor de producto libre durante la caracterización del sitio (Lesser y Saval, 1999). La configuración resultante se presenta en la Fig. 1A, en la que se observan espesores promedio entre 10 y 30 cm hacia la porción central del predio. También se presentaron algunas zonas con espesores de hasta 50 cm.

Para la remediación física se tomó como base la técnica de bombeo - tratamiento - inyección (Mackay and Cherry, 1989; Suthersan, 1997). Los componentes del sistema de remediación incluyeron: pozos de extracción, bomba, caja separadora y pozos de inyección. La bomba y la caja separadora se colocaron en un módulo metálico, que tiene ruedas giratorias para facilitar su movimiento aún en zonas de difícil acceso (figura 2).

Se perforaron 50 pozos de extracción con diámetro de 8.9 cm y 4 m de profundidad. En su interior se colocó tubería de PVC hidráulico de 6.35 cm de diámetro, liso de 0 a 1.80 m y con ranurado de 1.80 a 4.00 m. En la boca de los pozos se colocó un tapón de rosca y brocal de concreto. Se calculó el radio de influencia del bombeo en los pozos, considerando una transmisibilidad media de 2×10^{-7} m²/seg y un coeficiente de almacenamiento de 0.05, con ello se obtuvo un radio de 4 metros. Los pozos de extracción se localizaron en puntos donde se permitió el acceso tratando de mantener la equidistancia entre pozos en no más de 8 metros. También se tomó en cuenta la dirección del flujo de las aguas freáticas que previamente se determinó (Lesser y Saval, 1999).

Una bomba a prueba de explosión para la extracción de producto libre, se conectó a una tubería plástica de 2.54 cm de diámetro con 5 derivaciones de 0.64 cm de diámetro interior, con lo cual se realizó el bombeo simultáneo de 5 pozos. Al reducir el caudal se evitó el agotamiento de los pozos y se logró extraer preferentemente el producto líquido localizado en la parte superficial. La mezcla agua / combustible extraída del subsuelo se envió a una caja separadora, diseñada y construída *ad hoc* donde, después de un tiempo de reposo, se permitió la separación de fases por la diferencia de densidades con lo cual se recuperaron agua y combustibles por salidas independientes. El

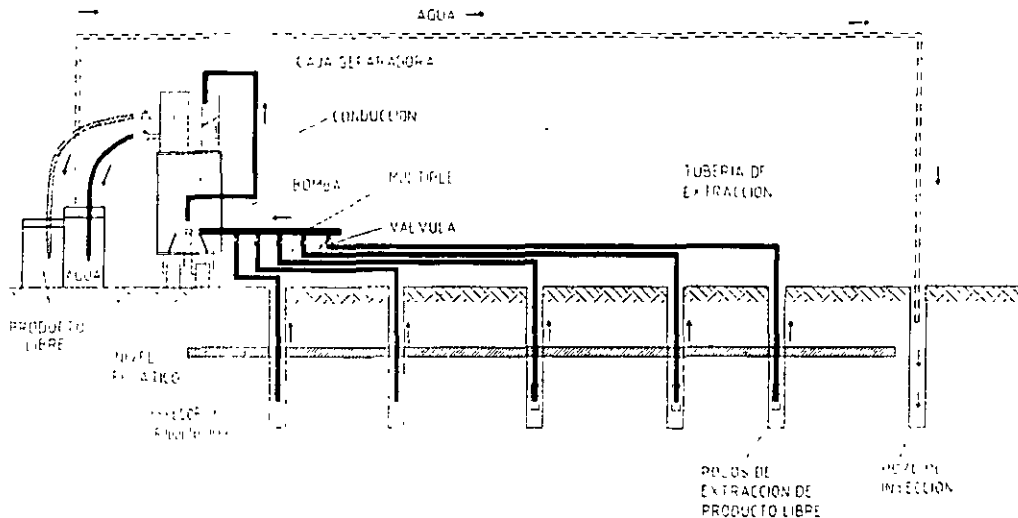


FIGURA 2 - SISTEMA DE EXTRACCION DE PRODUCTO LIBRE

agua libre de combustibles se devolvió al subsuelo inyectándola por gravedad en pozos localizados topográficamente más arriba.

Durante los trabajos de extracción se notó una mayor acumulación de producto libre hacia el patio 6, donde se localizaron un importante número de pozos, esto se tradujo en un mayor volumen de extracción en esa zona. La acumulación de producto se vió favorecida por el movimiento natural de las aguas freáticas que se dió en esa dirección. Después de 3 meses de extracción constante, la mancha de producto libre se redujo de manera importante, de tal forma que en el patio 3 prácticamente desapareció y solo se detectaban trazas, como se presenta en la figura 1B. En los patios 2 y 7, no fue posible perforar pozos de extracción debido a las actividades que ahí se realizaban, por lo que el patio 7 se convirtió en el centro de la mancha de producto libre. Esto último se confirmó en la configuración obtenida a los 4 meses (figura 1C).

El espesor de producto libre mostró una notable disminución, como ejemplo se presentan los valores obtenidos para los pozos PE-27 y PE-50. Cabe hacer notar que para estas mediciones

los pozos se dejaron reposar 3 días, con el fin de asegurar la confiabilidad de las lecturas.

Los dos primeros meses de operación fueron realmente de prueba y perforación de nuevos pozos de extracción en el patio 6, por lo que el volumen de producto libre extraído fue bajo. Entre los meses 3 y 4 la extracción aumentó notablemente. El volumen total de agua subterránea extraída, libre de combustible, fue de 332000 litros, los cuales se inyectaron al subsuelo por gravedad. En la figura 4A se presentan las cifras diarias de agua y producto libre que se extrajeron del subsuelo, aquí se puede apreciar que el ritmo de extracción se mantuvo prácticamente constante. Este comportamiento se reflejó también en la figura 4B, donde se graficaron los volúmenes acumulados y se observa una tendencia al aumento. En las dos gráficas se utilizó una escala logarítmica para facilitar la presentación de los resultados. La elevación del nivel freático, que fue también monitoreada periódicamente, mostró fluctuaciones de hasta 50 cm entre la época de lluvias y de estiaje (fig. 5). Esta situación es importante, ya que al bajar el nivel, los espacios porosos son ocupados por el producto libre y al subir nuevamente el nivel una

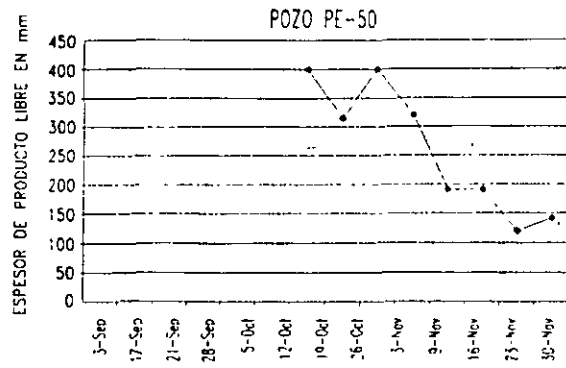
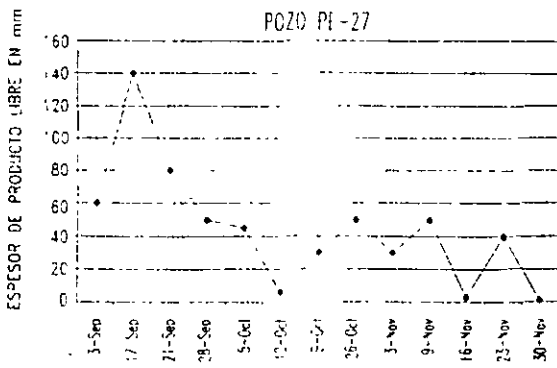


FIGURA 3 - EVOLUCION DEL ESPESOR DE PRODUCTO LIBRE EN POZOS DE EXTRACCION

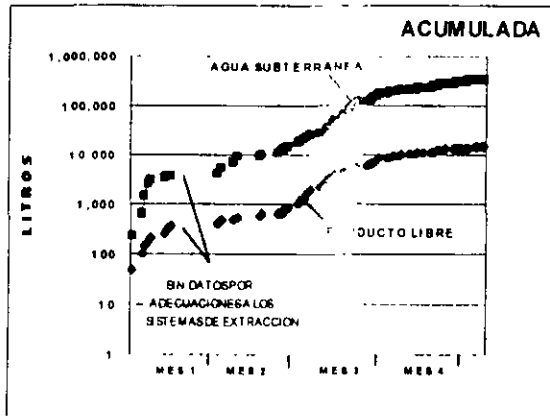
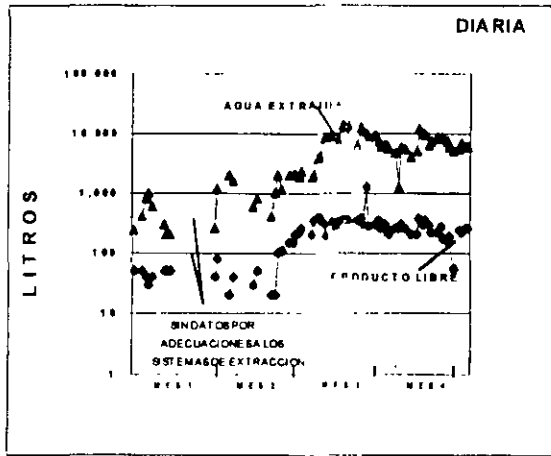


FIGURA 4 - VOLUMEN DE EXTRACCION DE PRODUCTO LIBRE Y AGUA SUBTERRANEA

parte del combustible queda adsorbido por la estructura del suelo y otra queda libre flotando sobre el nivel.

REMEDIACIÓN QUÍMICA *IN SITU*

La remediación química que se aplicó fue un lavado con agentes tensoactivos, que comúnmente se conoce como "flushing". Consiste en desorber los hidrocarburos que están adheridos al material geológico y combinarlos con en el agua para facilitar su extracción (Abdul *et al.*, 1990; Fortin and Anderson, 1997; Liu *et al.*, 1991; Wilson and Wyatt, 1989).

Previamente se realizaron pruebas de tratabilidad química en el laboratorio utilizando columnas de vidrio de 3 cm de diámetro y 40 cm de longitud, empacadas con suelo contaminado extraído del lugar. Las pruebas consistieron en aplicar 4 diferentes formulaciones de agentes tensoactivos, las cuales se eligieron de acuerdo a su facilidad de disolución en grandes volúmenes de agua, su biodegradabilidad, su disponibilidad en el mercado, su seguridad en el manejo y su costo. La efectividad del tratamiento en las columnas se pudo observar a simple vista, ya que la solución de tensoactivos al 5% en agua que generalmente fue incolora, cambió a un color obscuro a la salida de la columna. Esto se interpretó como una desorción de los hidrocarburos, mientras el agente tensoactivo fluye a través del suelo contaminado. Este fluido de color obscuro, que se denominó licor de tratamiento, es una sola fase que toma la coloración de los combustibles presentes. La efectividad de cada formulación se verificó al cuantificar la concentración de hidrocarburos en

el licor de tratamiento. El producto que dió los mejores resultados en columnas se utilizó para la prueba de demostración en campo.

Esta técnica de remediación química es efectiva únicamente si se mantiene una constante dinámica en el subsuelo, la cual se logró a través de la extracción e inyección de acuerdo al sentido del flujo subterráneo, con ello se promovió la movilización de los hidrocarburos que están adsorbidos en el material geológico.

Durante la remediación química se inyectaron agentes tensoactivos en pozos localizados en el patio 3, en los que ya no se detectó la presencia de producto en fase libre. Cada volumen de aplicación fue de 500 litros, se dejó fluir por gravedad y enseguida se inyectaron por lo menos 3000 litros de agua proveniente del sistema de separación, antes de una nueva inyección de tensoactivos. Se dió seguimiento al movimiento de los tensoactivos en el subsuelo, los cuales incluso sirvieron como trazadores por el color y apariencia del licor de tratamiento.

Después de un mes de haber aplicado los agentes tensoactivos se realizó un muestreo

continuo en el punto identificado como 356, el cual se localizó dentro del patio 3 muy cerca del pozo donde se inyectaron tensoactivos y en dirección a donde corre el agua subterránea (figura 6). Los resultados se presentan en forma de perfil en la misma figura, el cual se comparó con el del sondeo 187, localizado dentro del patio 2 que meses atrás se localizaba dentro de la mancha central de producto libre y contenía diesel en concentración superior a 12000 mg/kg. Como consecuencia de las acciones de remediación, la concentración de diesel se redujo a menos de 3000 mg/kg.

BIORREMEDIACIÓN

El licor de tratamiento fue sometido a pruebas piloto de biorremediación, utilizando cultivos de bacterias degradadoras de diesel y gasolina que se desarrollaron en el laboratorio. La biorremediación consistió en promover la actividad de las bacterias degradadoras por adición de sales minerales en forma de fertilizantes y suministro de oxígeno. Se llevó un registro del pH como una medida indirecta de la actividad microbiana y al final de cada lote que

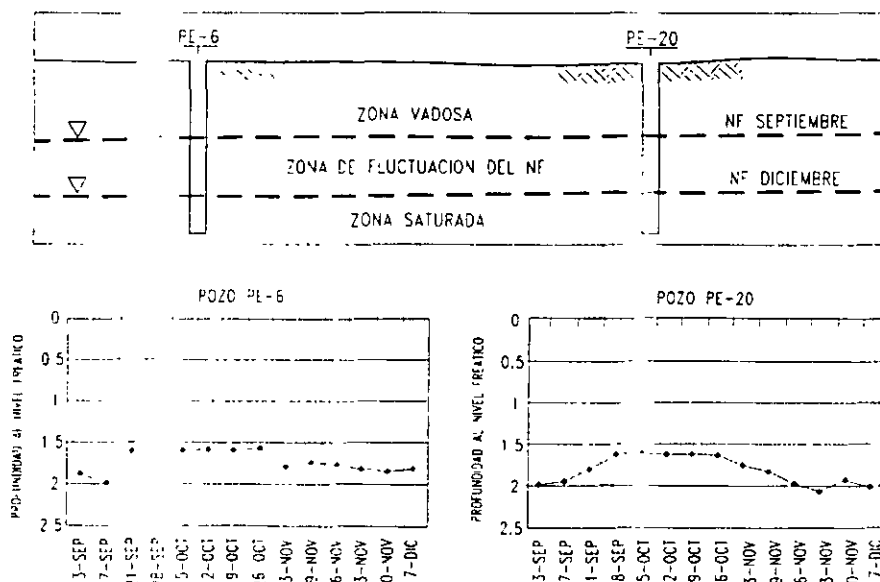


FIGURA 5.-VARIACION DE LA PROFUNDIDAD AL NIVEL FREATICO (NF) EN POZOS DE EXTRACCION

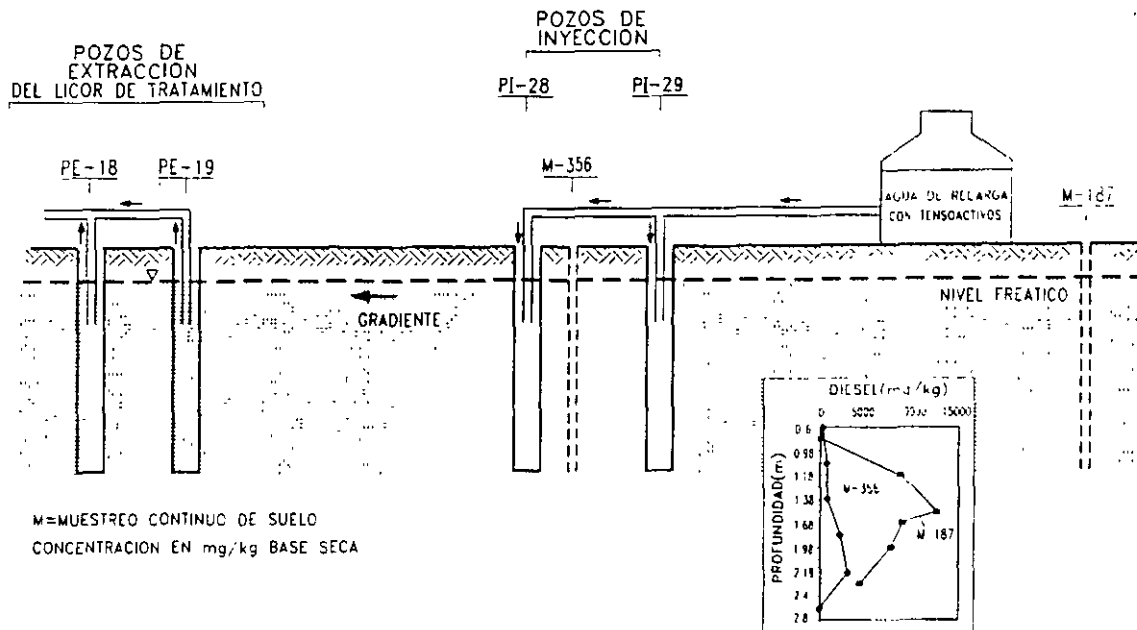


FIGURA 6.-REMEDIACION QUIMICA IN-SITU: DESORCION DE HIDROCARBUROS CON AGENTES TENSOACTIVOS

duró en promedio 8 días se cuantificó la concentración de combustibles residuales y se confirmó la presencia de bacterias degradadoras. En todas las pruebas se redujo notablemente el contenido de combustibles de 20000 mg/l a menos de 300 mg/l para diesel y el contenido de gasolina fue no detectable. Sin embargo, se hicieron evidentes el largo tiempo requerido para reducir la concentración de combustibles por esta vía, así como los altos requerimientos de oxígeno.

Los resultados de las pruebas son una evidencia de que la biorremediación del agua subterránea puede realizarse con éxito, siempre y cuando esté acoplada a la remediación química con agentes tensoactivos y a la extracción/inyección de agua subterránea.

DISCUSION

La remediación de suelos contaminados es un tema de actualidad a nivel mundial, pero pocos estudios de casos específicos en México han sido publicados. Lo presentado aquí constituye una experiencia en campo donde se acoplaron tres técnicas de remediación cuya base de funcionamiento es diferente, que visto de otra forma constituyen un tren de tratamiento en el siguiente orden: una remediación física seguida

de una remediación química finalmente una biorremediación.

De hecho, la remediación de suelos debe enfocarse de esa manera, dado que una sola técnica no es suficiente para remover los contaminantes de un suelo afectado.

El aspecto más importante del estudio realizado, es que se trata de un suelo arcilloso, cuya característica impermeable hace más difícil la aplicación de cualquier técnica de remediación. Por ejemplo, en la etapa inicial de extracción del producto libre, se probaron diferentes estrategias de bombeo, que no funcionaron adecuadamente debido a que el propio suelo impone un caudal de extracción bajo. Esto último se traduce en tiempos muy largos y costos muy elevados para la remediación, que se deben reducir. En el caso específico de este estudio se decidió perforar un importante número de pozos cuyo radio de influencia pudiera cubrir el área de mayor afectación, además de atender la extracción de manera simultánea en cinco pozos diferentes con cada unidad de bombeo y la inyección de agua libre de hidrocarburos en pozos aguas arriba. Con estas tres acciones se aumentó el volumen de extracción y se logró mantener a un ritmo constante.

Por lo que respecta a la remediación química, su aplicación en las zonas donde se abatió el producto en fase libre, logró desorber los hidrocarburos que se habían quedado en el material geológico. Aunque los resultados fueron evidentes a simple vista, los análisis realizados a muestras de suelo a 3 m de profundidad, comprobaron la eficiencia del tratamiento. Dos elementos fueron importantes en este caso, la elección de los agentes tensoactivos a partir de las pruebas de tratabilidad en el laboratorio y la constante inyección de agua al subsuelo después de cada aplicación. Aquí conviene mencionar, que el hecho de devolver al subsuelo el agua extraída con la finalidad de acelerar el flujo subterráneo trae una ventaja adicional, ya que si se dejara en superficie sería necesario darle algún tratamiento antes de su disposición final.

En lo que toca a la biorremediación del agua subterránea, técnicamente funcionó bastante bien, ya que se redujo de manera importante la concentración de combustibles. Sin embargo, los altos requerimientos de oxígeno hacen muy costoso el tratamiento, por lo que todavía se requiere de más trabajo para facilitar su aplicación en mayor escala.

CONCLUSIONES

Se desarrolló una estrategia adecuada para la extracción de hidrocarburos en fase libre acumulados en el subsuelo de tipo arcilloso, con lo cual se avanzó de manera importante en la remediación física.

Se demostró la efectividad de la remediación química *in-situ* mediante la inyección al subsuelo de agentes tensoactivos disueltos en agua, los cuales lograron remover los hidrocarburos adsorbidos al material geológico.

La biorremediación en superficie del agua subterránea fue una técnica efectiva para la degradación de los combustibles presentes, sin embargo, aún no representa una alternativa económica para su aplicación en escala real.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue patrocinado por la Gerencia de Protección Ambiental y Salud Ocupacional de Pemex Refinación. Los autores agradecen la participación de Florentino Montiel, Roberto Martínez, Francisco Ordoñez, Héctor Zegarra,

Norma Pérez y Aima Guzmán durante la ejecución de los trabajos en campo y en el laboratorio.

REFERENCIAS

Abdul A.S., Gibson T.L., and Rai D.N., 1990. Selection of surfactants for the removal of petroleum products from shallow sandy aquifers. *Ground Water* 28: 920-926.

Fortin W.A. and Anderson M.A., 1997. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions. *J. Contam. Hydrol.* 24: 247-268.

Lesser J.M. y Saval S., 1999. Caracterización y comportamiento de la contaminación con hidrocarburos en un suelo arcilloso. Sometido para su publicación a la *Revista de Ingeniería Hidráulica en México*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

Liu Z., Laha S. and Luthy R.G., 1991. Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil - water suspensions. *Wat. Sci. Tech.* 23: 475-485.

Mackay D.M. and Cherry J.A., 1989. Groundwater contamination: pump - and - treat remediation. *Environ. Sci. Technol.* 23(6): 630-636.

Saval S., 1998. Biorremediación: alternativa para la limpieza de suelos y acuíferos contaminados con hidrocarburos. *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Año 10 No. 34, enero-febrero: 6-9.

Saval S. y Lesser J.M., 1999. Identificación de hidrocarburos derramados al subsuelo y estudio de riesgo en una instalación industrial. Sometido para su publicación a *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Revista de la Federación Mexicana de Ingeniería y Ciencias Ambientales, A.C.

Suthersan S.S., 1997. *Remediation Engineering Design Concepts*. Ed. CRC Lewis Publishers. Boca Raton.

Wilson D.J. and Wyatt J.H., 1989. Soil clean-up by *in situ* surfactant flushing. Theory of micellar solubilization separation. *Sci. Technol.* 24: 905.

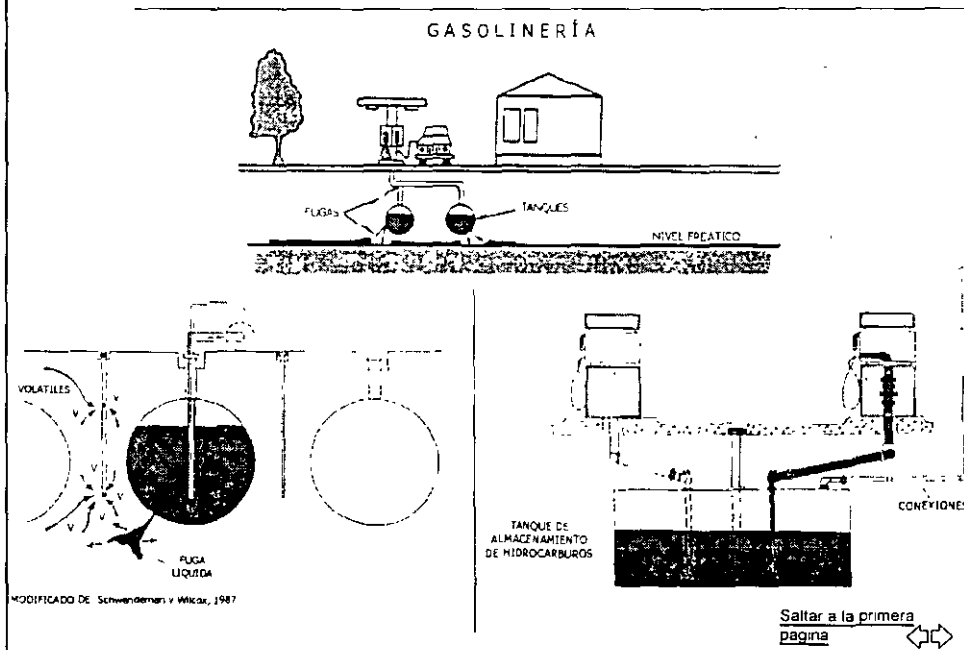
Hidrocarburos

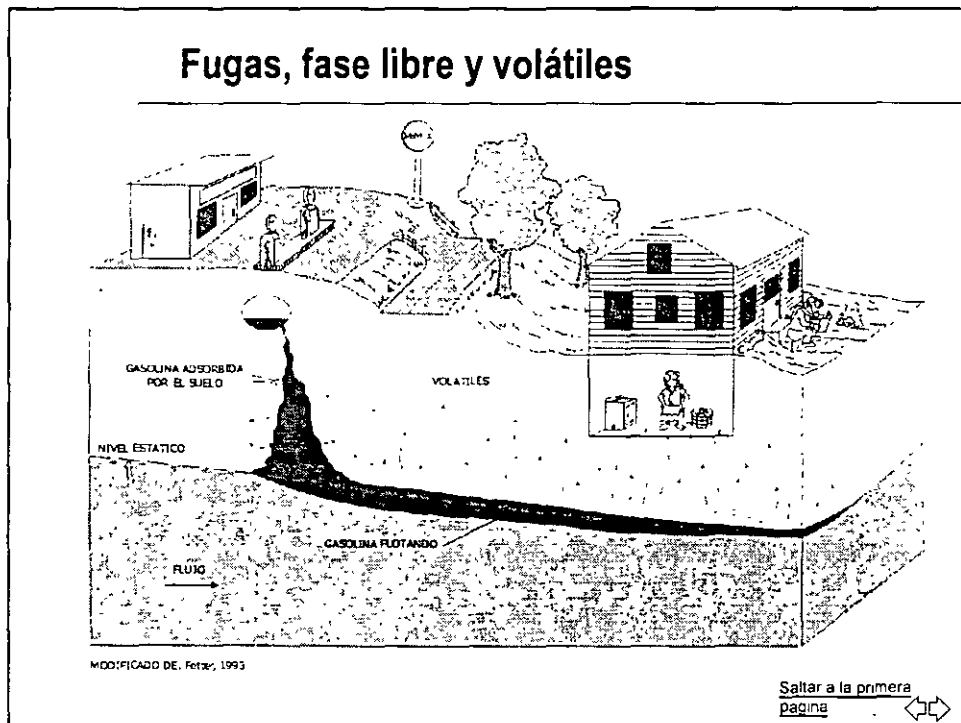
- Contaminación de acuíferos por hidrocarburos
- Detección de zonas contaminadas por hidrocarburos
- Análisis para identificación de hidrocarburos en agua y suelo
- Saneamiento de acuíferos contaminados por hidrocarburos
 - Remedación física
 - Remedación química
 - Biodegradación

■ Por Ing. Juan Manuel Lesser

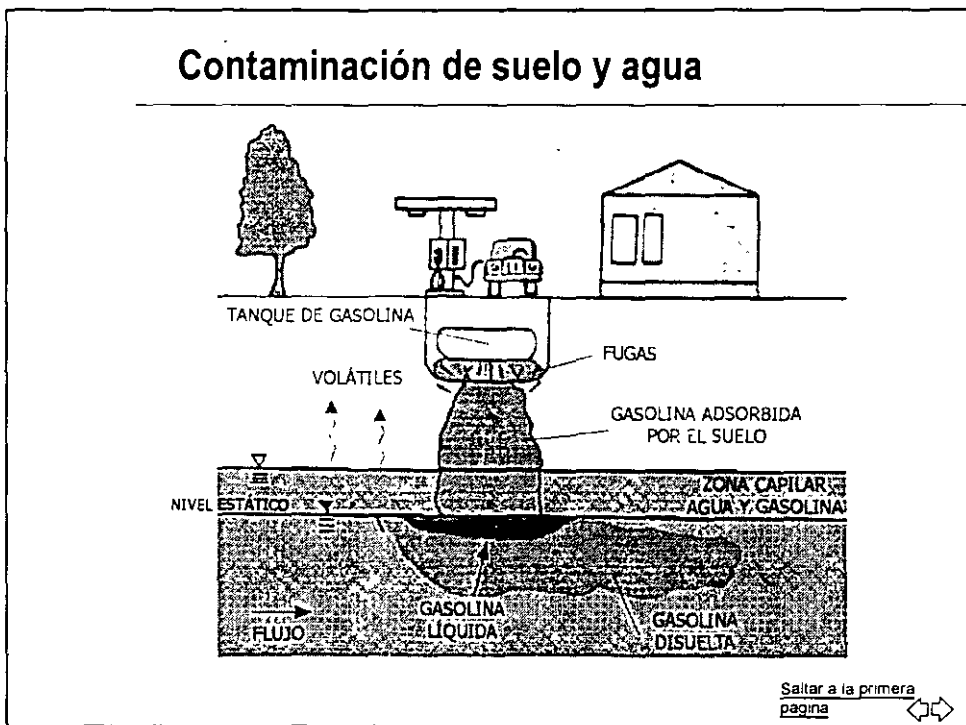
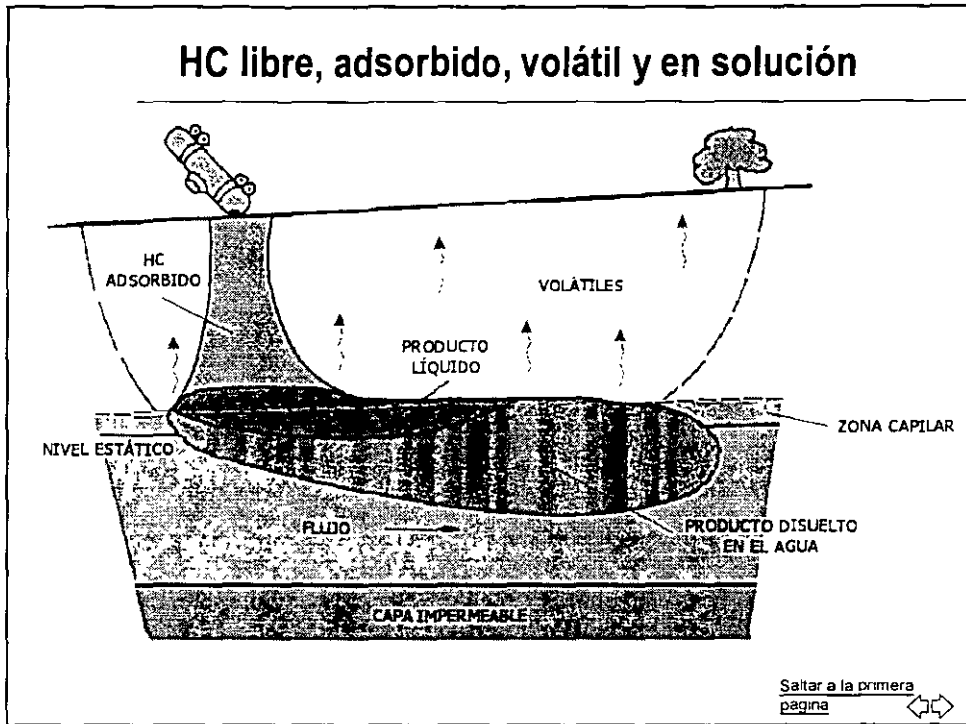
[Saltar a la primera página](#) ⇌

Fugas de tanques en gasolineras





- HIDROCARBUROS EN:
- fase libre
- volatil
- disuelto en agua
- adsorbido por el suelo




64

Capacidad de adsorción, volatilización y solubilidad de los componentes más comunes de las gasolinas


	CAPACIDAD DE		
	ADSORCIÓN POR EL SUELO (%)	VOLATILIZACIÓN (%)	SOLUBILIDAD (%)
Benceno	3	62	35
Etilbenceno	21	59	20
(n) Heptano	0.1	99.8	0.1
(n) Hexano	0.1	99.8	0.1
(n) Pentano	0.1	99.8	0.1
Benc (a)	100	0	0
Antraceno	100	0	0
Benc (a) Pireno	61	8	31
Naftaleno	88	2	10
Fenantreno	0.1	99.8	0.1
1 - pentano	9	0.01	91
Fenol	3	77	20
Tolueno	15	54	31
Xileno			

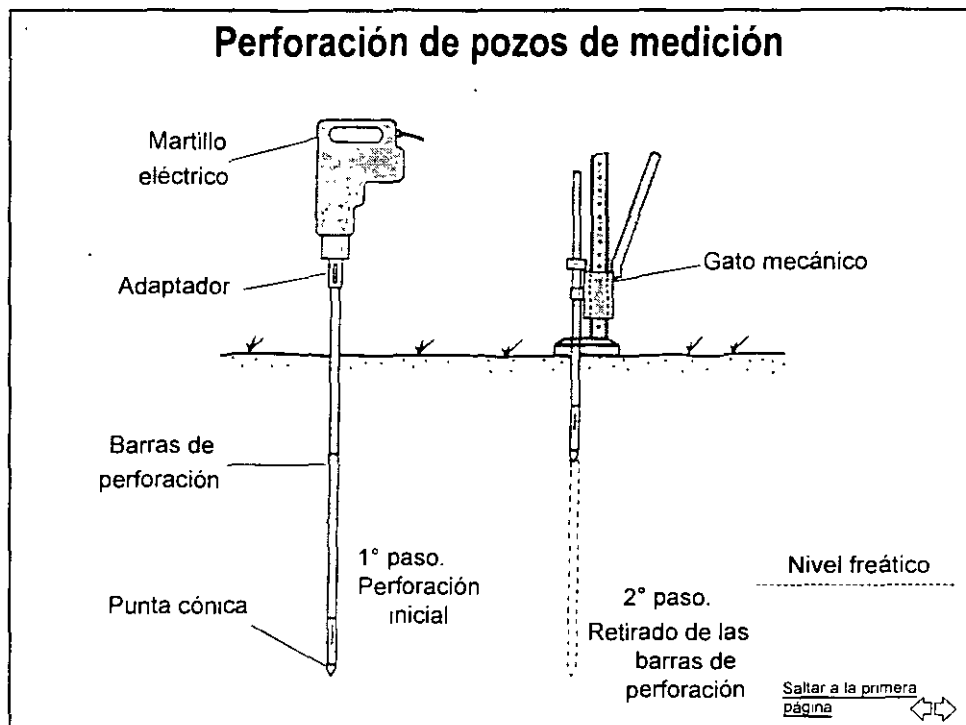
De Rescher et al 1996

Saltar a la primera
pagina 

- Caracterización de suelo y agua subterránea

■ J.M. LESSER

Saltar a la primera
pagina 




- PERFORACION DE POZOS DE MEDICION

■ J.M. LESSER


Saltar a la primera página

GASOLINA Y DIESEL RESPUESTA DE LOS MEDIDORES DE VOLÁTILES	
EN GASOLINA RESPUESTA FRANCA, CLARA	EN DIESEL RESPUESTA LENTA, SE MUEVE EL MARCADOR

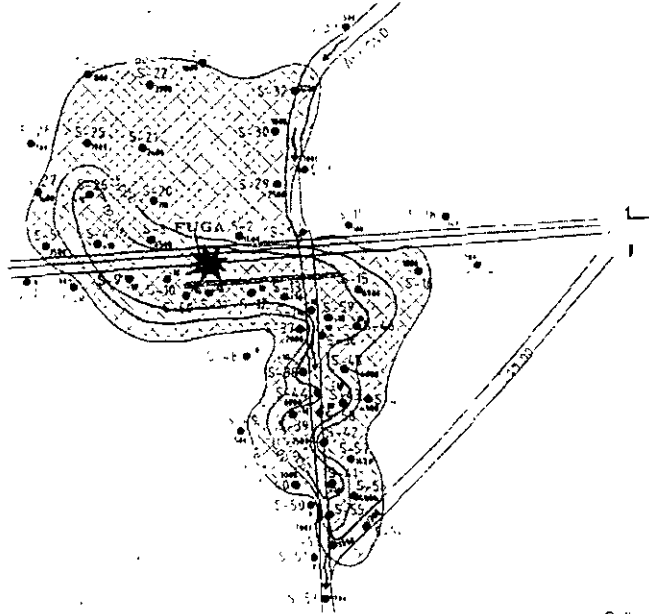
Salta a la primera
pagina 

- Delimitacion de plumas

■ J.M. LESSER

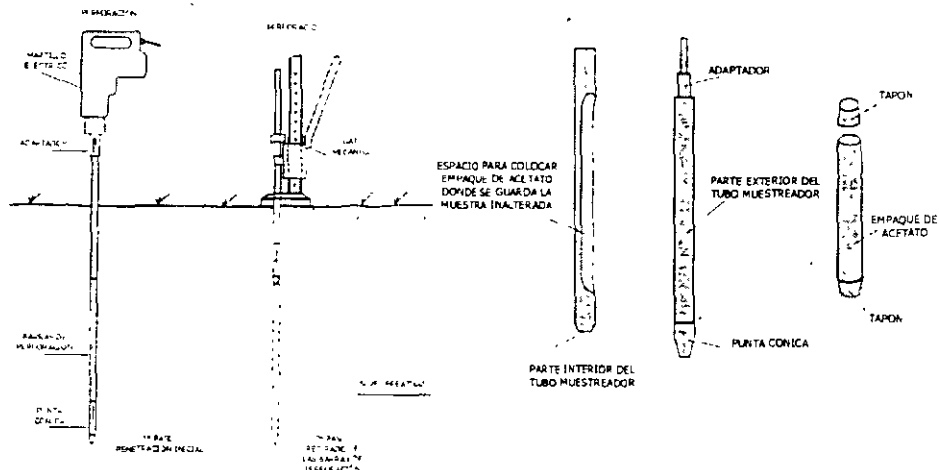
Salta a la primera
pagina 

Detección de pluma

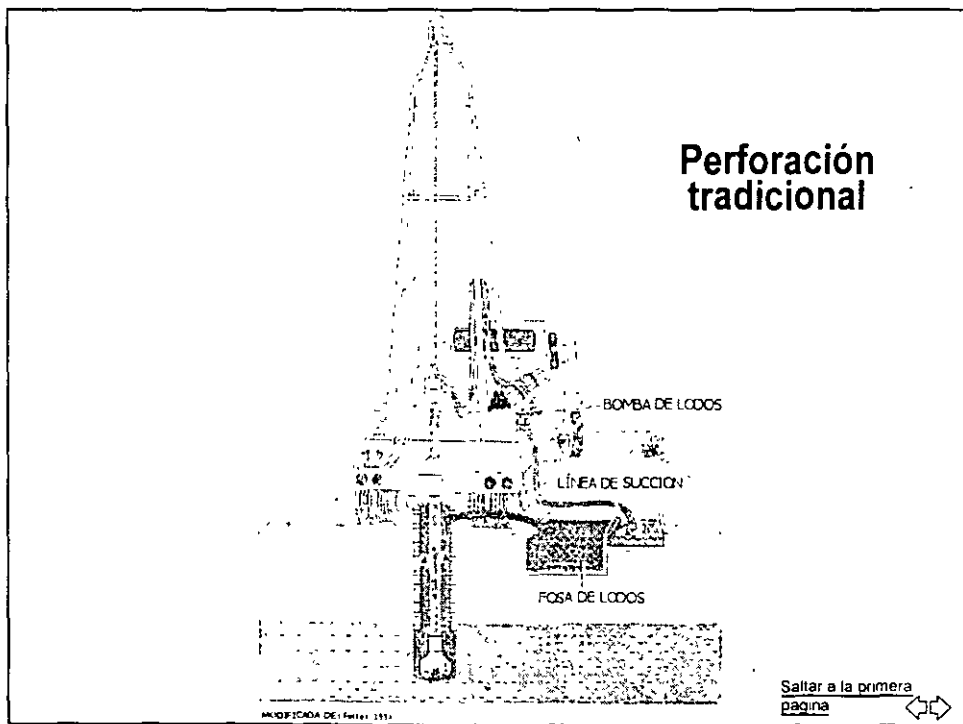
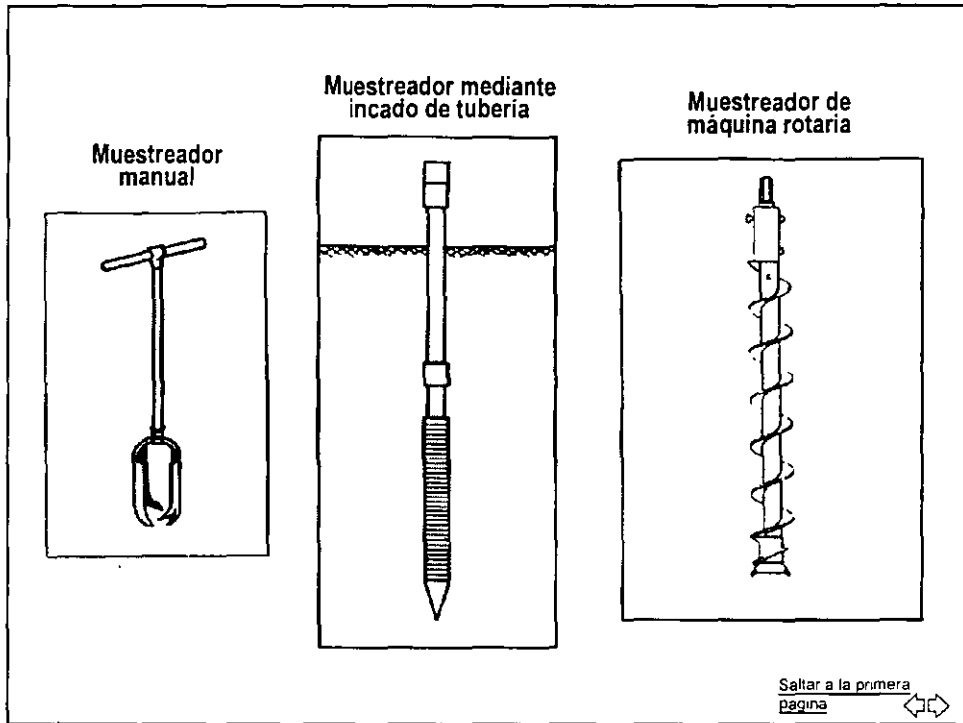


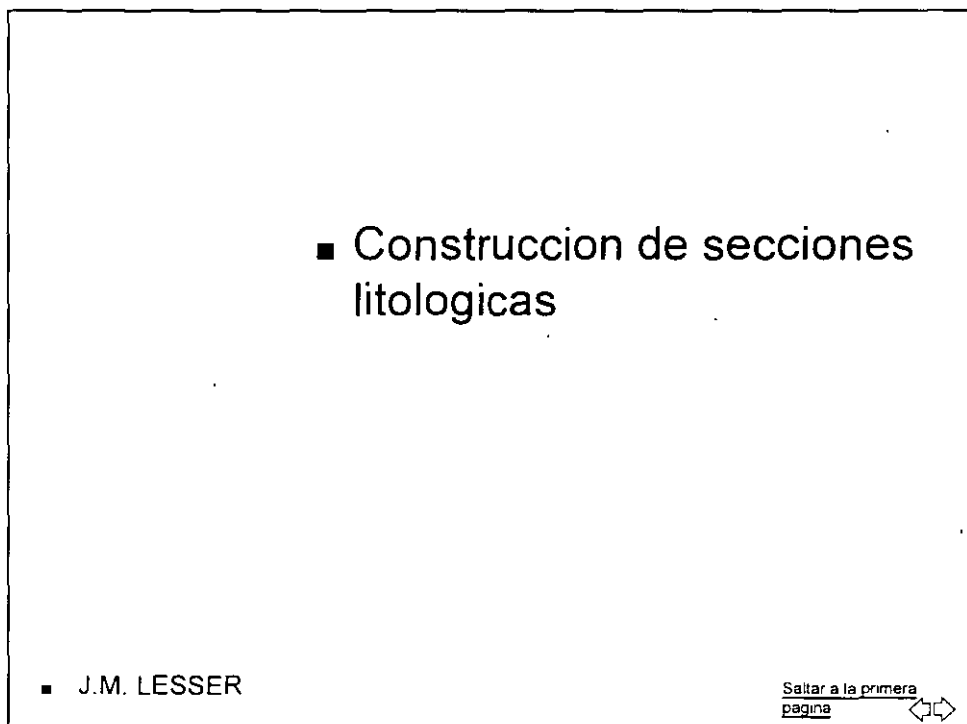
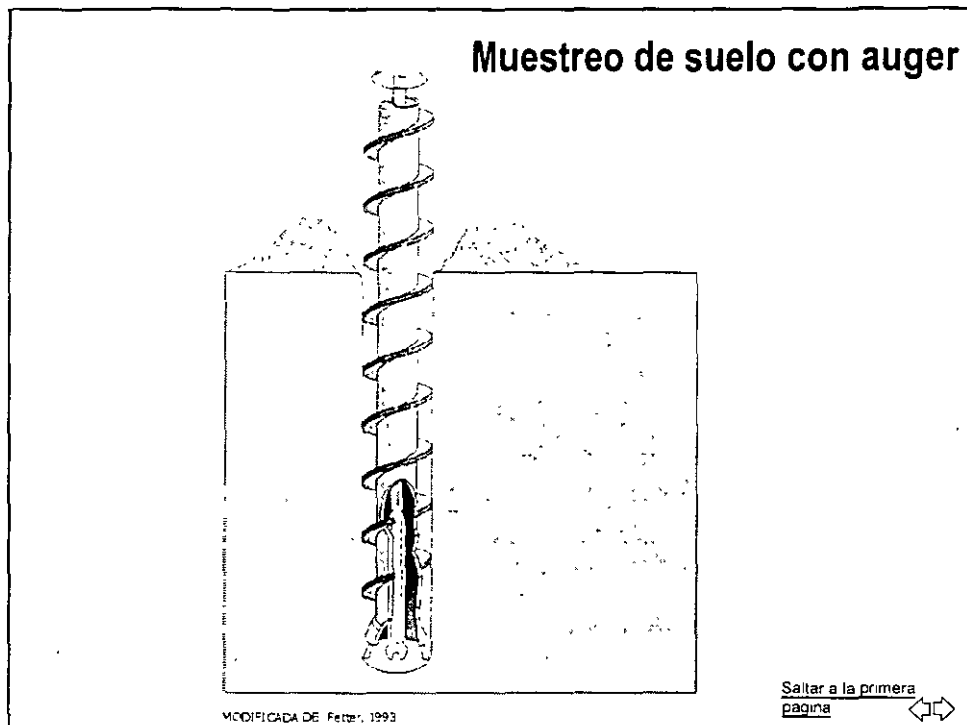
[Saltar a la primera pagina](#)

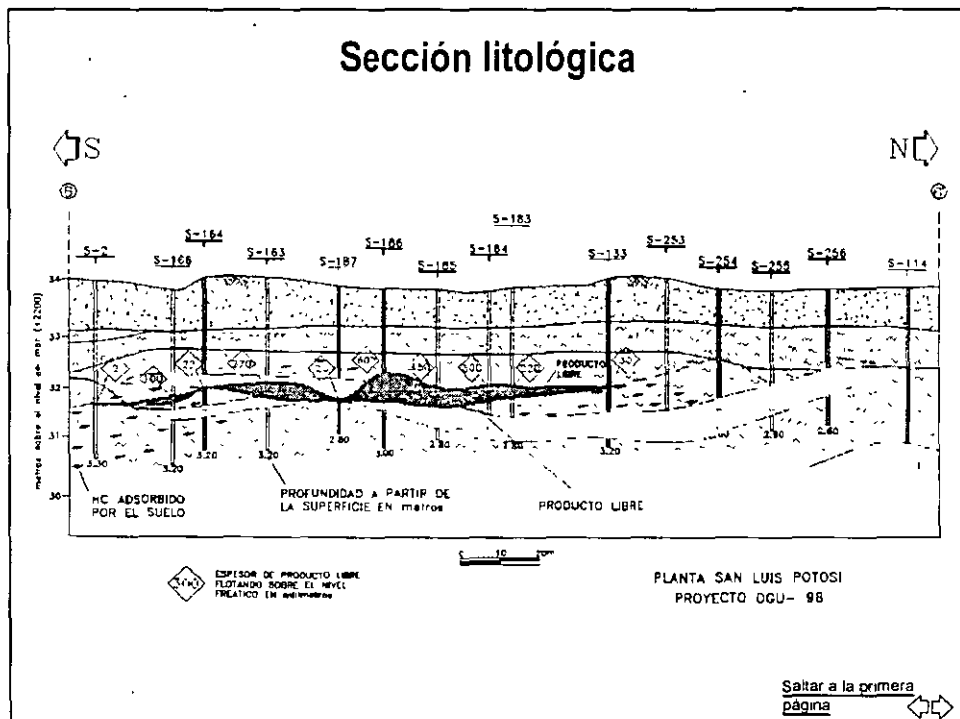
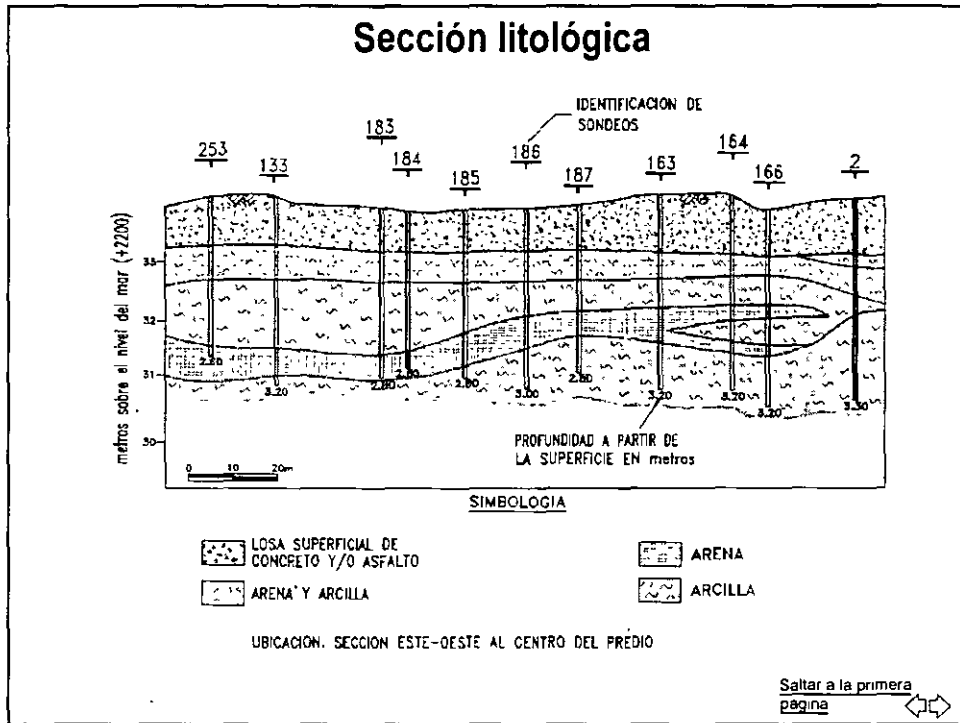
Muestreo de suelos



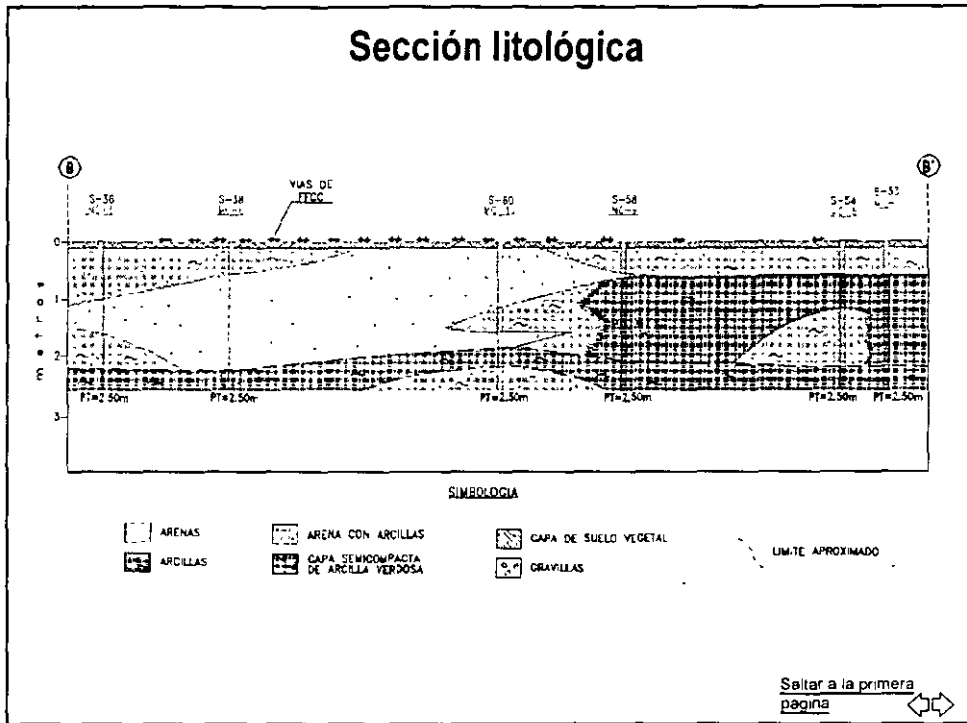
[Saltar a la primera pagina](#)



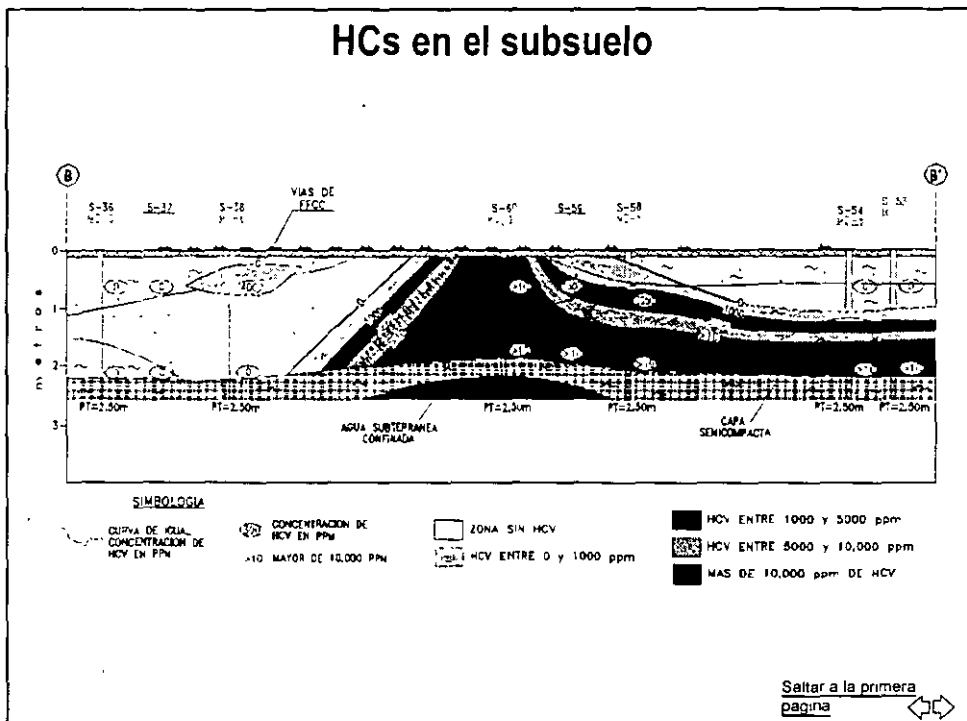




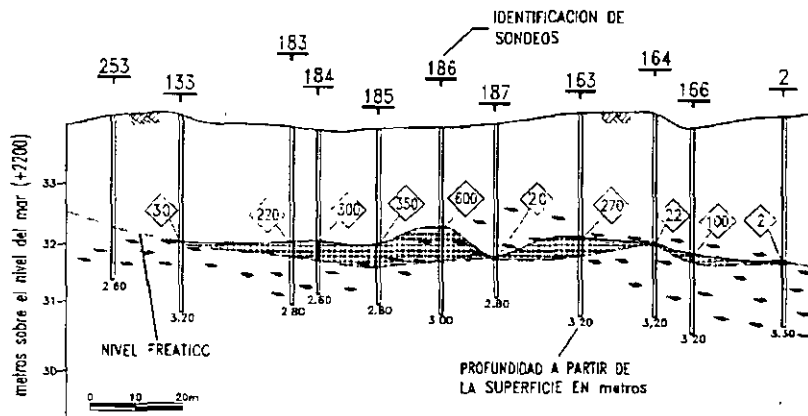
Sección litológica




HCS en el subsuelo





Sección mostrando el espesor de producto libre flotando sobre el nivel freático y horizonte con hidrocarburos adsorbidos en el suelo




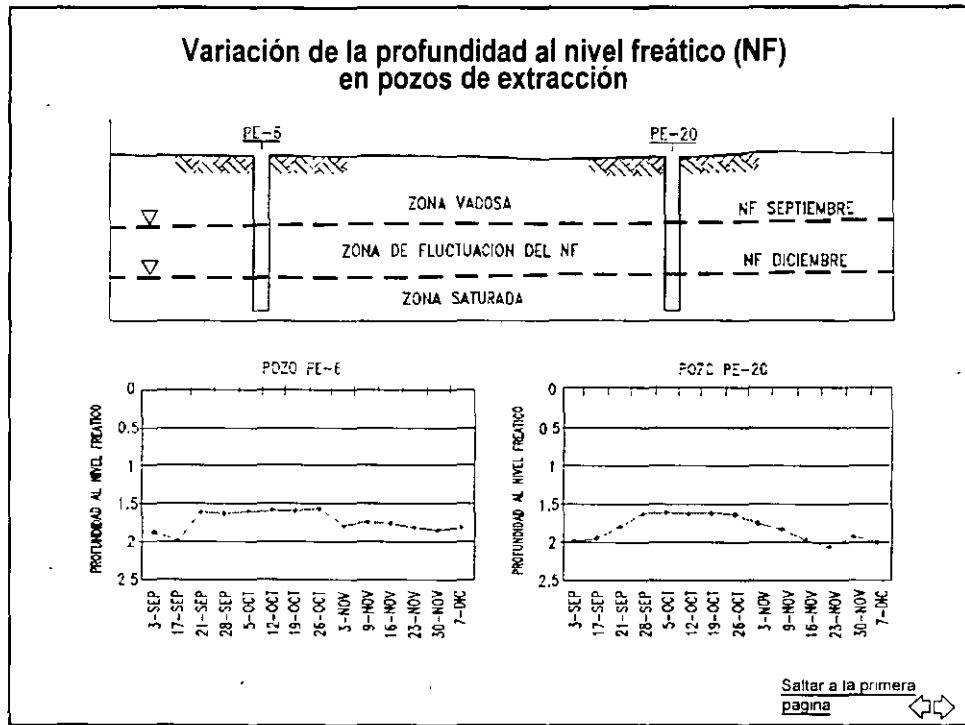
SIMBOLOGIA

PRODUCTO LIBRE FLOTANDO SOBRE EL N. F. 

COMBUSTIBLES ADSORBIDOS POR EL SUELO (APRECIACION VISUAL) 

 ESPESOR DE PRODUCTO LIBRE FLOTANDO SOBRE EL NIVEL FREÁTICO EN milímetros

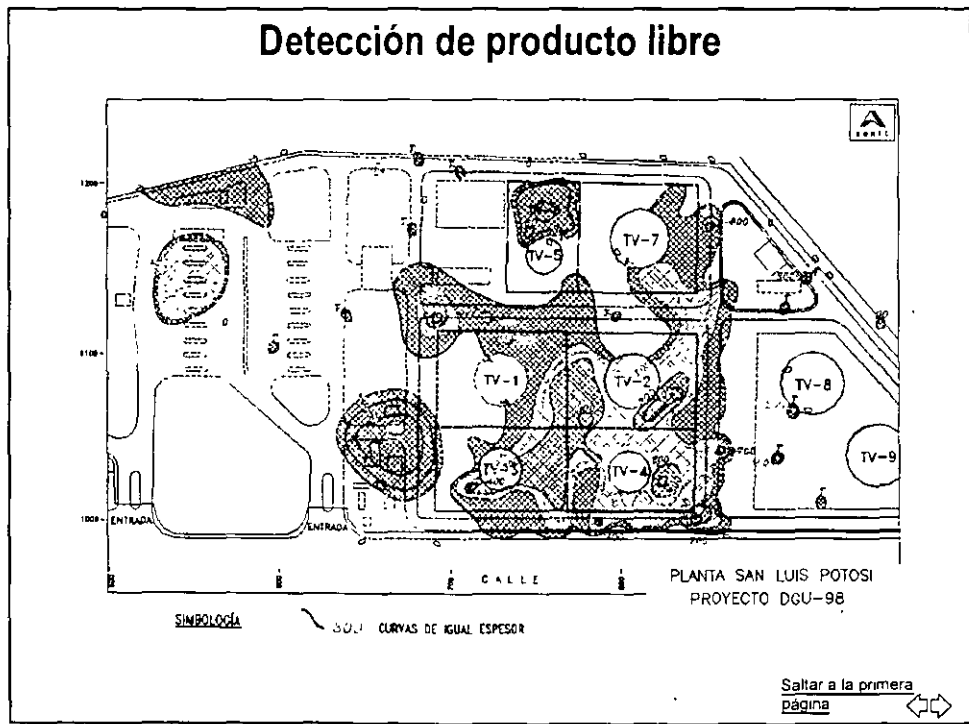
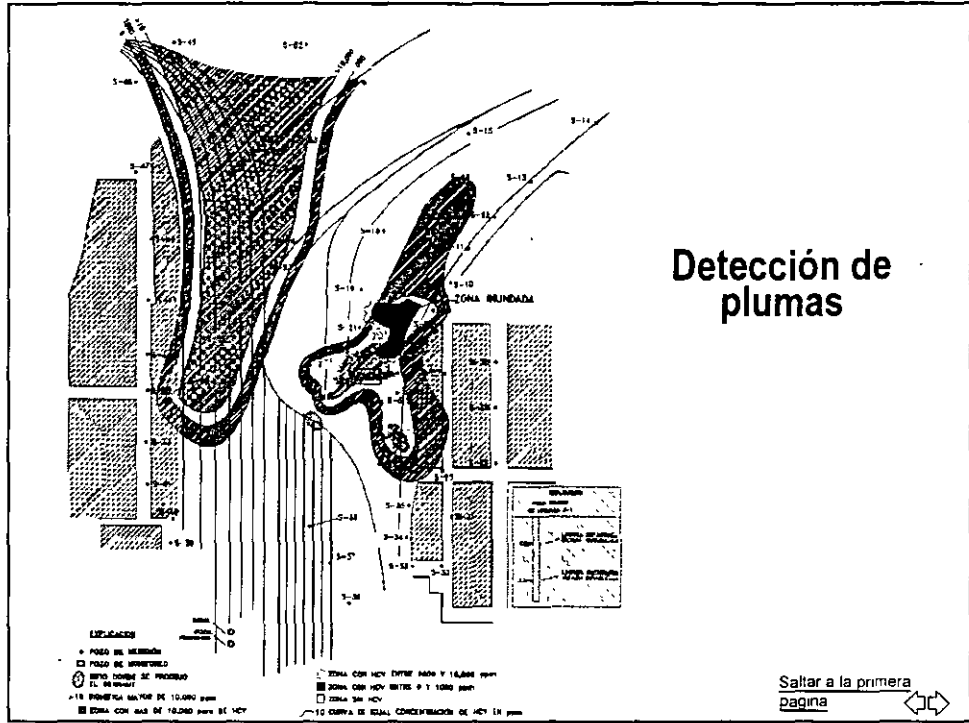
Saltar a la primera pagina 



■ Ejemplos de plumas de contaminación


■ J. M. LESSER

Saltar a la primera pagina

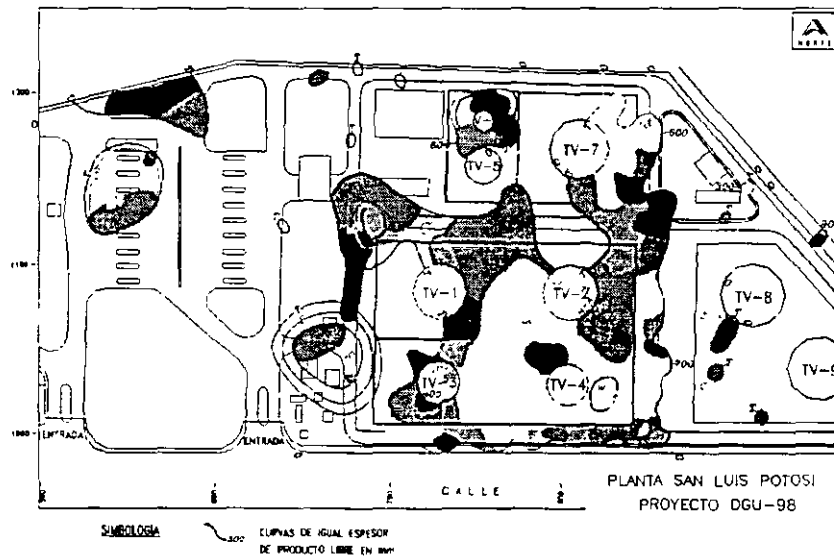



■ Muestreo de producto libre

■ J.M LESSER

Saltar a la primera
pagina 

Color del producto libre



Saltar a la primera
pagina 

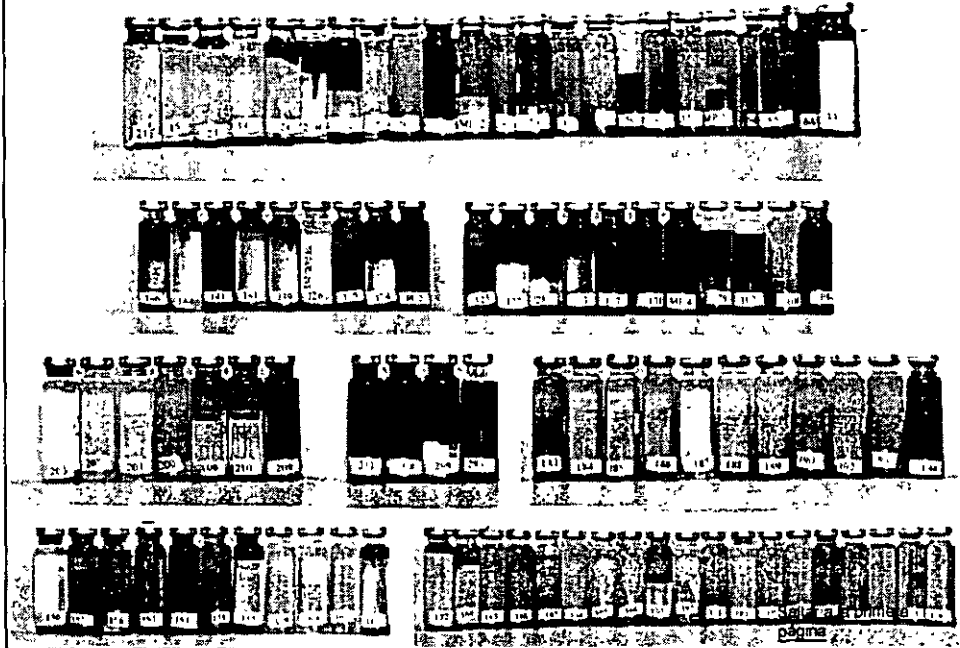
- Análisis para determinación de hidrocarburos en agua y suelo

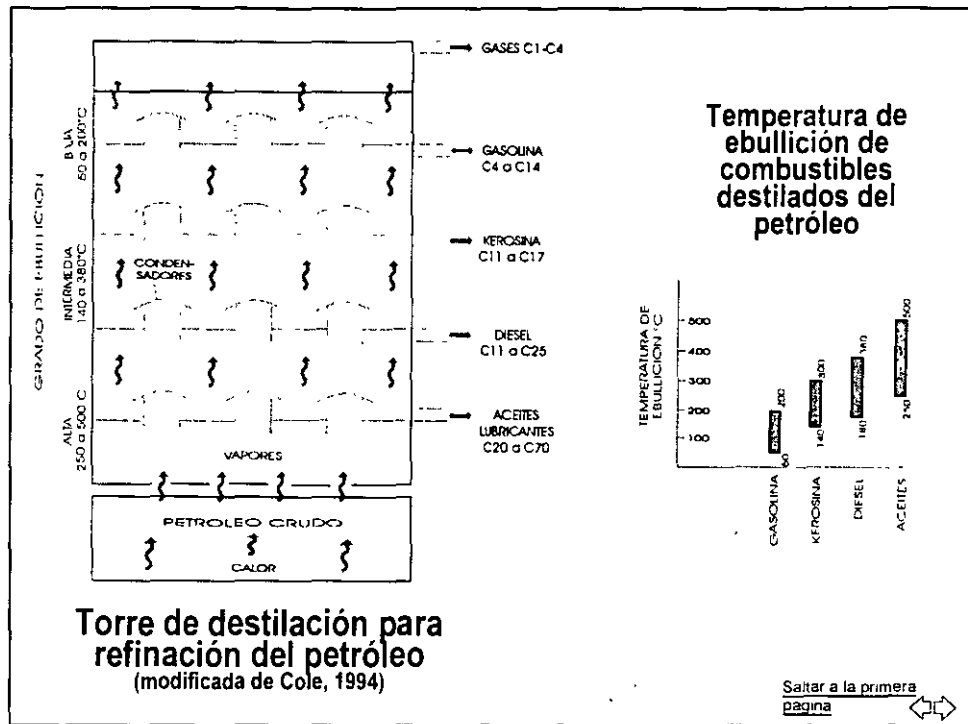
■ J.M. LESSER

Saltar a la primera página



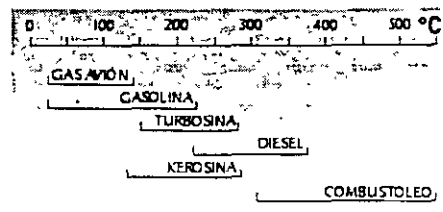
Muestras de agua y producto libre





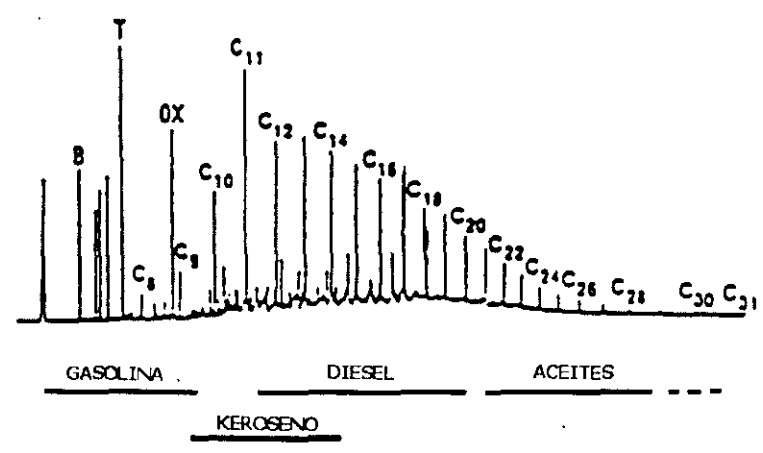
**TEMPERATURA DE DESTILACIÓN
DE LOS HIDROCARBUROS
COMERCIALES MÁS COMUNES**

GAS AVIÓN	27-135° C
GASOLINA	27-225° C
TURBOSINA	149-288° C
DIESEL	216-370° C
DIAPANO O KEROSINA	130-288° C
COMBUSTOLEO, Y ASFALTO	315-545° C



Saltar a la primera
pagina

Cromatograma de mezcla de hidrocarburos




CROMATOGRAMA DE MEZCLA DE
HIDROCARBUROS (MODIFICADA
DE SENN AND JOHNSON, 1995)

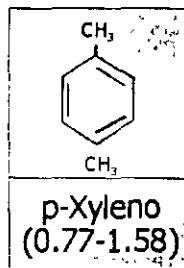
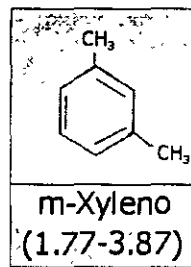
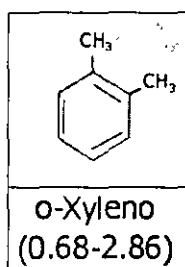
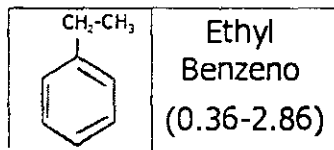
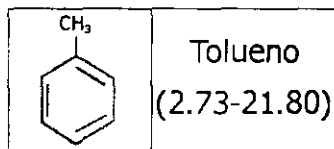
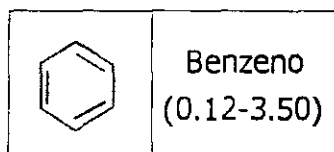
Saltar a la primera
pagina


■ Hidrocarburos Aromaticos

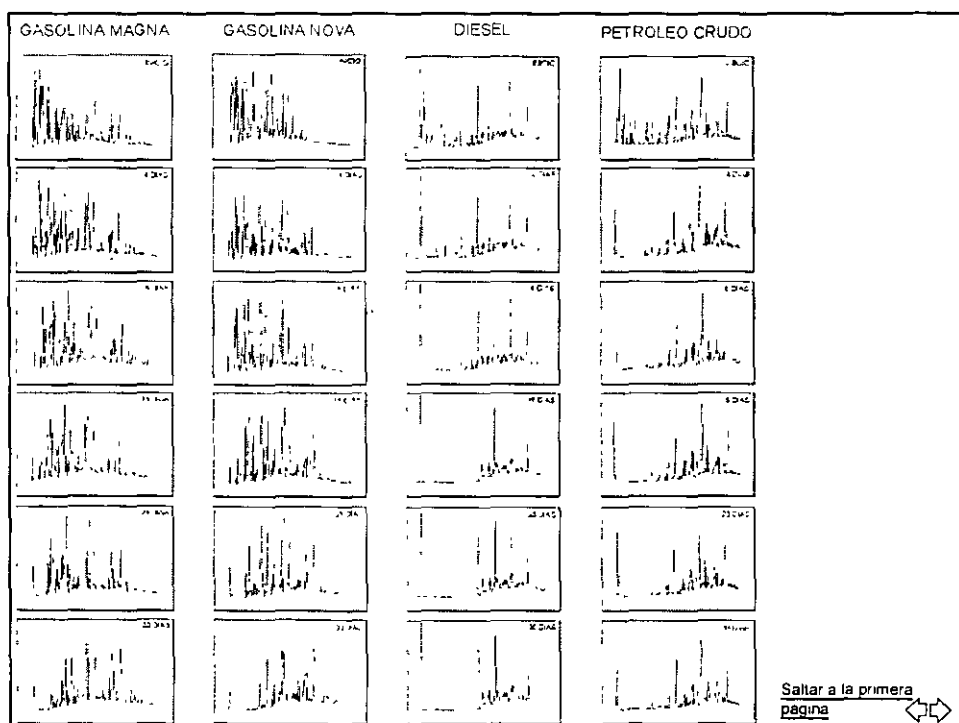
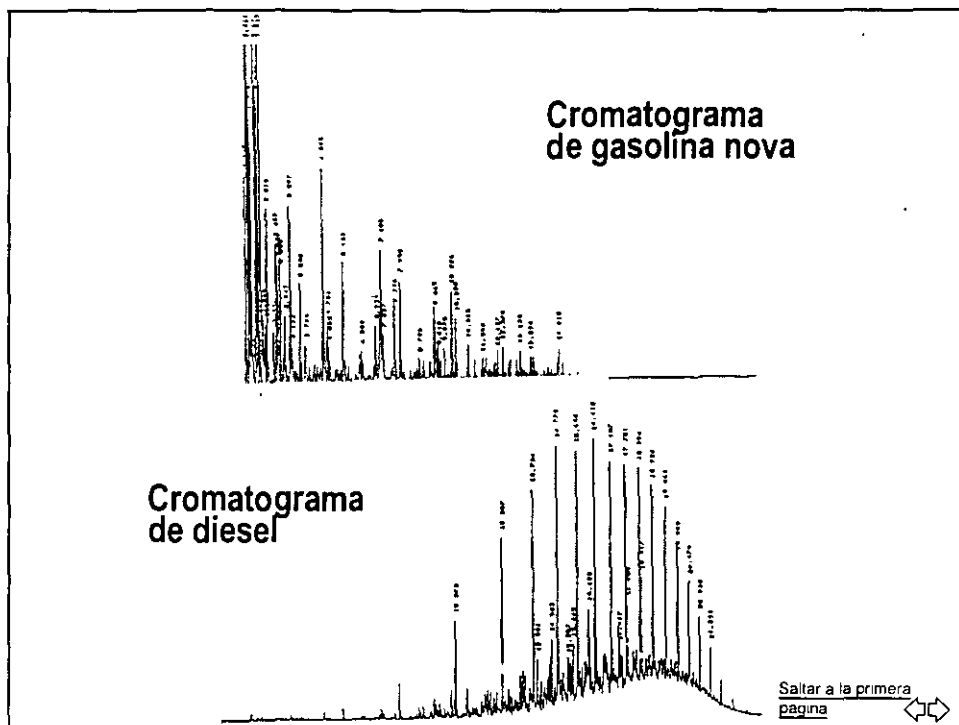
■ J.M. LESSER

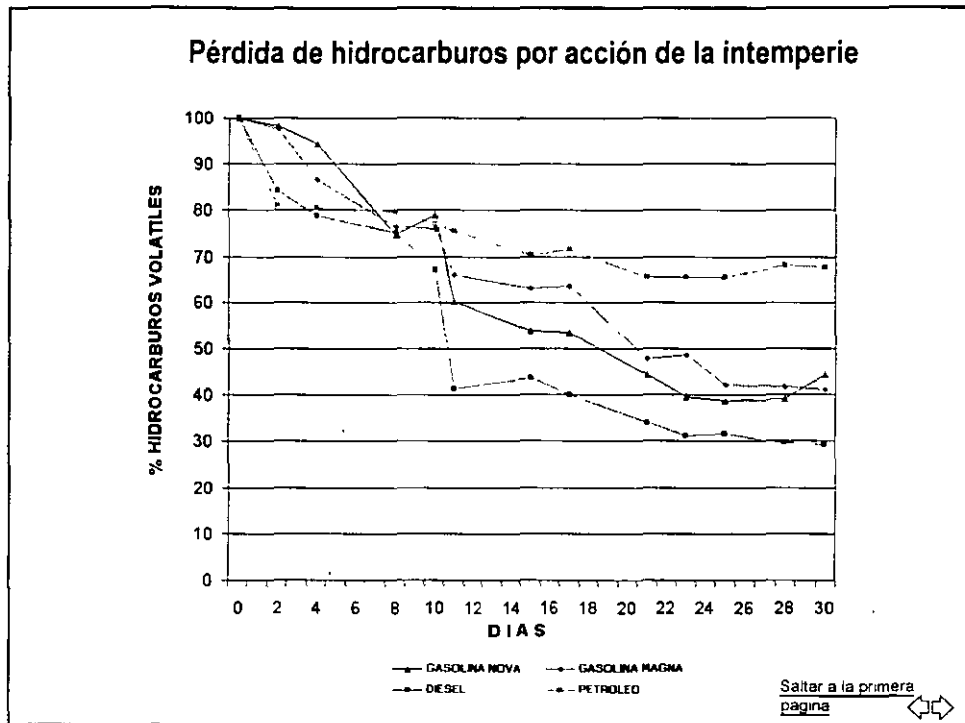
Saltar a la primera
pagina 

BTEX



Saltar a la primera
pagina 

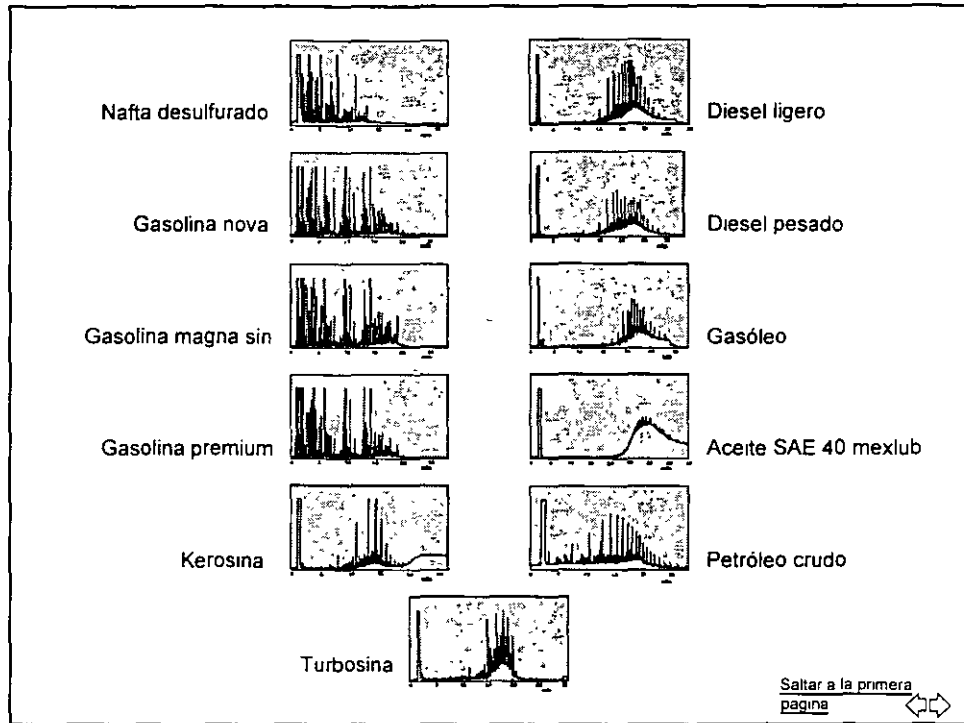




- Estandares
(Huellas digitales)

■ J.M. LESSER

Saltar a la primera pagina



MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS Y PLOMO ORGÁNICO EN MUESTRAS DE SUELO Y AGUA	
HRPs (HTPs)	EPA-418-J
HC-GASOLINA, HC-TURBOSINA/KEROSINA, HC-DIESEL	EPA-8015-B
MONOAROMÁTICOS BTEX, MTBE, TAME (HC LIGEROS)	EPA-8240
HPAs DIESEL (HC PESADOS)	EPA-8310 EPA-8100
PLOMO ORGÁNICO	LM-EST-2024-D
PLOMO TOTAL	EPA-7420

Saltar a la primera página

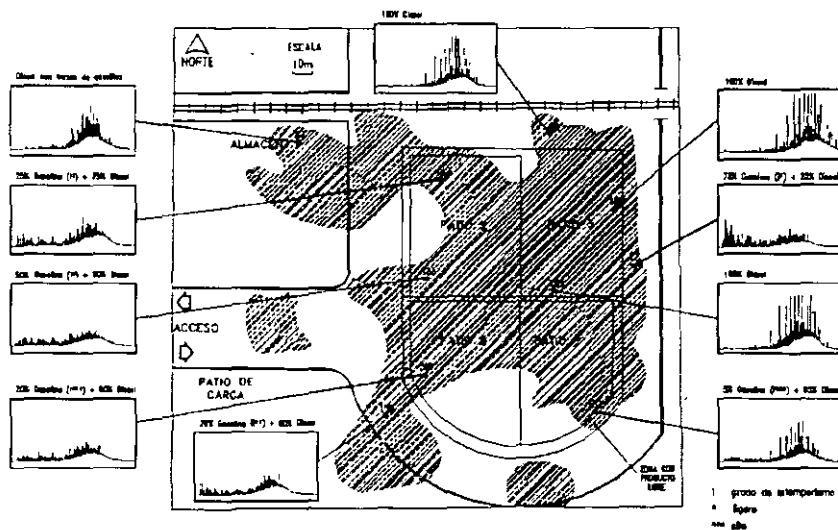
■ Identificación de hidrocarburos mediante cromatografía

■ J.M. LESSER

Saltar a la primera página

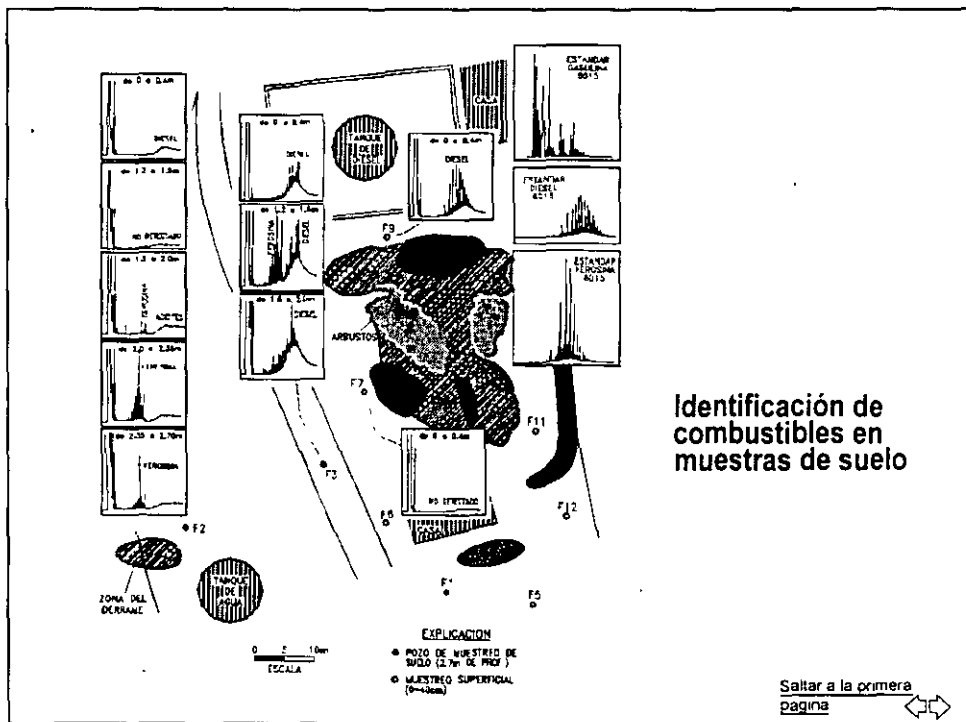
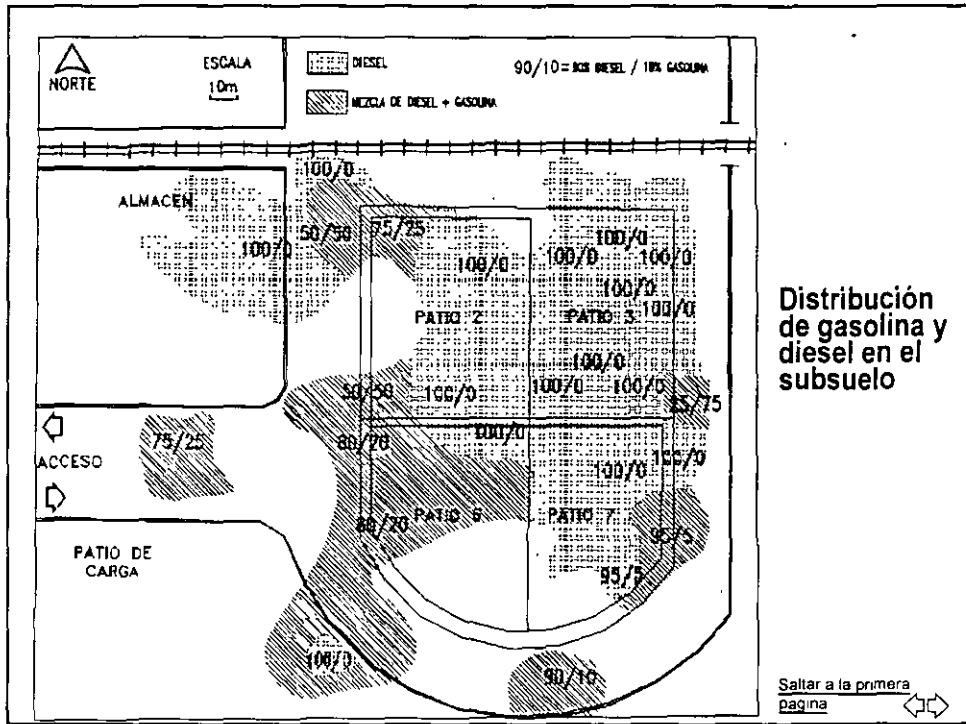


Identificación de combustibles acumulados en el subsuelo



Saltar a la primera página




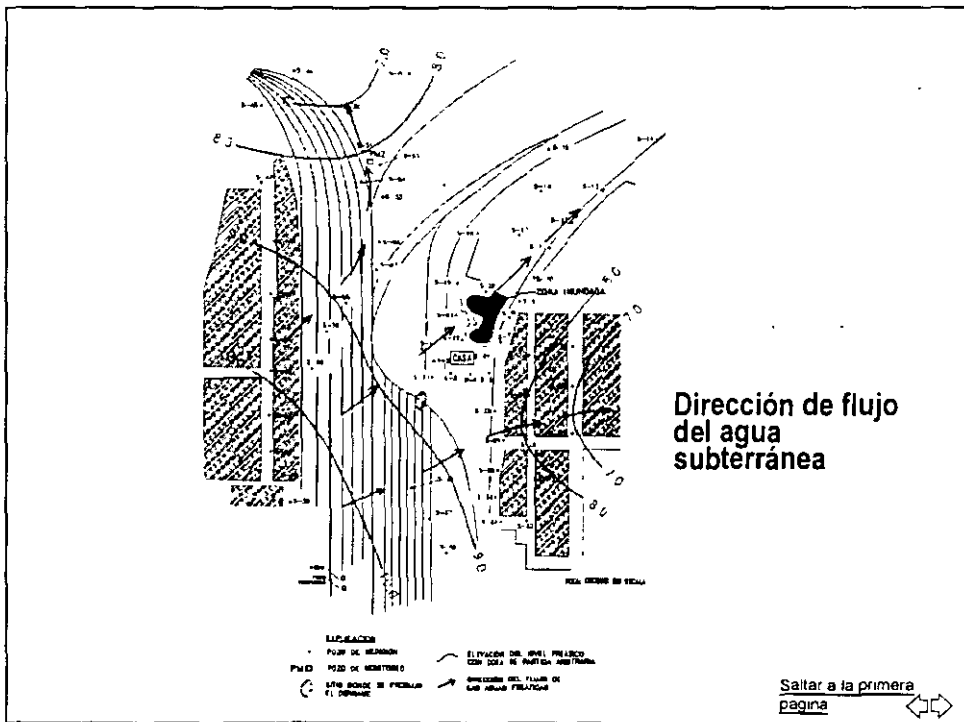



■ Saneamiento de acuíferos contaminados por hidrocarburos

- Remediación física
- Remediación química
- Biodegradación

■ J.M. LESSER


Saltar a la primera página 



Saltar a la primera página 


**REMEDIACIÓN DE SUELO Y AGUA
SUBTERRÁNEA CONTAMINADA
POR HIDROCARBUROS**

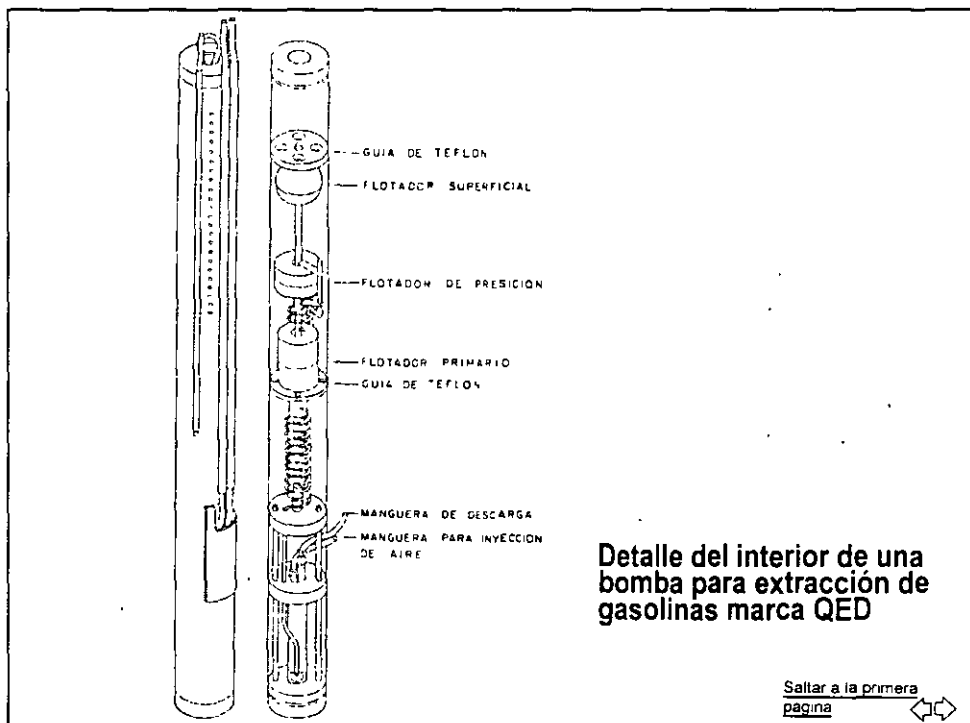
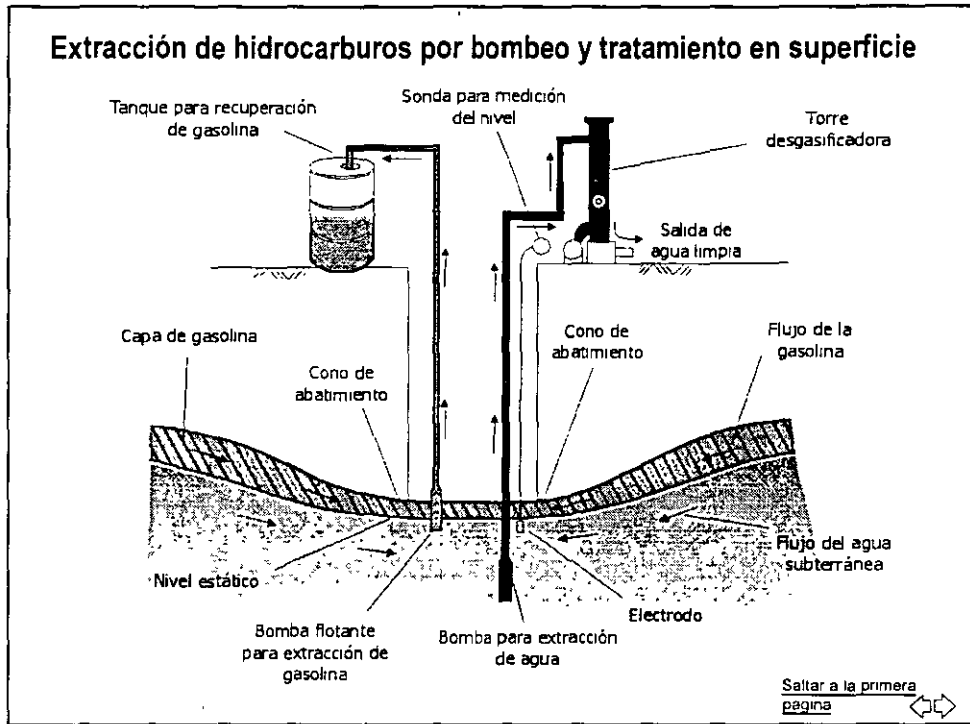
REMEDIACIÓN FÍSICA	EXTRACCIÓN POR BOMBEO DE PRODUCTO LIBRE
REMEDIACIÓN QUÍMICA	INYECCIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS Y EXTRACCIÓN DE AGUA, HC. DISUELTOS Y TENSOACTIVOS
BIORREMEDIACIÓN	ELIMINACIÓN DE HIDROCARBUROS MEDIANTE MICROORGANISMOS

Saltar a la primera
pagina 

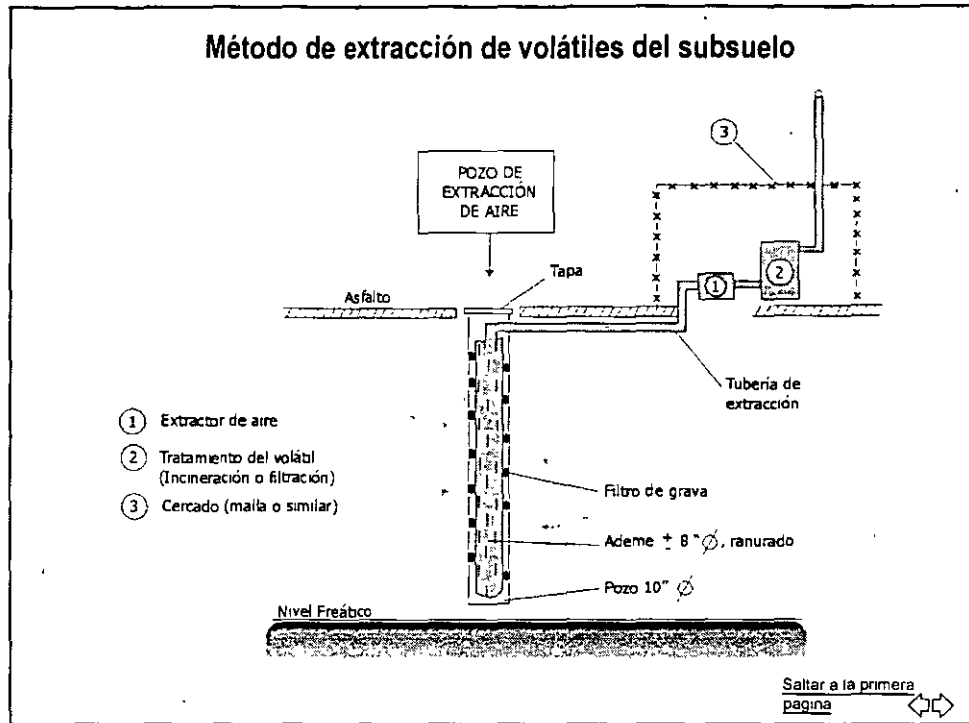
■ Remediacion Fisica

■ J.M LESSER

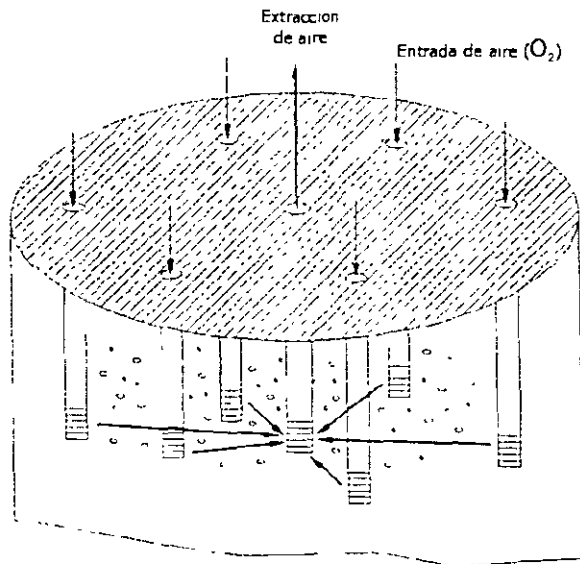
Saltar a la primera
pagina 



Método de extracción de volátiles del subsuelo



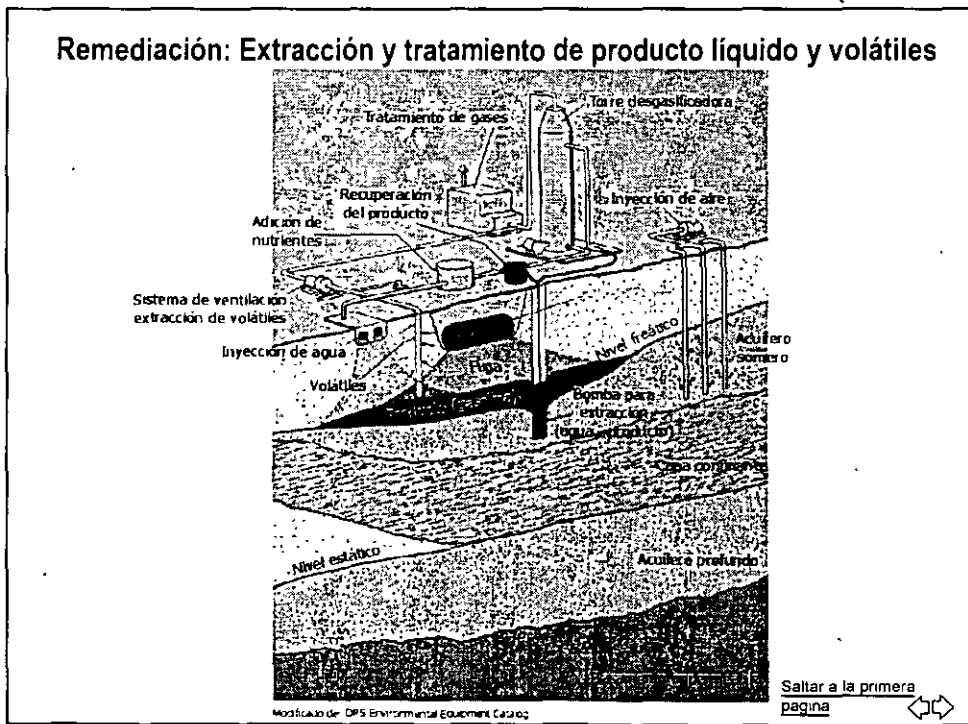
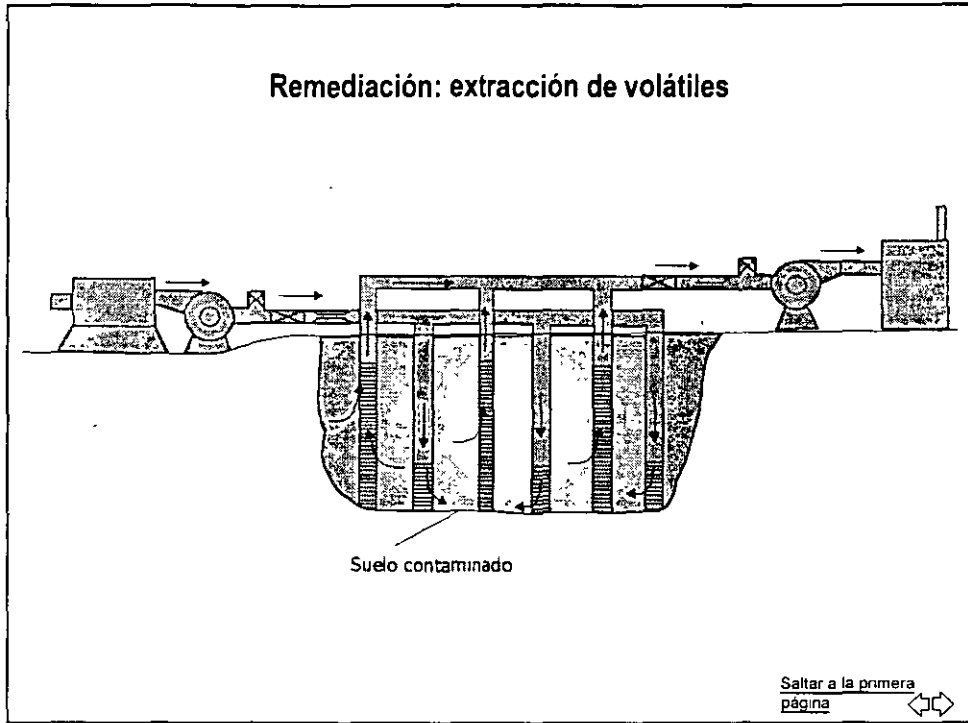
Se produce biodegradación del 50% de los volátiles, se extrae el 50% restante

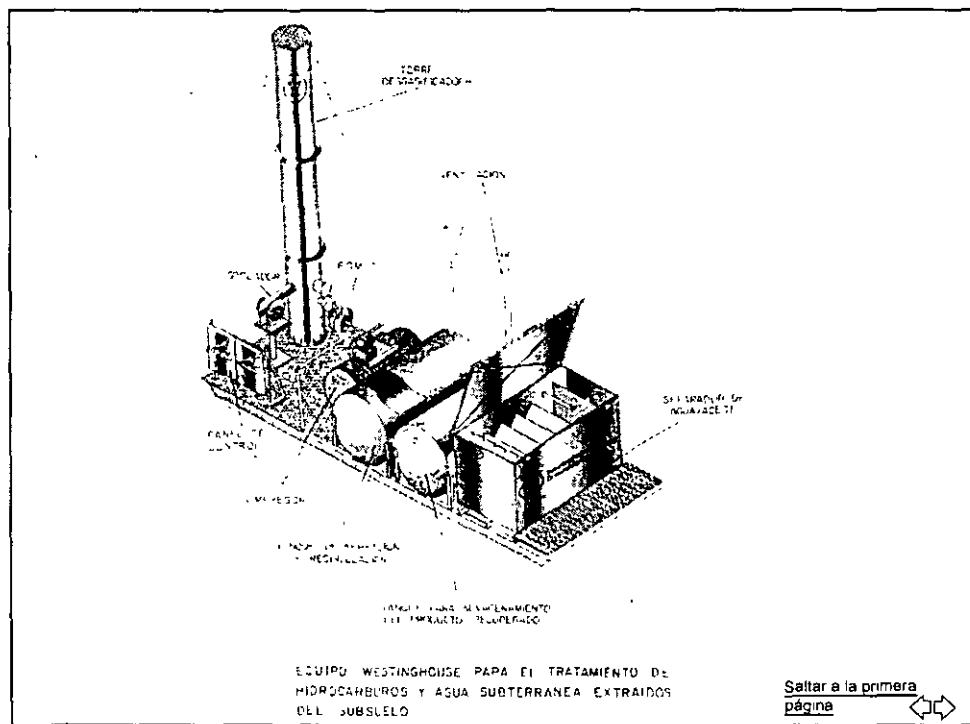
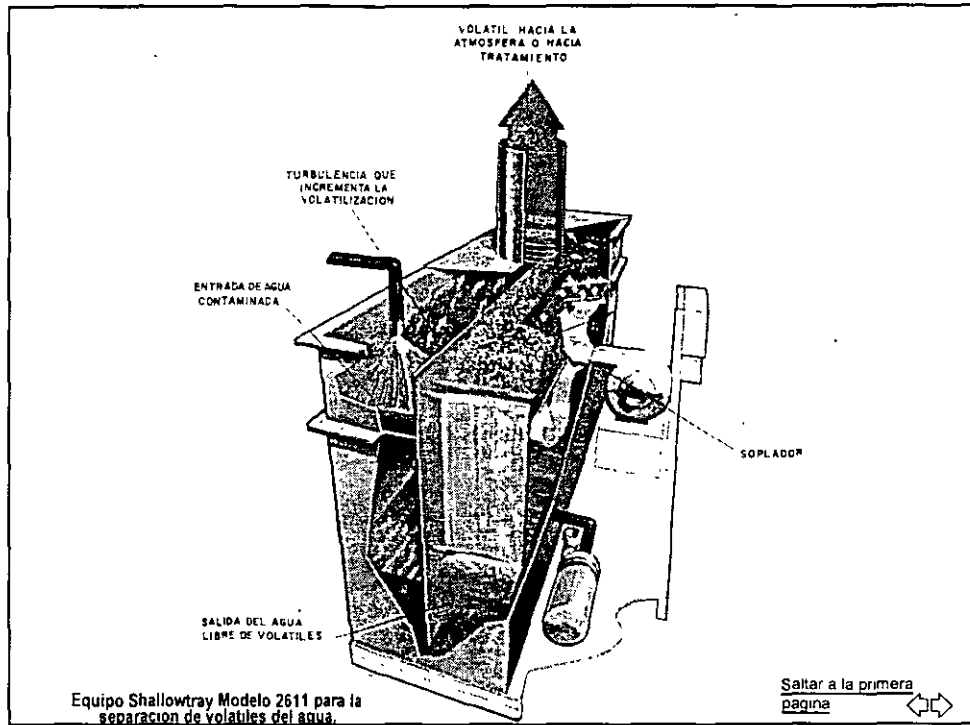


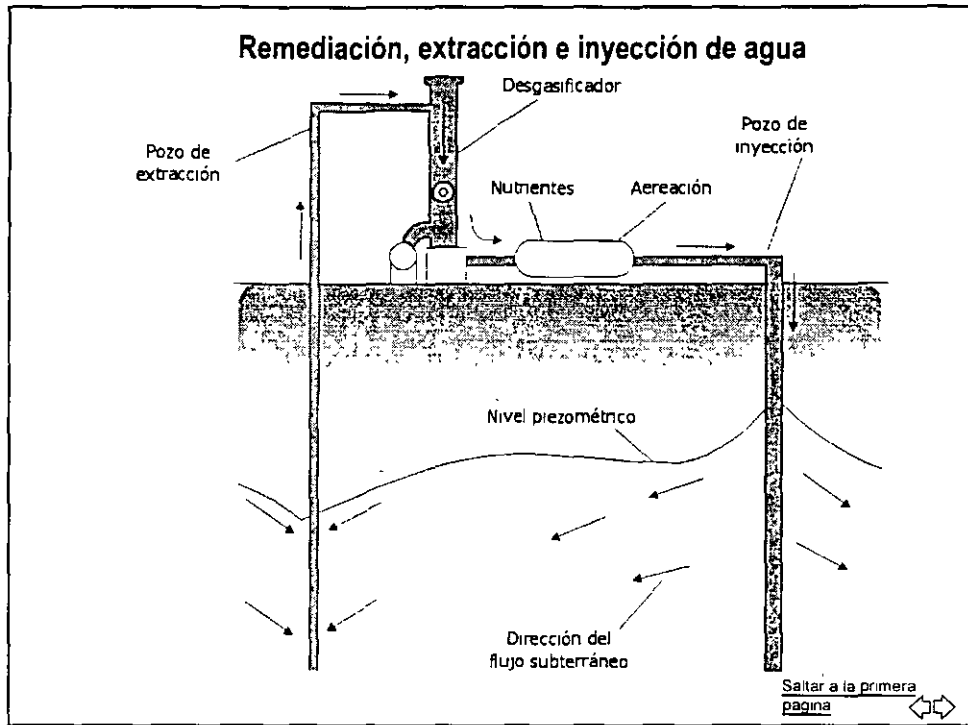
Saneamiento
Extracción de volátiles

Modificada de: Kosticki y Calabrese, 1992

Saltar a la primera página



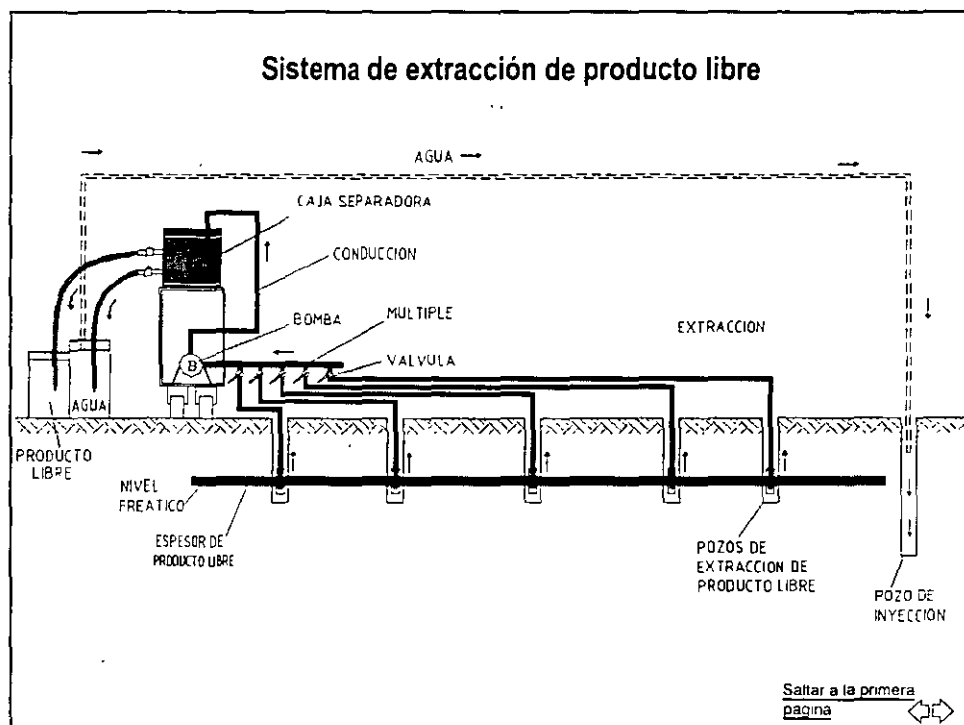


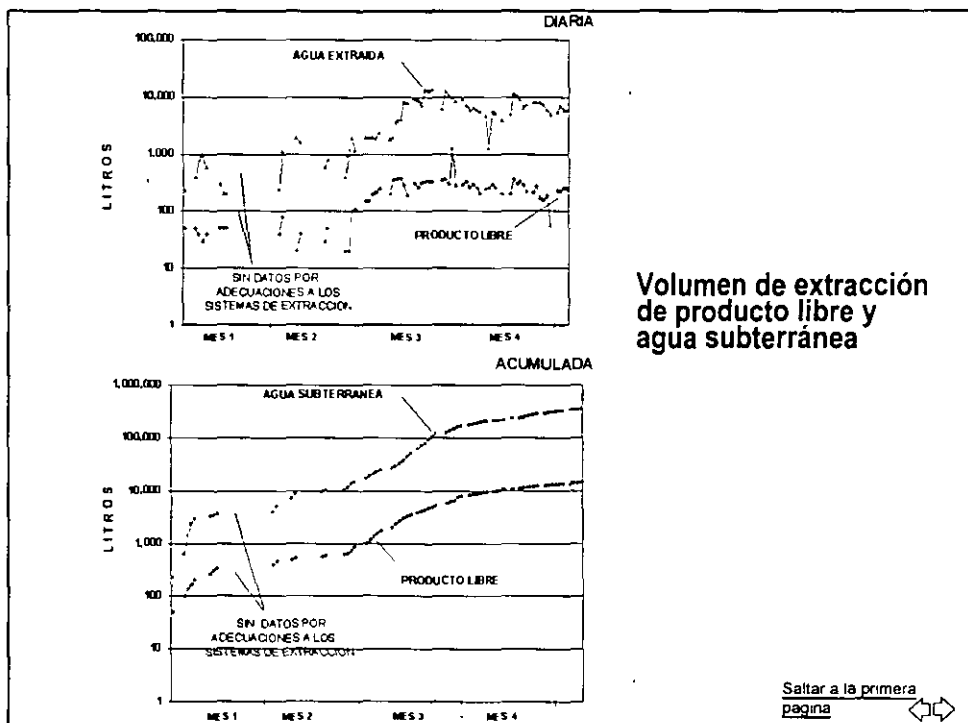
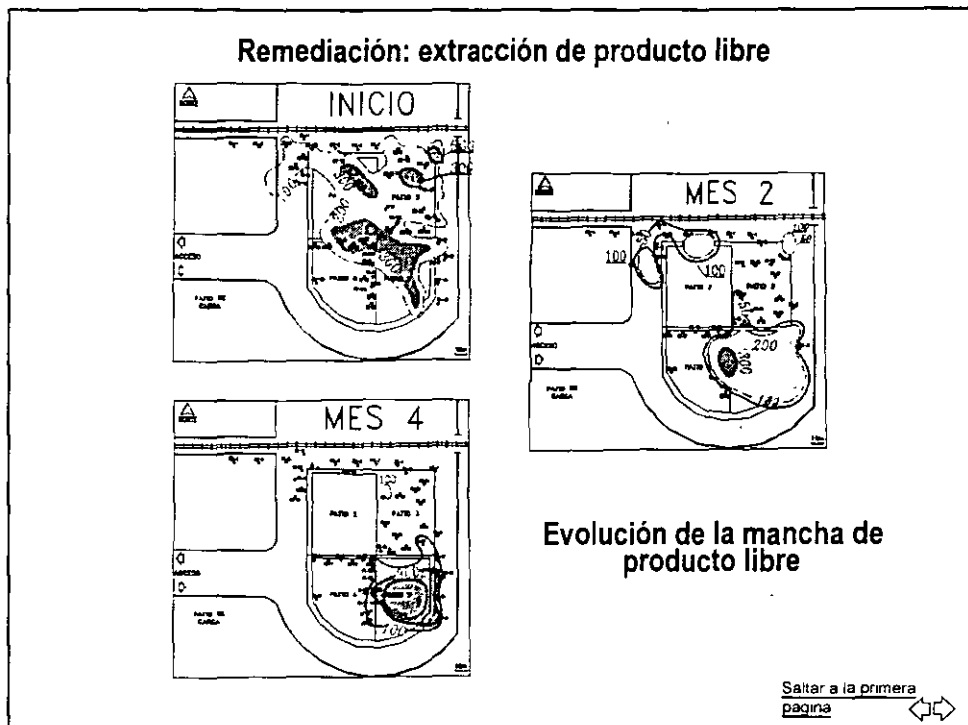


■ Ejemplo de una remediación física

■ J M. LESSER

Saltar a la primera pagina



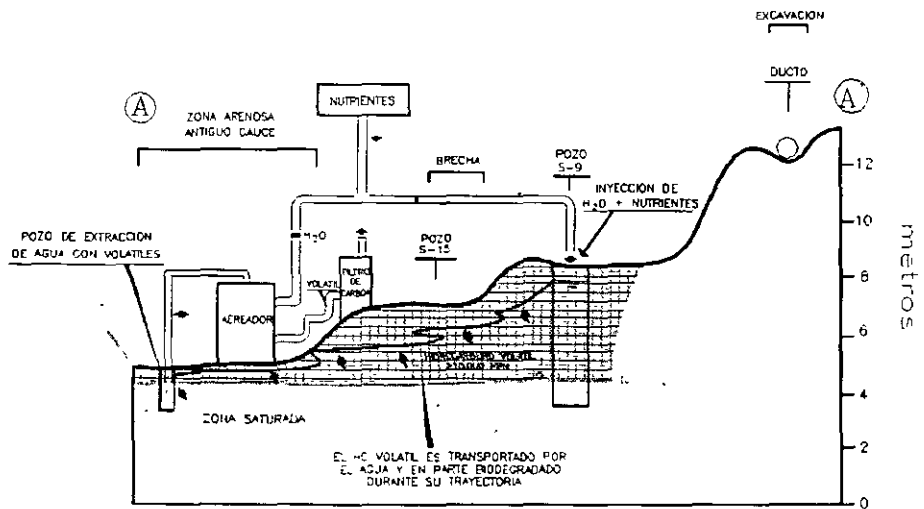


■ Galerías filtrantes

■ J.M. LESSER

Saltar a la primera
pagina

Remediación utilizando galerías filtrantes



CROQUIS ILUSTRATIVO, SIN ESCALA

Saltar a la primera
pagina



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

REMEDIACIÓN FISICA

**EXPOSITOR: ING. MELVIN HERNANDEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

INTRODUCCIÓN:

Los acuíferos son una de las fuentes principales para abastecimiento de agua ; su uso esta constantemente sujeto a estudios para definir su potencialidad en función del tiempo y del espacio. Paralelamente , la alteración de la calidad del agua se ha visto afectada por las descargas industriales, municipales, así como de la actividad agro-industrial entre otras; lo anterior ha ocasionado problemas de contaminación muy diversos que involucran la liberación de desechos al medio ambiente, así como de su confinamiento en el subsuelo y de manera particular del almacenamiento y transporte de hidrocarburos.

De tal manera que, el sistema acuífero es susceptible de ser contaminado fácilmente y el estudio del proceso de migración de los contaminantes en el subsuelo puede hacerse desde varios enfoques académicos. Sin embargo en la primera etapa de un estudio de contaminación del agua subterránea, es el conocimiento geohidrológico el que permite definir el modelo conceptual de subsuelo, ya que éste, engloba el medio geológico e hidrodinámico por el cual circula el contaminante.

ALGUNOS TIPOS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

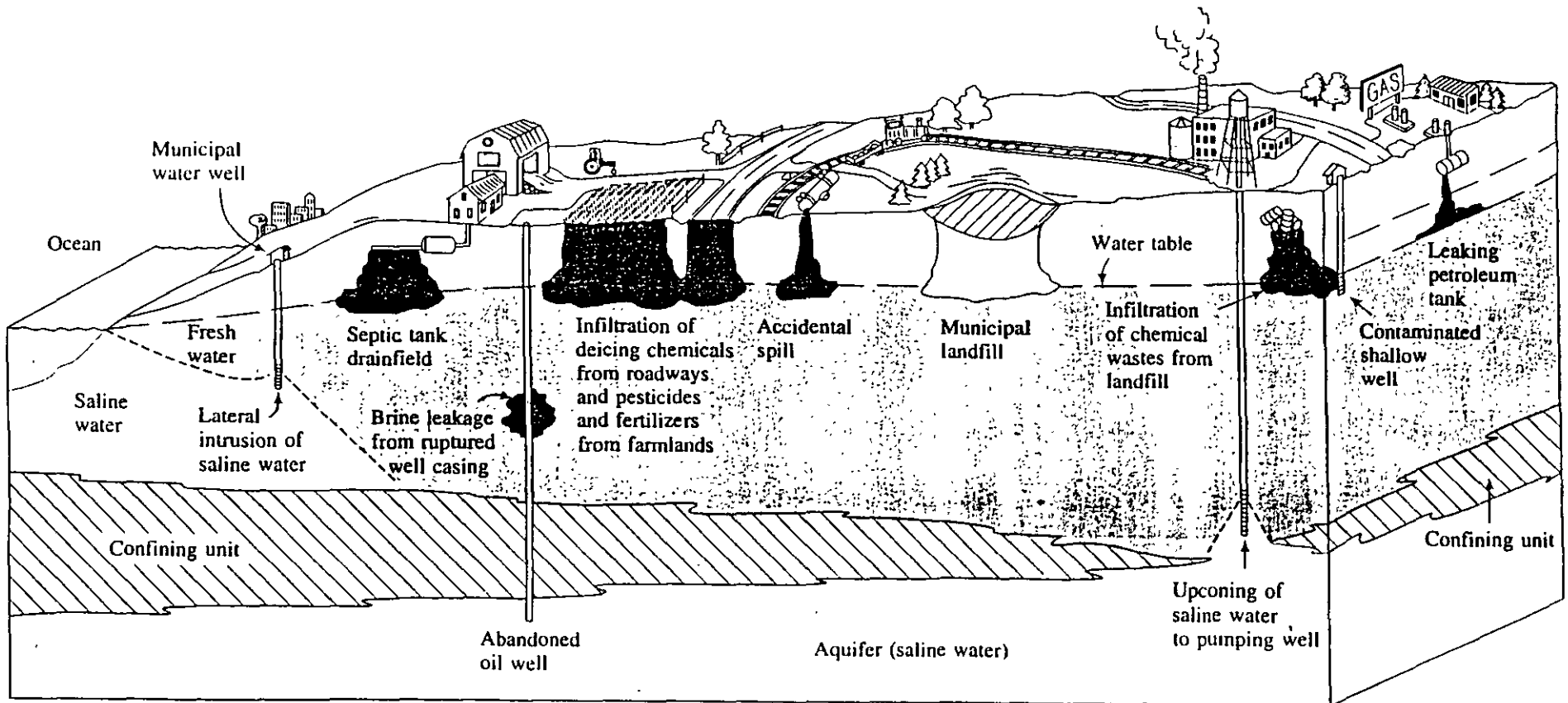


FIGURE 1.1 Mechanisms of ground-water contamination.

ETAPAS DE UN ESTUDIO DE CONTAMINACIÓN DE ACUÍFEROS



MODELO GEOHIDROLÓGICO CONCEPTUAL :

Es una representación simplificada de la realidad que explica su comportamiento esto de una manera menos compleja que el sistema real que representa, el cual es expresado por diagramas y/o ecuaciones. El modelo conceptual proporciona una base para probar hipótesis; permite diseñar las investigaciones de un sitio y forma parte de la información requerida para seleccionar la metodología adecuada en la remediación de un sitio.

Para entender la dinámica cualitativa de cualquier sistema acuífero, se debe identificar inicialmente el mecanismo de recarga y descarga, de tal manera que explique claramente la relación agua-roca, es decir, desde el momento en que se efectúa la recarga ya sea por procesos naturales o artificiales, describiendo su movimiento vertical descendente a través de la zona no saturada, hasta llegar a la zona de saturación y posteriormente describir su movimiento principalmente horizontal en el sistema acuífero, haciendo énfasis en los cambios de permeabilidad del medio.

El modelo geohidrológico conceptual debe considerarse dinámico, donde el agua subterránea esta en movimiento continuo, por lo cual la inclusión del factor tiempo en la descripción del modelo hace que se considere como de cuatro dimensiones, Además, en acuíferos contaminados la concentración y tipo del soluto en el agua subterránea debe ser considerado como un parámetro más en la definición del modelo.

ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS :

La geometría del sistema acuifero se define a partir de la cartografía geohidrológica, la cual esta basada en la integración de la información geológica tanto superficial como de subsuelo. La interpretación de subsuelo se realiza con apoyo de métodos geofísicos complementadas con perforaciones exploratorias ; la información básica a obtener es :

- Tipo de acuifero de acuerdo a los materiales
 - Acuifero con permeabilidad primaria
 - Acuiferos con permeabilidad secundaria
 - Acuiferos con doble permeabilidad
- Espesor y extensión del acuifero
- Estructuras geológicas en el subsuelo
- Orientación del sistema de fracturas
- Fronteras hidrogeológicas

CARACTERÍSTICAS HIDRÁULICAS DEL ACUÍFERO :

La obtención de las características hidráulicas se determina a partir de las pruebas de bombeo. El método consiste en bombear los pozos a un gasto constante obteniendo al mismo tiempo la variación de los niveles en el acuífero en el pozo de bombeo y en los pozos de observación. El método de interpretación que se utilice para cada una de las pruebas depende de las condiciones geológicas existentes en el entorno del pozo y del conocimiento conceptual que se tenga de forma preliminar del comportamiento hidráulico del área, como son las condiciones de presión (confinado, semi-confinado ó libre).

El objetivo de las pruebas de bombeo es determinar las características hidráulicas de los acuíferos como son :

- Conductividad hidráulica, K (m/s)
- Transmisividad, T (m²/s)
- Coeficiente de almacenamiento, S (adimensional)

Asimismo, la información se utiliza para la localización de fronteras como son barreras impermeables ó zonas de recarga.

CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA PARA VARIOS TIPOS DE ROCA

Representative values of hydraulic conductivity for various rock types

Material	Hydraulic conductivity (m/sec)
SEDIMENTARY	
Gravel	$3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$
Coarse sand	$9 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-3}$
Medium sand	$9 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$
Fine sand	$2 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-4}$
Silt, loess	$1 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-5}$
Till	$1 \times 10^{-12} - 2 \times 10^{-6}$
Clay	$1 \times 10^{-11} - 4.7 \times 10^{-9}$
Unweathered marine clay	$8 \times 10^{-13} - 2 \times 10^{-9}$
SEDIMENTARY ROCKS	
Karst and reef limestone	$1 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-2}$
Limestone, dolomite	$1 \times 10^{-9} - 6 \times 10^{-6}$
Sandstone	$3 \times 10^{-10} - 6 \times 10^{-6}$
Siltstone	$1 \times 10^{-11} - 1.4 \times 10^{-8}$
Salt	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$
Anhydrite	$4 \times 10^{-13} - 2 \times 10^{-8}$
Shale	$1 \times 10^{-13} - 2 \times 10^{-9}$
CRYSTALLINE ROCKS	
Permeable basalt	$4 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-2}$
Fractured igneous and metamorphic rock	$8 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-4}$
Weathered granite	$3.3 \times 10^{-6} - 5.2 \times 10^{-5}$
Weathered gabbro	$5.5 \times 10^{-7} - 3.8 \times 10^{-6}$
Basalt	$2 \times 10^{-11} - 4.2 \times 10^{-7}$
Unfractured igneous and metamorphic rocks	$3 \times 10^{-14} - 2 \times 10^{-10}$

FUNCIONAMIENTO HIDRÁULICO DEL SISTEMA ACUÍFERO :

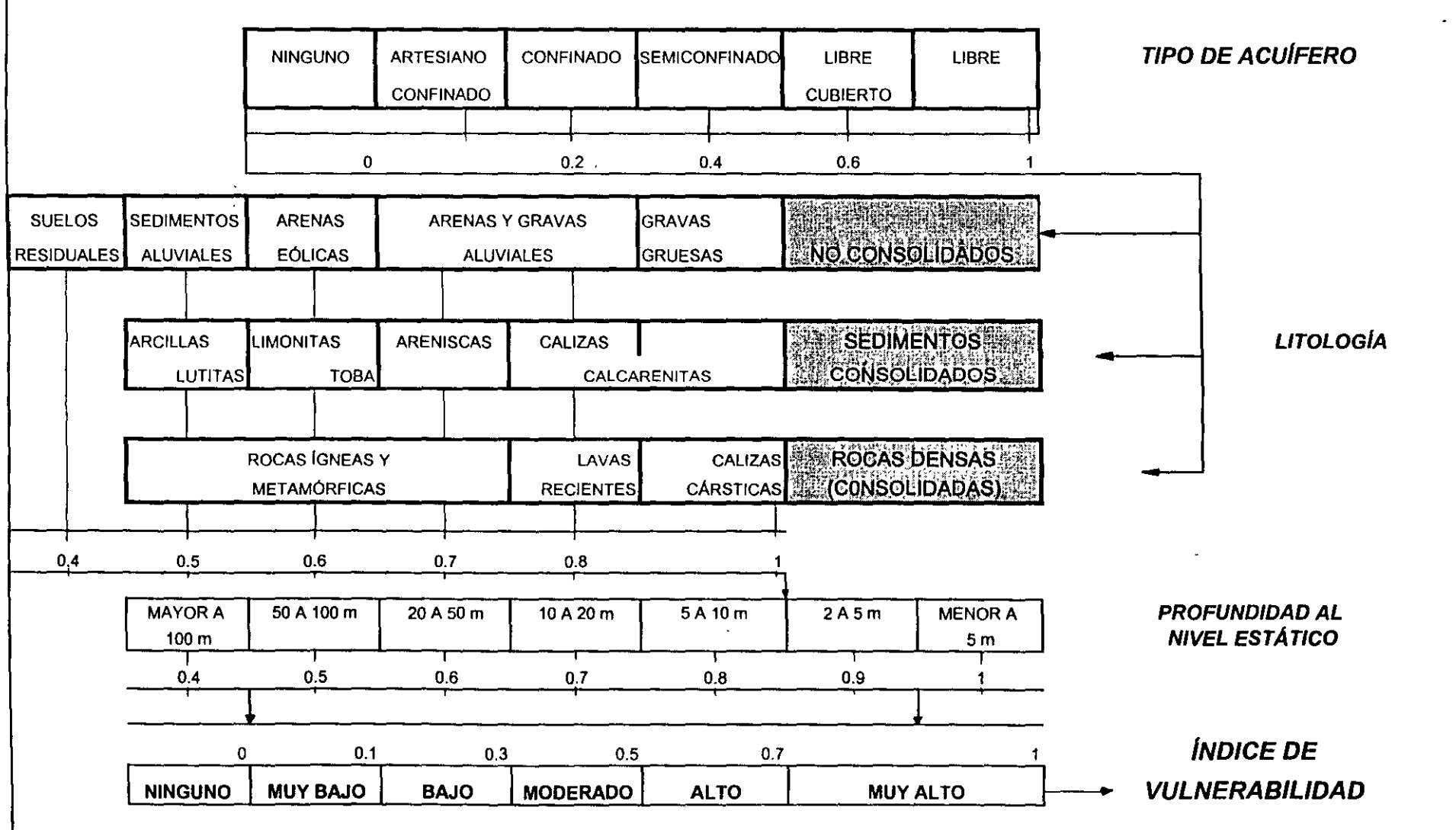
La información indispensable para conocer el funcionamiento hidráulico de un acuífero es la relativa al conocimiento del nivel estático, bajo diferentes regímenes de funcionamiento. Entre las características importantes esta la obtención de superficies piezométricas, en éstas configuraciones se identifica principalmente la siguiente información.

- Gradiente hidráulico
- Dirección de flujo de agua subterránea
- Velocidad del agua subterránea
- Variación del nivel del agua subterránea
- Interacción de agua superficial-agua subterránea

TRANSPORTE EN ZONA NO SATURADA :

El potencial de contaminación del agua subterránea depende de la atenuación de los contaminantes que se lleva a cabo en su transporte de la fuente que los genera hasta la zona saturada. La atenuación de los contaminantes cuando pasan a través del suelo en su parte no saturada es afectada por una variedad de complejas reacciones químicas que se producen naturalmente y de procesos biológicos y físicos que permiten que el contaminante cambie su estado físico o su forma química, por efecto de sucesivas adsorciones-desorciones. Esta capacidad de atenuación de los materiales del subsuelo es una parte muy importante en la determinación de la vulnerabilidad del acuífero.

ÍNDICE DE VULNERABILIDAD DE UN ACUÍFERO A LA CONTAMINACIÓN



21

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA :

Existen dos formas de manera simplificada en que se encuentran los contaminantes en el agua subterránea , una en la cual se presenta como fase líquida inmisible, definidos como **NAPL**, que a su vez se dividen en **DNAPL** y **LNAPL** y otra que es miscible en el agua conocido como **Non-NAPL**.

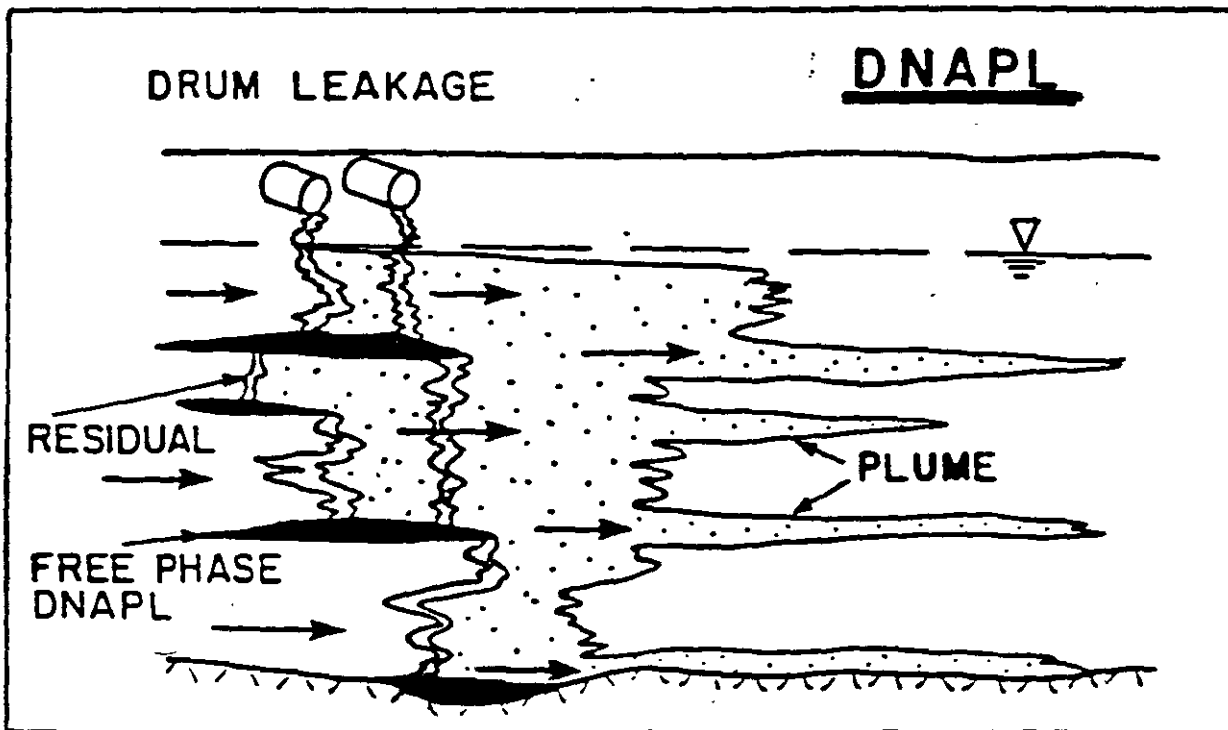
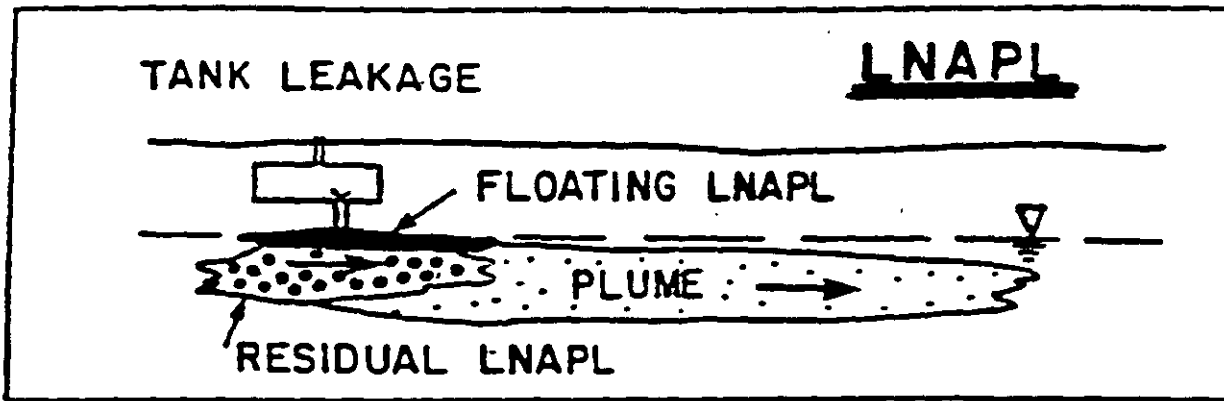
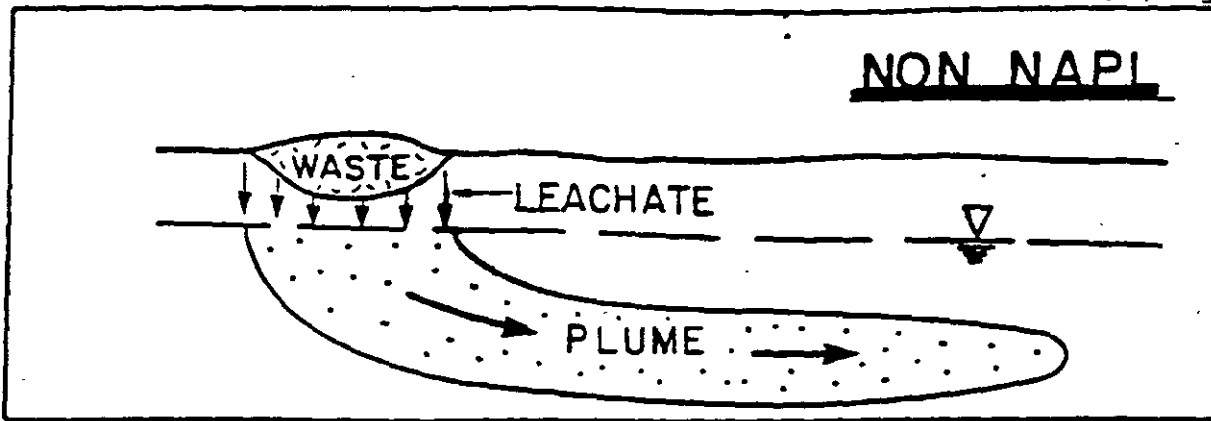
NAPL : Non -Aqueous Phase Liquid.- Es un líquido de coloración café oscuro a negro, constituido por compuestos químicos orgánicos identificados en el suelo, subsuelo y agua subterránea. La mezcla es inmisible en agua y existe como una fase separada. Sin embargo algunos componentes orgánicos en fase líquida pueden ser disueltos en el agua.

La Fase Líquida Inmisible , es la fase que puede existir como residual o fase libre. La parte residual es retenida en los poros o fracturas por tensión capilar.

DNAPL : Dense Non Aqueous Phase Liquid; tienen una densidad mayor a la de agua

LNAPL : Light Non Aqueous Phase Liquid; tienen una densidad menor a la del agua

DIFERENCIA DE MIGRACIÓN ENTRE Non-NAPL, LNAPL y DNAPL



Three different conceptual models for groundwater contamination: (a) non-NAPL case; (b) LNAPL case; and (c) DNAPL case.

DISTRIBUCIÓN DE DNAPL's EN EL SUBSUELO

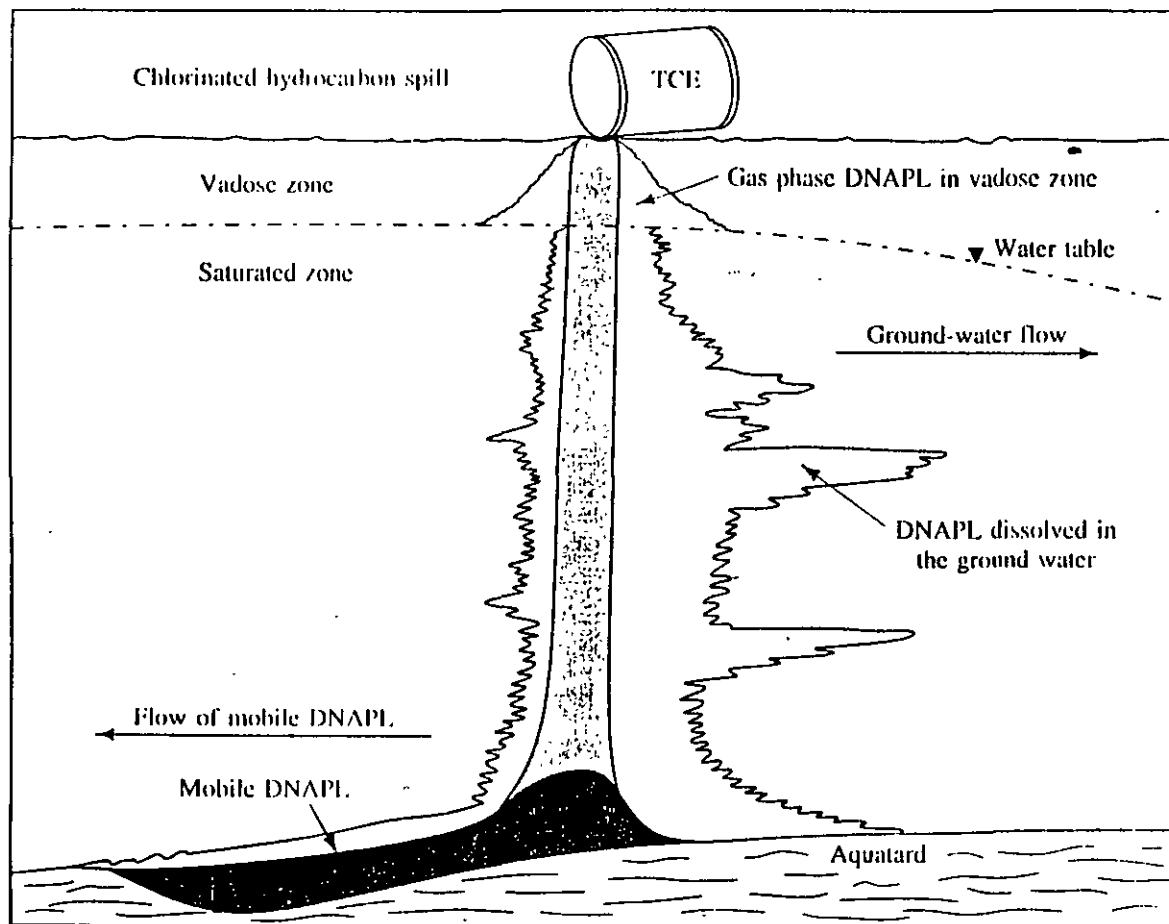
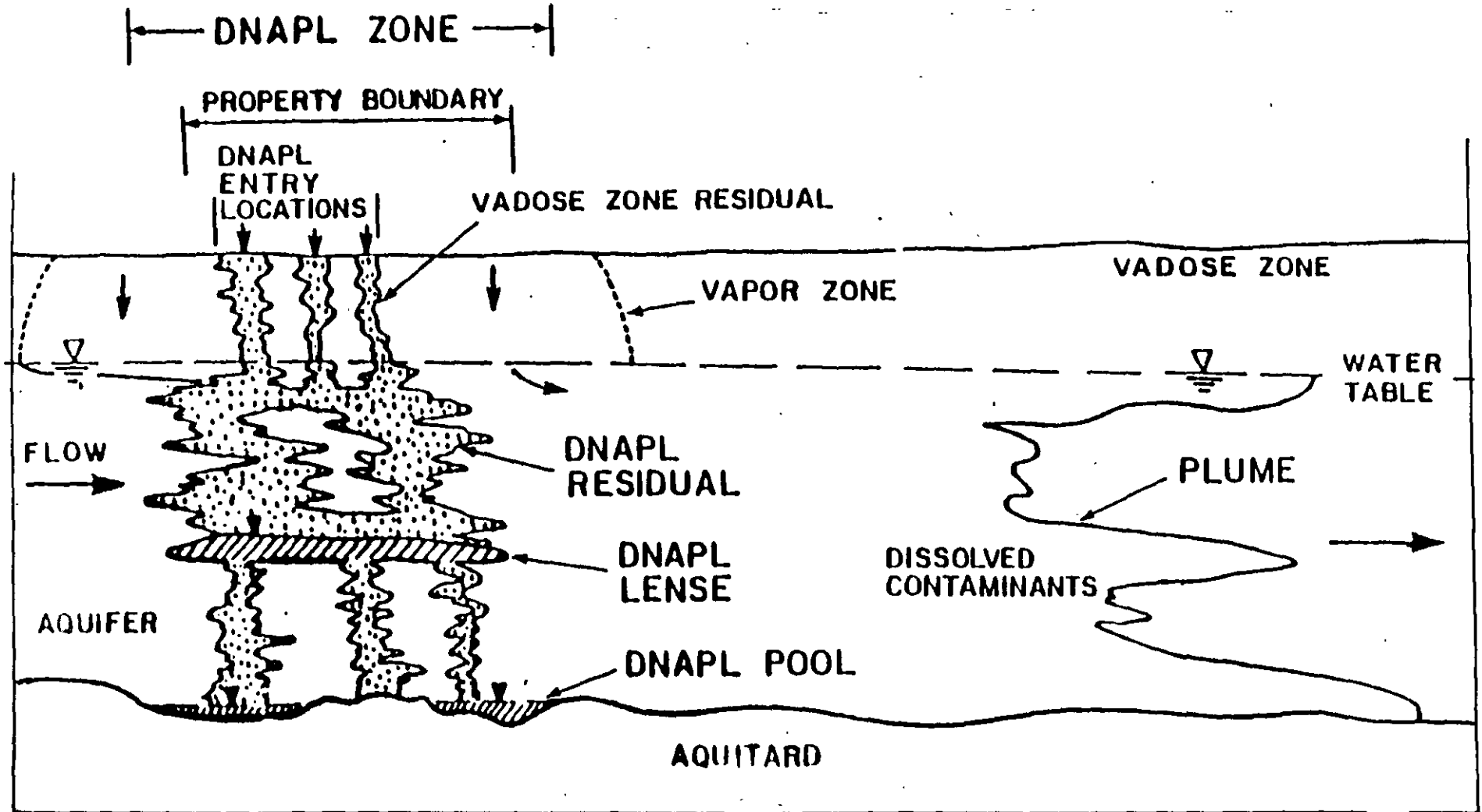
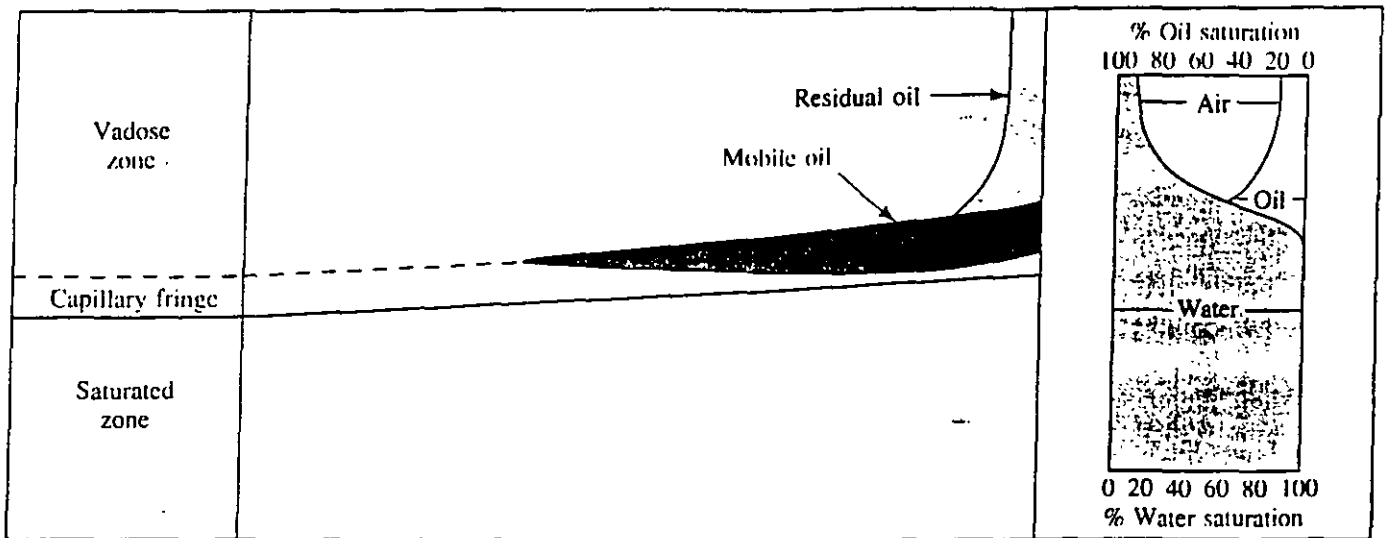


FIGURE 5.25 Distribution of a dense nonaqueous phase liquid in the vadose and saturated zone.

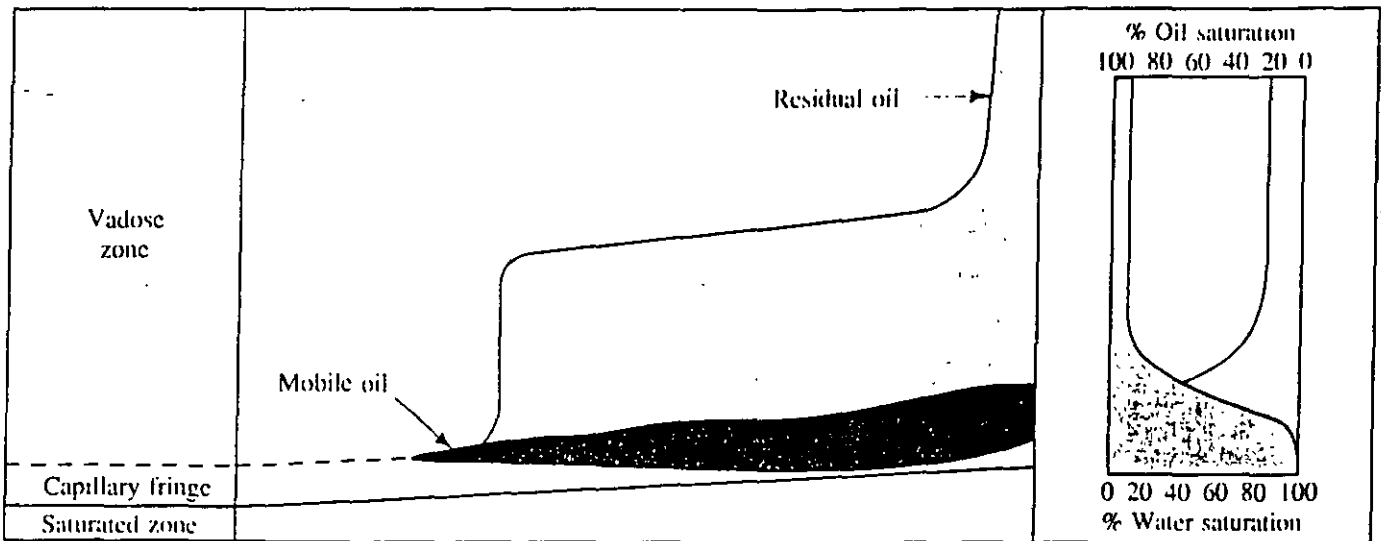
UN MODELO CONCEPTUAL DE DNAPL's EN EL SUBSUELO



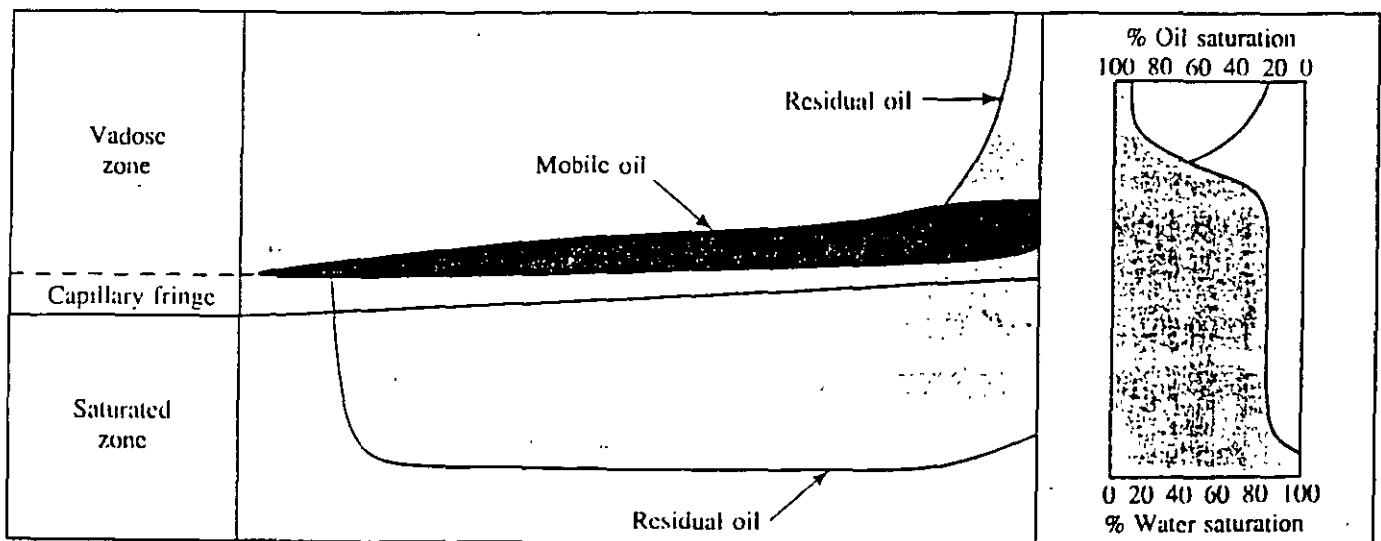
EFFECTOS DE VARIACIÓN DEL NIVEL ESTÁTICO



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.22 Effect of a falling and then rising water table on the distribution of mobile and residual phases of an LNAPL.

TRANSPORTE EN ZONA SATURADA:

ADVECCIÓN: El factor que predomina la migración de un contaminante en un medio saturado es el proceso definido como **Advección**, el cual está controlado por el movimiento del agua subterránea. La velocidad de movimiento de un frente de soluto, despreciando los patrones de flujo tortuoso en el medio poroso y considerando solamente el flujo advectivo podría ser uniforme a lo largo de un frente entero. Por lo tanto, el contaminante parece moverse como una línea recta en dirección al flujo subterráneo.

El transporte por Advección de un soluto puede ser transcrito matemáticamente como:

$$v = \frac{Ki}{n_e} \quad ; \quad i = \frac{\Delta h}{\Delta L}$$

donde: K = conductividad hidráulica (m^2/s)
 i = gradiente hidráulico (adimensional)
 n_e = porosidad efectiva (adimensional)

DISPERSIÓN: En materiales granulares que contienen numerosos poros interconectados de diferentes tamaños formas y orientaciones , el soluto muestra una tendencia a desviarse de los patrones de flujo preferencial. Este fenómeno es conocido como **Dispersión Hidrodinámica** , el cual puede ocurrir ya sea en la dirección de flujo subterráneo (dispersión longitudinal) y lateral (dispersión transversal). La Dispersión Hidrodinámica esta formada por la *Dispersión Mecánica y Difusión Molecular*.

La dispersión mecánica es causada por las variaciones de velocidad entre el centro y las paredes del poro y a las variaciones causadas por la inhomogeneidad en la porosidad; la variable mas importante para este mecanismo es la conductividad hidráulica.

La difusión molecular esta relacionada con el cambio en la concentración del contaminante el cual es proporcional al gradiente de concentración, esto es migra de altas a bajas concentraciones

La dispersión hidrodinámica se expresa como:

$$D = L v + D^*$$

donde:

D = Coeficiente de Dispersión Hidrodinámica (m^2/s)

L_v = Dispersión mecánica

L = Coeficiente de Dispersividad dinámica, que es una propiedad del medio (m)

D^* = Coeficiente de Difusión Molecular (m^2/s)

v = Velocidad de flujo efectiva (m/s)

15

Si la velocidad de flujo efectiva es baja esto es, “ v ” se aproxima a cero la dispersión mecánica se vuelve despreciable, por lo tanto la advección se elimina y el coeficiente de dispersión hidrodinámica se reduce al de difusión. Esta condición de difusión se considera de importancia bajo la siguiente condición:

$$v < 5E-06 \text{ m/s (0.4 m/día)}$$

La migración de contaminantes en acuíferos altamente fracturados y cársticos es mucho mas rápida que en medios granulares, por lo tanto su transporte está controlado principalmente por el proceso de advección.

CRACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS QUE INFLUYEN EN LA DISPERSIÓN MECÁNICA

Table 10.2 Geological Features Contributing to Nonidealities in a Porous Medium

-
- A. Microscopic heterogeneity: pore to pore
 - 1. Pore size distribution
 - 2. Pore geometry
 - 3. Dead-end pore space
 - B. Macroscopic heterogeneity: well to well or intratormational
 - 1. Stratification characteristics
 - a. Nonuniform stratification
 - b. Stratification contrasts
 - c. Stratification continuity
 - d. Insulation to cross-flow
 - 2. Permeability characteristics
 - a. Nonuniform permeability
 - b. Permeability trends
 - c. Directional permeability
 - C. Megascopic heterogeneity: formational (either fieldwide or regional)
 - 1. Reservoir geometry
 - a. Overall structural framework: faults, dipping strata, etc.
 - b. Overall stratigraphic framework: bar, blanket, channel fill, etc.
 - 2. Hyperpermeability-oriented natural fracture systems
-

From Alpay (1972), a practical approach to defining reservoir heterogeneity. Copyright 1972, Society of Petroleum Engineers Inc., JPT (July 1972).

MECANISMO DE MIGRACIÓN EN ROCAS FRACTURADAS

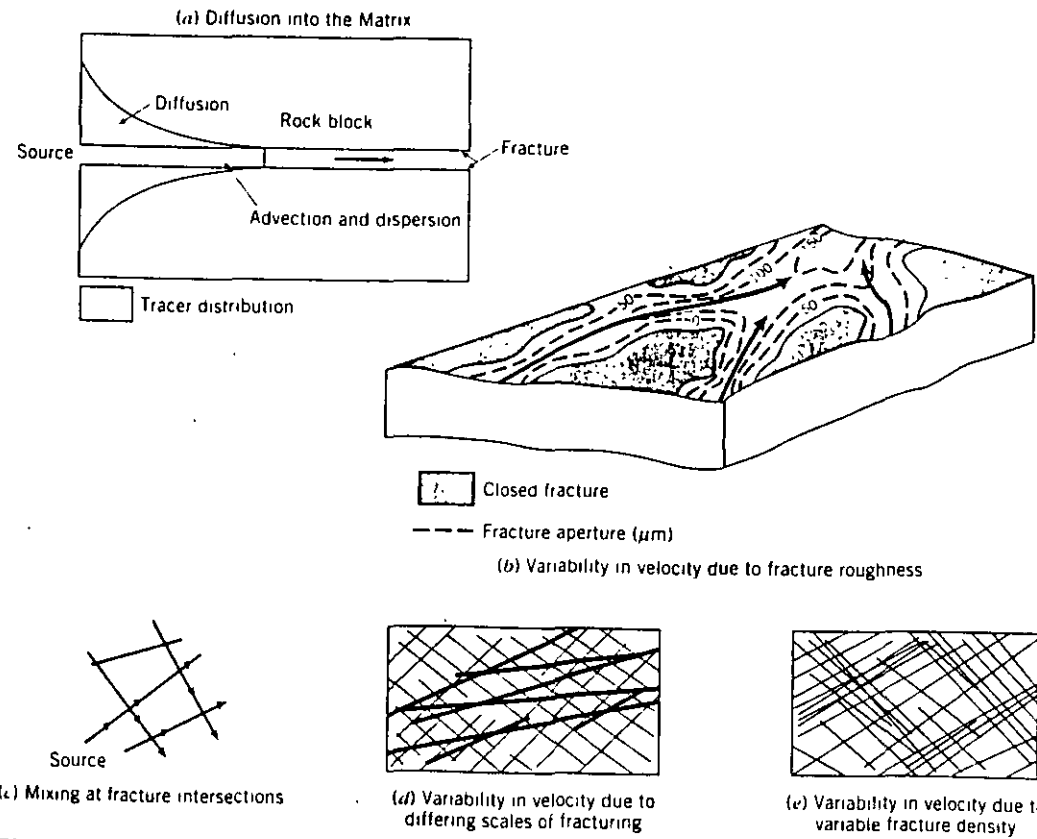


Figure 10.14 A series of sketches illustrating the different causes of dispersion in fractured rocks.

RETARDACIÓN:

En el transporte de contaminantes hay numerosos mecanismos físicos y químicos en el subsuelo que retardan o hacen mas lento el movimiento del soluto. Por lo tanto, la velocidad del contaminante tiende a ser menor que la velocidad del agua subterránea. Esto se puede expresarse matemáticamente como:

$$v_c = \frac{v_w}{R_f}$$

donde: v_c = velocidad del contaminante (m/s)

v_w = velocidad del agua (m/s)

R_f = factor de retardación su valor siempre es > 1 (adimensional)

De lo anterior se observa que cuando R_f tiende al valor de "1" indica que la sorción es mínima, por el contrario si el valor es mayor a "1" la sorción aumenta y la velocidad del contaminante disminuye.

VOLATILIZACIÓN Y SOLUBILIDAD:

Una de las características de los contaminantes, principalmente los LNAPL's, es que presentan una fase de vapor ya sea que se encuentren disueltos en el agua o en fase líquida. Este proceso es controlado básicamente por la presión de vapor con respecto a la concentración de la solución a una temperatura determinada

Dentro de los LNAPL's se encuentran diferentes grupos de hidrocarburos, entre ellos la gasolina y el diesel. La gasolina contiene grandes concentraciones de aromáticos como el Benceno y Tolueno, en contraste en el diesel estos aromáticos prácticamente no se encuentran. Esta característica, se aprovecha para realizar mediciones de los hidrocarburos volátiles existentes en el subsuelo y delimitar en superficie la zona afectada.

Otra de las características de los líquidos en fase no acuosa es que pueden migrar en dirección del agua subterránea en fase disuelta. Los componentes aromáticos Benceno, Tolueno, Etilbenceno y algunos aditivos como el MTBE se consideran como los de mayor movilidad.

MIGRACIÓN DE VOLÁTILES EN EL SUBSUELO :

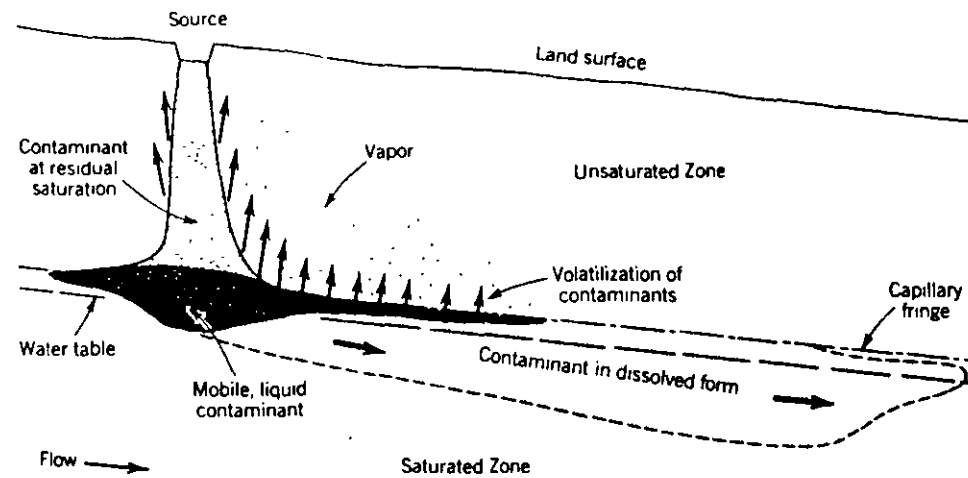


Figure 12.3

Migration of volatiles in the soil atmosphere away from an organic contaminant spill (modified from Schwille, 1985). Reprinted by permission Second Canadian/American Conference on Hydrogeology Copyright © 1985. All rights reserved.

PRESIÓN DE VAPOR DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Vapor pressure data for a selected group of organic contaminants

Compound	Formula	V.P. ¹	Henry's law ² constant
HALOGENATED HYDROCARBONS			
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	349	3 × 10 ⁻³
Trichloromethane	CHCl ₃	160	4.8 × 10 ⁻³
Tetrachloromethane	CCl ₄	90	2.3 × 10 ⁻²
Bromoform	CHBr ₃	5.6 (25°C)	5.8 × 10 ⁻⁴ c
1,1-Dichloroethane	CHCl ₂ CH ₃	180	4.3 × 10 ⁻³ c
1,2-Dichloroethane	CH ₂ ClCH ₂ Cl	61	9.1 × 10 ⁻⁴ c
1,1-Dichloroethene	H ₂ C=CCl ₂	500	—
Trans-1,2-dichloroethene	CHCl=CHCl	200 (14°C)	4.2 × 10 ⁻² c
1,1,1-Trichloroethane	CCl ₃ CH ₃	100	1.8 × 10 ⁻²
Trichloroethene	Cl ₂ C=CHCl	60	1 × 10 ⁻²
1,1,2-Trichloroethane	CH ₂ ClCHCl ₂	19	7.4 × 10 ⁻⁴ c
Tetrachloroethene	Cl ₂ C=CCl ₂	14	8.3 × 10 ⁻³
AROMATIC HYDROCARBONS			
Benzene	C ₆ H ₆	76	5.5 × 10 ⁻³
Phenol	C ₆ H ₅ OH	0.2	3.0 × 10 ⁻⁷ c
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	8.8	2.6 × 10 ⁻³ c
Ethylenebenzene	C ₆ H ₄ C ₂ H ₄	7	8.7 × 10 ⁻³
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	22	5.7 × 10 ⁻³
o-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	5	5.3 × 10 ⁻³
OTHER ORGANIC SOLVENTS			
Acetone	CH ₃ -CO-CH ₃	89 (5°C)	—
Diethyl ether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	442	5.1 × 10 ⁻⁴ c
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	—	—
1,4-Dioxane	O(CH ₂ -CH ₂) ₂ O	30	—
BIOCIDES			
Pentachlorophenol	C ₆ Cl ₅ OH	1.1 × 10 ⁻⁴	3.4 × 10 ⁻⁶
DDT	(ClC ₆ H ₄) ₂ CHCCl ₃	1 × 10 ⁻⁷	3.8 × 10 ⁻³
Lindane	C ₆ H ₆ Cl ₆	9.4 × 10 ⁻⁶	4.8 × 10 ⁻⁷

¹Vapor pressure in mm Hg at 20°C; 1 atm = 760 mm Hg.

²atmospheres-m³/mole; c indicates values calculated from vapor pressure and solubility data.

Modified from Jackson and others, 1985, Contaminant Hydrogeology of Toxic Organic Chemicals at a Disposal Site, Gloucester, Ontario. 1. Chemical Concepts and Site Assessment. IWD Scientific Series 141. Environment Canada, 114p. Reproduced with the permission of The Minister of Supply and Services Canada, 1990.

SOLUBILIDAD DE ALGUNOS AROMÁTICOS

A comparison of molecular mass versus solubility for various aromatics^{1*}

Compound	Molecular mass (g/mol)	Solubility (g/m³)
Benzene (C ₆ H ₆)	78.0	1780
Toluene (C ₇ H ₈)	92.0	515
o-Xylene (C ₈ H ₁₀)	106.0	175
Cumene (C ₉ H ₁₂)	120.0	50
Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	128.0	33
Biphenyl (C ₁₂ H ₁₀)	154.0	7.48

*Reprinted with permission from Mackay, D., and Leinonen, P.J., Environ. Sci. Technol., v. 9, 1975, p. 1179. Copyright © 1975 American Chemical Society.

OBTENCIÓN DE DATOS DEL CONTAMINANTE EN EL SUBSUELO :

Para la exploración y delimitación de los hidrocarburos presentes en el subsuelo se realiza una serie de actividades las cuales son paralelas a la definición del funcionamiento geohidrológico del sitio como son :

■ Gasometría (COV's, CO₂, HTP's, explosividad,etc.)

Es un procedimiento alternativo que se utiliza en algunos casos para la evaluación de vapores contenidos en el subsuelo, aprovechando la volatilidad, característica que tienen los hidrocarburos más comunes. Los estudios gasométricos permiten delimitar en superficie la extensión de la pluma contaminante y localizar los sitios específicos para la perforación de pozos lo que permite disminuir los costos de operación.

■ Muestras de suelo inalterado

Con el objeto de establecer la litología del subsuelo y extraer muestras de suelo se perforan pozos para recuperación de muestras inalteradas, desde la superficie hasta la profundidad total del pozo. Los núcleos son enviados para su análisis por cromatografía de gases. Existen varios métodos de muestreo y depende de la profundidad del nivel estático y de la litología del área.

- Construcción de pozos de observación (profundidad del pozo, longitud de la malla, diseño de terminación, etc.)

Una vez que se conoce las características geohidrológicas del sitio y de la presencia del contaminante se efectúan pozos para monitoreo del agua subterránea y de extracción de producto libre cuyo diseño de terminación está en función del sitio a estudiar.

- Muestreo de producto libre y agua subterránea

El muestreo de producto libre y de agua se efectúa directamente en el interior del pozo, existen diferentes formas para muestreo ya sea con bombeo o con tubos muestreadores. El agua y el contaminante deben envasarse y sellarse en envases especiales.

- Determinación *in situ* de OD, T y CO₂

En todos los suelos existen bacterias que biodegradan a los hidrocarburos provocando que el oxígeno disuelto en el agua sea consumido por acción bacteriana en consecuencia existe un incremento en la temperatura causada por la misma actividad y se incrementa el bióxido de carbono como resultado de la biodegradación.

SANEAMIENTO DE ACUÍFEROS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS :

El método mas apropiado para el saneamiento de un subsuelo y acuífero contaminado por hidrocarburo (HC), depende de varios aspectos, entre ellos la fase en que el HC se encuentre, su distribución y las características del subsuelo.

El saneamiento se puede dividir en dos partes ; la primera considera la extracción inicial del HC en fase libre y fase vapor, lo que permite disminuir considerablemente el grado de contaminación y de riesgo, cuyo diseño y operación es relativamente sencillo y la segunda considera la limpieza total del subsuelo y acuífero, la cual incluye técnicas de alto costo y largo tiempo de ejecución.

La extracción de HC libre y volátil se efectúa una vez evaluada su concentración y se procede a extraerlo, el producto líquido (HC-agua) es bombeado a través de pozos construidos para tal fin, el cual es separado en la superficie. Para remover los vapores contaminantes del subsuelo se utiliza la técnica que se aplica *in situ*, conocida como Soil Vapor Extraction que succiona el aire a través de los suelos contaminados, provocando una volatilización de los HC en fase líquida absorbida. Para el tratamiento de agua contaminada se utiliza el sistema Lo-Pro Air Stripper el cual es altamente eficiente y puede llegar a remover hasta el 99% de contaminantes orgánicos.

En otras ocasiones cuando el producto libre se encuentra flotando sobre el agua, éste se puede extraer directamente del subsuelo mediante bombas especiales de tipo ambiental.

Para el saneamiento final del subsuelo y acuífero se utiliza la técnica de la Biodegradación la cual puede ser *in situ*, éste es un método eficaz para la remoción de HC hasta niveles bajos, la cual consiste en utilizar las bacterias que existen en el suelo y que se alimentan de HC y oxígeno.

Para acelerar este proceso, se pueden añadir nutrientes que aceleran la acción bacteriana. E conveniente resaltar que la aplicación de esta técnica requiere de un conocimiento amplio de las características del sitio como son :

- a) Propiedades del acuífero,
- b) Calidad del agua,
- c) Características del contaminante
- d) Características microbiológicas.

ESQUEMA DE EXTRACCIÓN DE AGUA-HIDROCARBURO

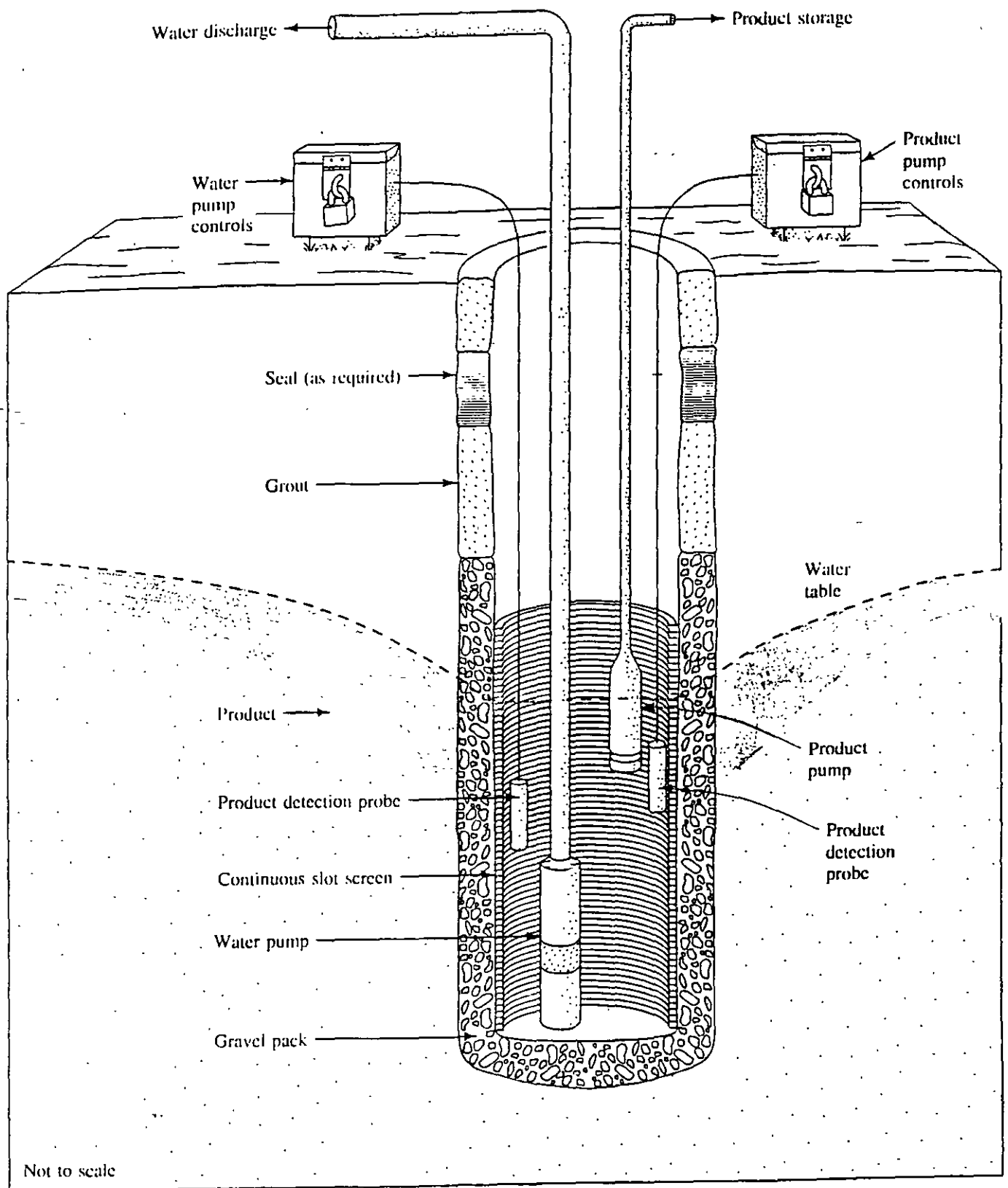
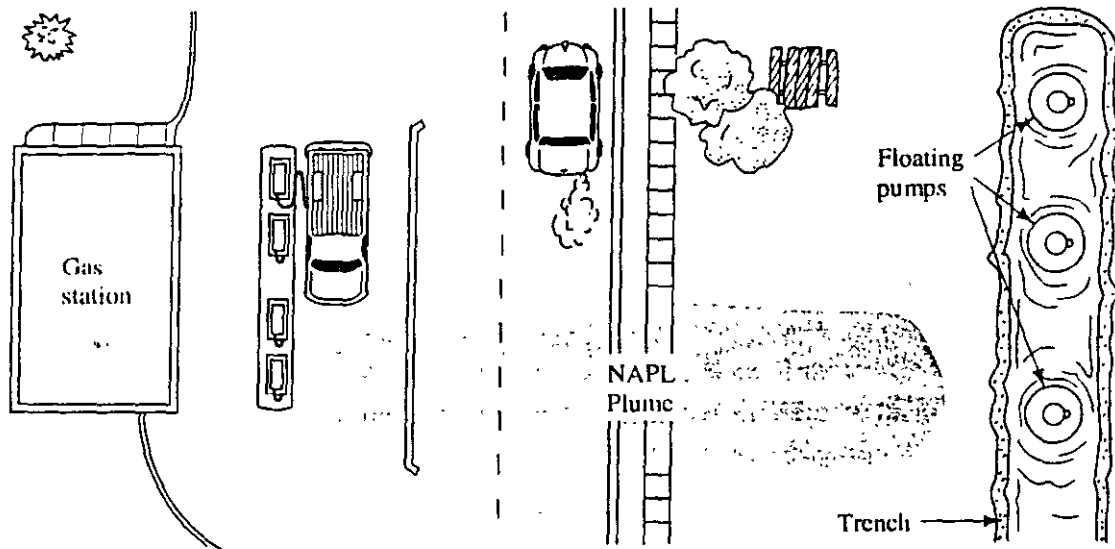


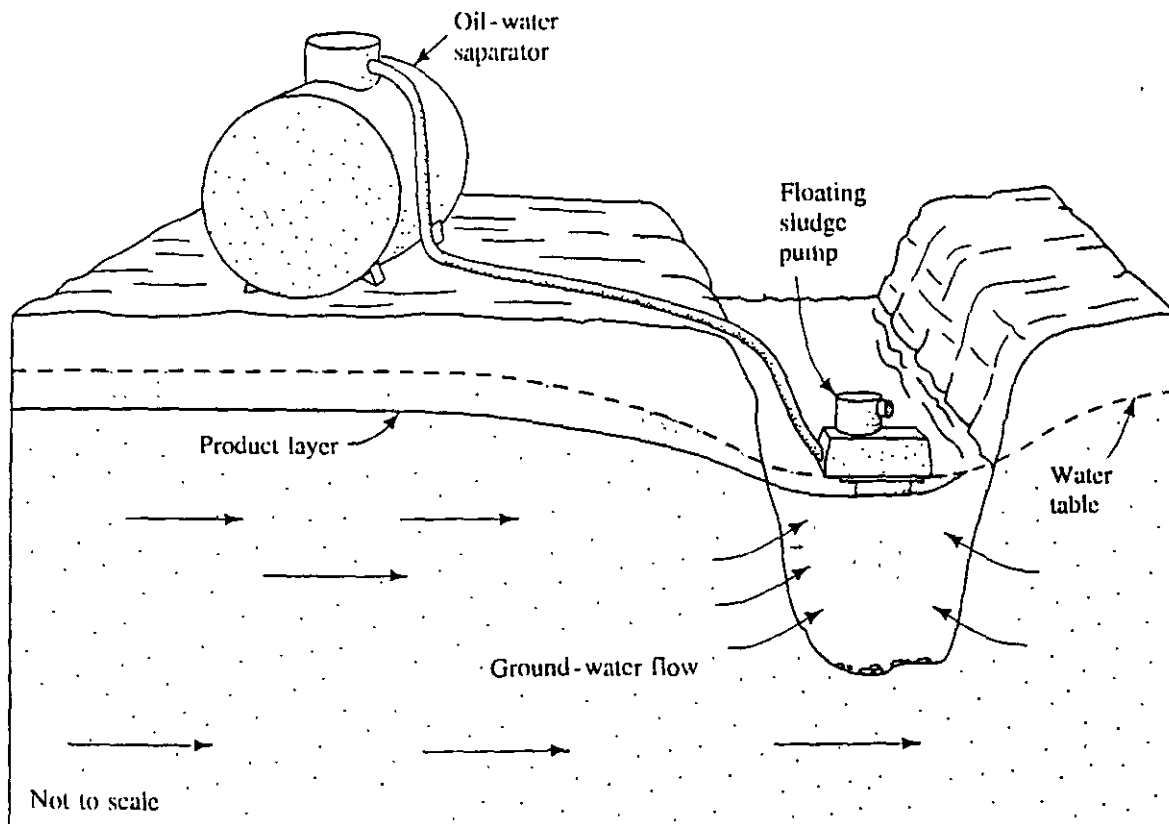
FIGURE 9.21 Double-pump, single-well system for recovery of light nonaqueous phase liquid. Source: S. B. Blake and R. W. Lewis, *Proceedings of the Second National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring*, 1982, pp. 69–76. National Water Well Association. Used with permission.

EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES UTILIZANDO TRINCHERAS

Site Remediation



(a)



(b)

(a) Location of an interceptor trench used to capture a floating plume of a light nonaqueous phase liquid. (b) Cross section of trench and floating pump to capture the floating product and depress the water table.

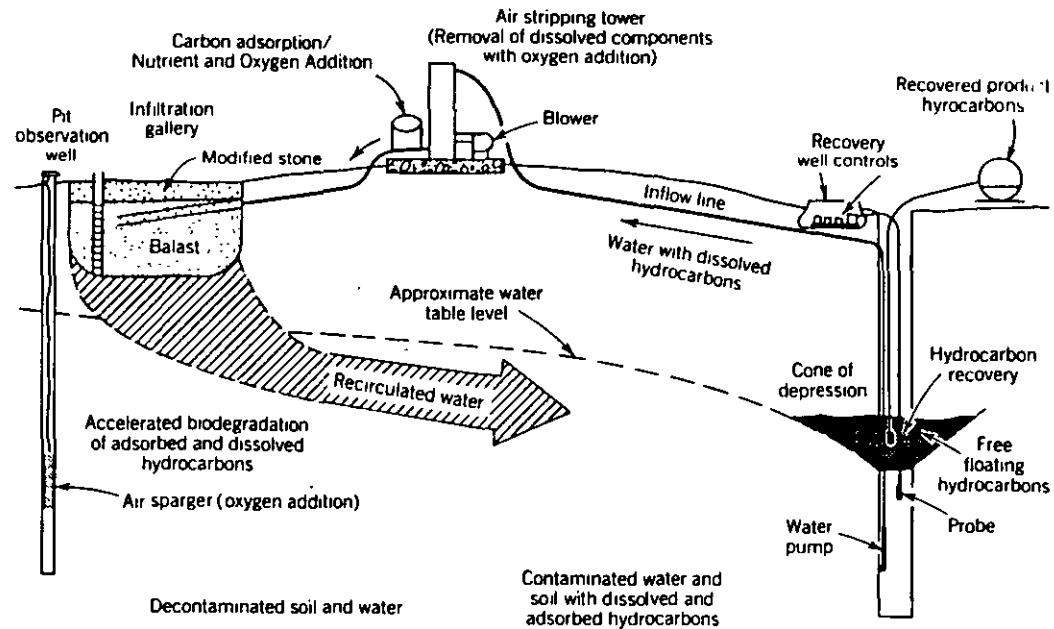
CONTAMINANTES VOLÁTILES QUE PUEDEN SER EXTRÍDOS USANDO SOILVAPOR EXTRACTION (SVE)

List of Contaminants That Can Be Cleaned Up Using SVE

Volatiles:	methanol
benzene	acetone
toluene	pyridine
xylenes	tetrahydrofuran
ethylbenzene	carbon tetrachloride
hexane	trichloroethane (TCA)
chloroform	Semivolatiles:
methylene chloride	chlorobenzene
tetrachloroethylene (PCE)	dichlorobenzene (DCB)
trichloroethylene (TCE)	trichloropropane
dichloroethylene (DCE)	Hydrocarbons:
ethyl acetate	gasoline
cyclohexane	jet fuel
methyl ethyl ketone (MEK)	diesel
methyl isobutyl ketone (MIBK)	kerosene
	heavy naphthas

From U.S. EPA (1989b).

SISTEMA DE SANEAMIENTO DE UN ACUÍFERO CON INYECCIÓN DE OXÍGENO



Example of a system for bioreclamation coupled with a two-pump, one-well collection system (from Yaniga and Mulry, 1984). Reprinted by permission of Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection and Restoration. Copyright © 1984. All rights reserved.

INFORMACIÓN REQUERIDA PARA ESTABLECER LA FACTIBILIDAD DE UNA BIORREMEDIACIÓN

Table 19.4

Components of a study to establish the feasibility of bioremediation (from Lee and others, 1987)*

SITE CHARACTERISTICS

- A. Aquifer properties
 - 1. Permeability
 - 2. Specific yield
 - 3. Clay content of soil
 - 4. Heterogeneity of formation
 - 5. Depth
 - 6. Thickness
 - 7. Direction of ground water flow
 - 8. Recharge and discharge areas
 - 9. Seasonal fluctuations in water table
- B. Ground water quality
 - 1. Inorganic nutrient levels
 - 2. Precipitation of inorganic nutrients
 - 3. Dissolved oxygen content
- C. Location of physical structures
- D. Ground water pumpage controls
- E. Potential for contamination of drinking water or agricultural wells

CONTAMINANT CHARACTERISTICS

- A. Type
- B. Concentration
- C. Areal and vertical extent of contamination
- D. Location of released material in aquifer—dissolved, floating, trapped, or sinking
- E. Heterogeneity of contamination
- F. Biodegradability of contaminants
- G. Presence and quantity of toxic agents
- H. Nature of release—acute, chronic, or periodic
- I. Time since release
- J. Effect of physical weathering or abiotic reaction on contaminants

MICROBIAL CHARACTERISTICS

- A. Presence of active microbial population
- B. Acclimation to contaminants
- C. Nutrient requirements for optimal growth
- D. Extent of biodegradation that can be achieved
- E. Rate of biodegradation

*Reprinted by permission of Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water—Prevention, Detection and Restoration. Copyright © 1987. All rights reserved.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

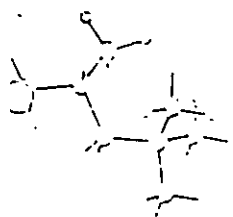
CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

QUÍMICA DE HIDROCARBUROS

**EXPOSITOR: DRA. ELVIRA SANTOS S.
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**



Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

Según *Chemical Abstracts*, la valiosa publicación en la que se compendia y clasifica la bibliografía de la química, existen más de diez millones de compuestos orgánicos conocidos. Cada uno de estos compuestos tiene propiedades físicas particulares, como punto de fusión y de ebullición, y cada uno tiene también su propia reactividad química.

Los químicos han aprendido a través de muchos años de experiencia que los compuestos orgánicos pueden clasificarse en familias con base en sus características estructurales, y que a menudo es posible predecir la reactividad química de una familia dada. Así, los diez millones de compuestos con diversa reactividad pueden agruparse en algunas docenas de familias generales de compuestos orgánicos cuyo comportamiento químico es predecible de manera aproximada. En el resto de este libro se estudia el comportamiento químico de las familias más importantes, comenzando en el presente capítulo con un panorama general de la familia más sencilla, la de los *alcanos*.

3.1 Grupos Funcionales

Las características estructurales que permiten clasificar a los compuestos conforme a su reactividad se llaman **grupos funcionales**. Un grupo funcional es parte de una molécula más grande; está formado por un átomo o grupo de átomos con comportamiento químico característico. Químicamente, un grupo funcional dado se comporta de manera muy parecida en todas las moléculas de las que forma parte. Por ejemplo, uno de los grupos funcionales más sencillos es el **doble enlace carbono-carbono**. Dado que la estructura electrónica del doble enlace $C=C$ es esencialmente igual en todas las moléculas en las que está presente, también su reactividad química es la misma. El etileno, el compuesto más simple con un doble enlace, experimenta reacciones que son notablemente parecidas a las del colesterol, que es una molécula mucho más complicada. Por ejemplo, ambos reaccionan con bromo para formar productos en los cuales se ha agregado un átomo de bromo a cada uno de los carbonos del doble enlace (Fig. 3.1).

CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

El ejemplo mostrado en la Fig. 3.1 es típico; *El comportamiento químico de toda molécula orgánica, sin importar su tamaño y complejidad, es determinado por los grupos funcionales que contiene*. En la Tabla 3.1 se presentan muchos de los grupos funcionales comunes y algunos ejemplos sencillos de compuestos que los contienen. Si se examina cuidadosamente esta tabla se descubre que en los compuestos orgánicos existen muchos tipos de grupos funcionales. Algunos grupos funcionales, como los que caracterizan a alquenos, alquinos y anillos aromáticos, contienen solo enlaces carbono-carbono dobles o triples; otros tienen un halógeno, y otros más presentan oxígeno, nitrógeno o azufre. Gran parte de lo que se estudiará en el resto de este libro es la química de esos grupos funcionales.

Es recomendable en este punto memorizar las estructuras de los grupos funcionales que se muestran en la Tabla 3.1, a fin de que resulten familiares cuando se les vea otra vez. Se les puede agrupar en varias categorías.

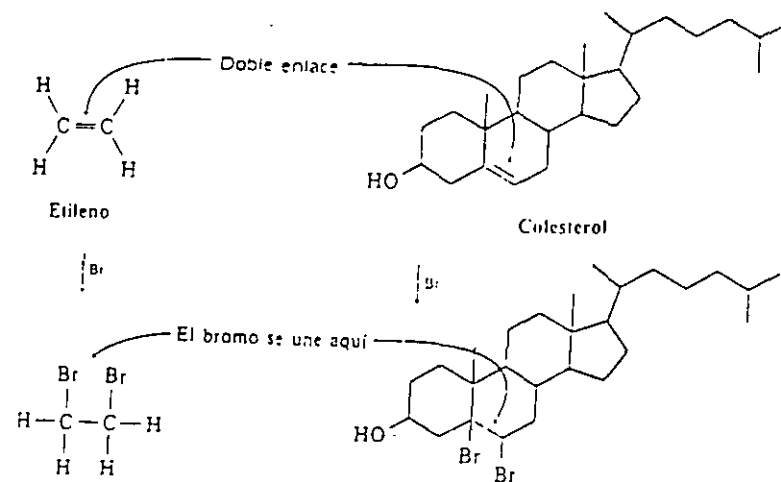
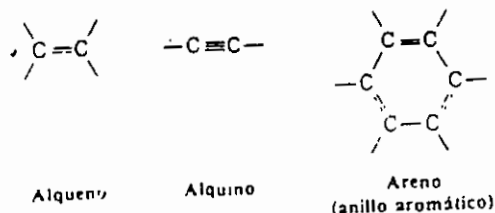


Figura 3.1 Reacciones del etileno y el colesterol con bromo. En ambos casos el bromo reacciona exactamente de la misma forma con el grupo funcional constituido por el doble enlace $C=C$. El tamaño y la naturaleza del resto de la molécula carecen de relevancia en estas reacciones.

GRUPOS FUNCIONALES CON ENLACES MÚLTIPLES CARBONO-CARBONO

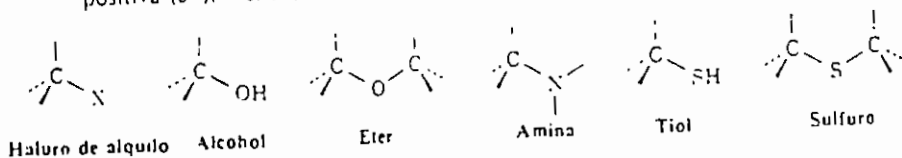
Alquenos, alquinos y arenos (compuestos aromáticos) contienen enlaces múltiples carbono-carbono. Los alquenos tienen dobles enlaces, los alquinos tienen triples enlaces, y los arenos tienen dobles enlaces en un anillo.

de átomos de carbono. Debido a sus semejanzas estructurales, los miembros de estos grupos también presentan algunas similitudes químicas.



GRUPOS FUNCIONALES CON ENLACES SENCILLOS ENTRE CARBONO Y ÁTOMOS ELECTRONEGATIVOS

Haluros (o halogenuros) de alquilo, alcoholes, éteres, aminas, sulfuros, tioles y varios otros tipos de compuestos, tienen todos un átomo de carbono unido por un enlace sencillo a un átomo electronegativo, que puede ser un halógeno, oxígeno, nitrógeno o azufre. Los haluros de alquilo tienen un átomo de carbono enlazado a un halógeno, los alcoholes tienen un carbono unido a un grupo hidroxilo (-OH), los éteres tienen dos átomos de carbono unidos al mismo oxígeno, las aminas tienen un átomo de carbono enlazado a un nitrógeno, los tioles tienen un átomo de carbono unido a un grupo -SH, y los sulfuros poseen dos átomos de carbono enlazados al mismo azufre. En todos los casos los enlaces son polares, el átomo de carbono tiene una ligera carga positiva (δ^+), y el átomo electronegativo, una ligera carga negativa (δ^-).



GRUPOS FUNCIONALES CON UN DOBLE ENLACE CARBONO-OXÍGENO (GRUPOS CARBONILO)

Obsérvense en la Tabla 3.1 las diferentes familias de compuestos que contienen el grupo carbonilo, C=O. El doble enlace carbono-oxígeno está presente en algunos de los compuestos más importantes en química orgánica. Estos compuestos son semejantes en muchos aspectos pero difieren dependiendo de la identidad de los átomos unidos al carbono del grupo carbonilo. Unidos al C=O, los aldehídos tienen un carbono y un hidrógeno, las cetonas tienen dos carbonos, los ácidos carboxílicos tienen un carbono y un grupo -OH, los ésteres tienen un carbono y un oxígeno semejante al de los éteres, las amidas tienen un carbono y un nitrógeno semejante al de las aminas, los cloruros de ácido tienen un átomo de cloro, etc.

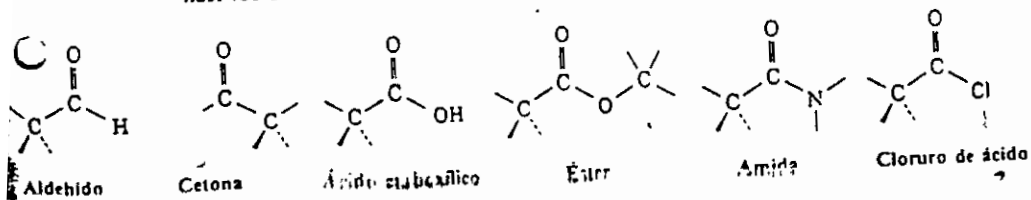


TABLA 3.1 Estructuras de algunos grupos funcionales importantes

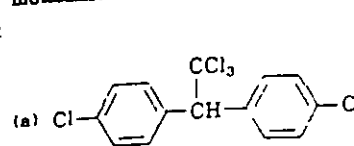
Nombre e la familia	Estructura del grupo funcional*	Ejemplo sencillo	Terminación del nombre
Alcano	(Sólo contiene enlaces sencillos C-C y C-H)	CH ₃ CH ₃	-ano Etano
Alqueno		H ₂ C=CH ₂	-eno Eteno (Etileno)
Alquino	-C≡C-	H-C≡C-H	-ino Etino (Acetileno)
Areno			No hay Benceno
Haluro	 (X = F, Cl, Br, I)	H ₃ C-Cl	No hay Clorometano
Alcohol	-C-OH	H ₃ C-O-H	-ol Metano
Eter	-C-O-C-	H ₃ C-O-CH ₃	-ico, -eter Eter dimetilico
Amina		H ₃ C-NH ₂	-amina Metilamina
Nitrilo	-C≡N:	H ₃ C-C≡N	-nitrilo Etanonitrilo (Acetonitrilo)
Nitro		H ₃ C-NO ₂	No hay Nitrometano
Sulfuro	-C-S-C-	H ₃ C-S-CH ₃	No hay Sulfuro de dimetil
Sulfóxido		H ₃ C-S(=O)-CH ₃	-sulfóxido Dimetilsulfóxido

Nombre de la familia	Estructura del grupo funcional*	Ejemplo sencillo	Terminación del nombre
Sulfona		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}^-}{\text{S}}}-\text{CH}_3$	<i>sulfona</i> Dimetil sulfona
Tiol		$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}$	<i>-tiol</i> Metanotiol
Carbonilo			
Aldehído		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	<i>-al</i> Etenal (Acetaldehído)
Cetona		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	<i>-ona</i> Propanona (Acetona)
Ácido carboxílico		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$	<i>-oico, -ácido</i> Ácido etanoico (Ácido acético)
Ester		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	<i>-oato</i> Etanoato de metilo (Acetato de metilo)
Amida		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	<i>-amida</i> Etanamida (Acetamida)
Cloruro de ácido carboxílico		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Cl}$	<i>-oilo, cloruro de</i> Cloruro de etanoilo (Cloruro de acetilo)
Anhídrido de ácido carboxílico		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	<i>-oico, anhídrido</i> Anhídrido etanoico (Anhídrido acético)

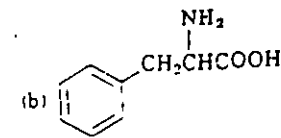
CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

PROBLEMA

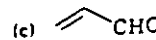
Identifique y encierre en un círculo los grupos funcionales presentes en cada una de las siguientes moléculas:



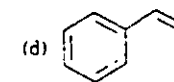
DDT



Fenilalanina



Acroleína



Estireno

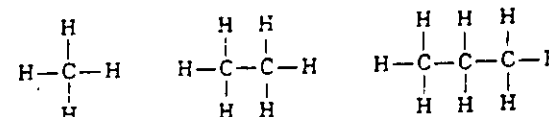
PROBLEMA

3.2 Proponga estructuras de moléculas simples que contengan los siguientes grupos funcionales:

- (a) Alcohol (b) Anillo aromático (c) Ácido carboxílico
(d) Amina (e) Cetona y amina (f) Dos dobles enlaces

3.2 Alcanos e Isómeros de Alcanos

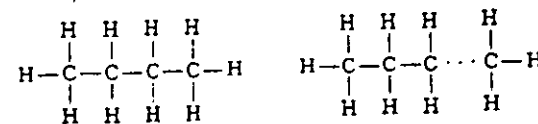
En la Secc. 1.9 se vio que el enlace sencillo carbono-carbono del etano resulta de la superposición de dos orbitales sp^3 del carbono. Uniendo entre sí tres, cuatro, cinco o más átomos de carbono por medio de enlaces sencillos carbono-carbono, es posible generar la gran familia de moléculas llamadas alcanos:



Metano

Etano

Propano



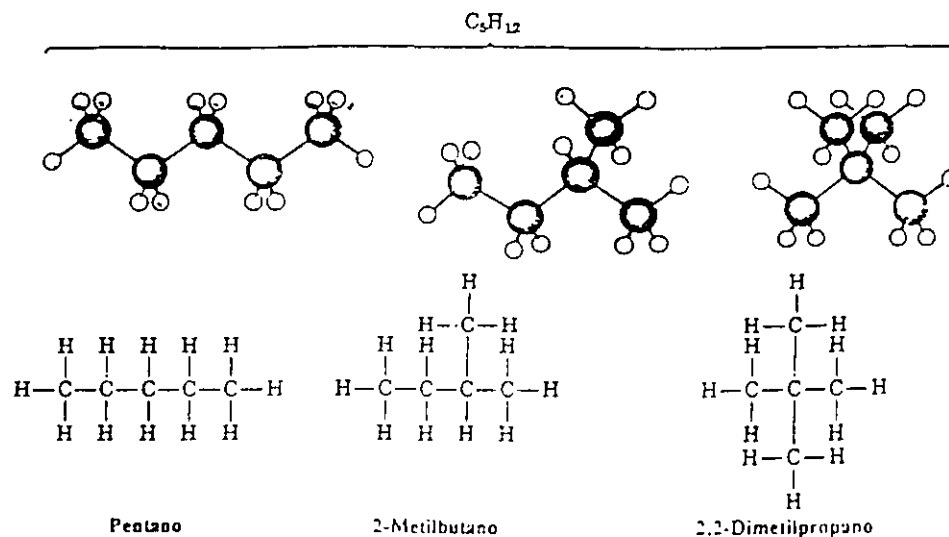
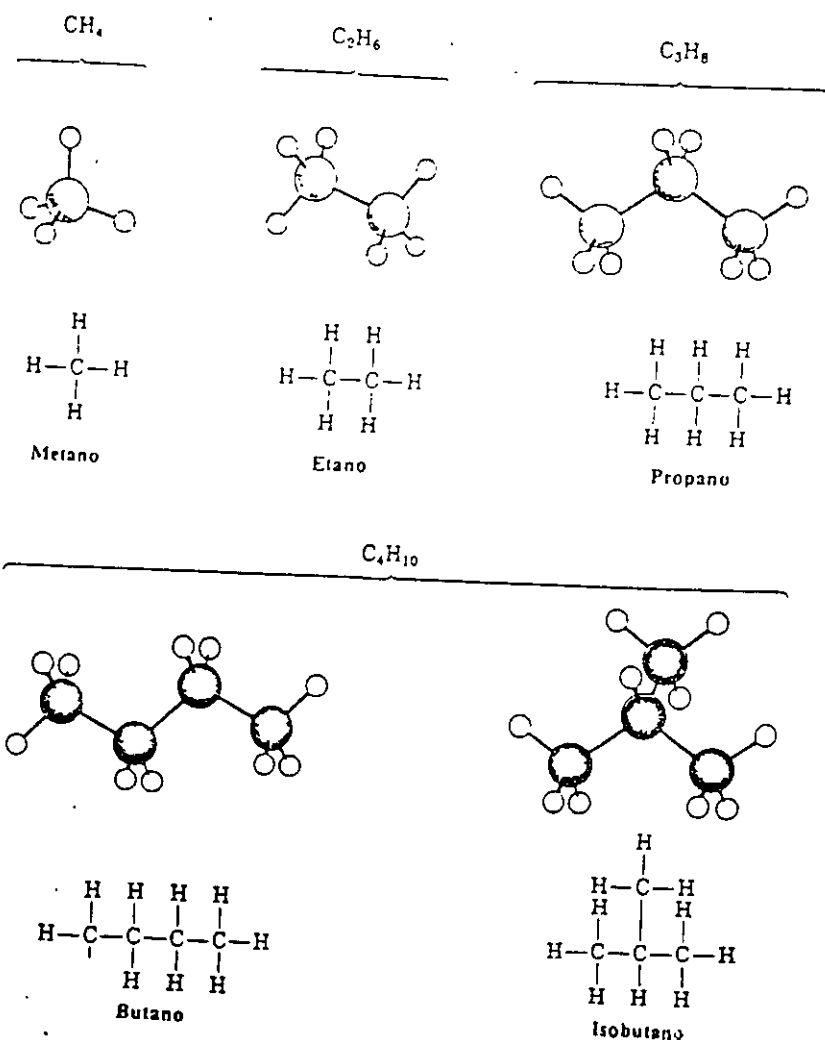
Butano

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Los alcanos se describen a menudo como hidrocarburos saturados; hidrocarburos porque sólo contienen carbono e hidrógeno, saturados porque sólo presentan enlaces sencillos C-C y C-H, de modo que contienen la máxima cantidad posible de hidrógenos por carbono. Tienen la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, donde n es un número entero. Los alcanos también se denominan en ocasiones compuestos alifáticos, un nombre

derivado del griego *aleiphas*, que significa "grasa". Se verá más adelante que las grasas animales contienen en efecto largas cadenas de carbono similares a las de los alcanos.

Pensemos por un momento en las formas en que carbono e hidrógeno pueden combinarse para formar alcanos. Con un carbono y cuatro hidrógenos, sólo una estructura es posible: el metano, CH_4 . De modo similar, sólo existe una combinación posible de dos carbonos con seis hidrógenos (etano, CH_3CH_3), y sólo una posible combinación de tres carbonos con ocho hidrógenos (propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$). Sin embargo, si se combinan mayores cantidades de carbonos e hidrógenos, puede formarse más de una clase de molécula. Por ejemplo, hay dos maneras en que pueden formarse moléculas con la fórmula C_4H_{10} : los cuatro carbonos pueden combinarse en una sola fila (butano), o esa fila puede ramificarse (isobutano). De modo similar, existen tres formas en que pueden disponerse las moléculas de C_5H_{12} , y así sucesivamente para alcanos más grandes:



Compuestos como el butano, cuyos carbonos están dispuestos en una sola fila, se denominan **alcanos de cadena lineal**, o **alcanos normales**, mientras que los compuestos cuya cadena de carbono se ramifica, como el 2-metilpropano (isobutano), reciben el nombre de **alcanos de cadena ramificada**. Obsérvese que es posible trazar una línea que conecte todos los carbonos de un alcano de cadena lineal sin repasar el trayecto o levantar el lápiz del papel. En contraste, en el caso de los alcanos de cadena ramificada, es necesario repasar el trayecto o levantar el lápiz del papel para trazar una línea que conecte todos los carbonos.

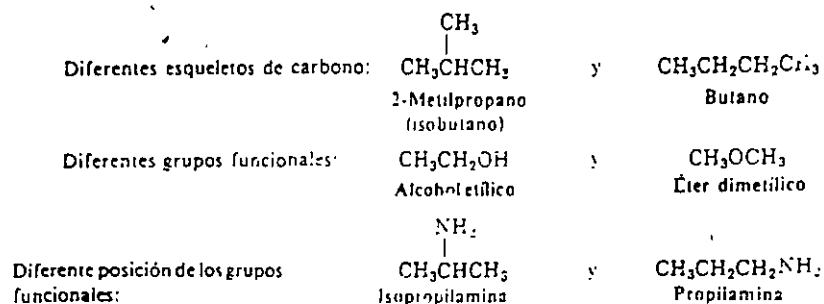
Compuestos como las dos moléculas de C_4H_{10} , que tienen la misma fórmula pero diferente estructura, se denominan **isómeros**, del griego *isos* + *meros* ("hechos de las mismas partes"). Los isómeros son compuestos que tienen la misma cantidad de átomos de la misma especie pero que difieren en la forma en que están dispuestos esos átomos. Compuestos como butano e isobutano, cuyos átomos están conectados de manera distinta, se llaman **isómeros constitucionales** (o de constitución). En breve se verá que también son posibles otras clases de isomería, incluso entre compuestos cuyos átomos están conectados en el mismo orden. Como se observa en la Tabla 3.2, el número de posibles isómeros entre los alcanos aumenta de manera explosiva con el número de átomos de carbono.

La isomería constitucional no se limita a los alcanos; se presenta en toda la química orgánica. Los isómeros de constitución pueden variar en los esqueletos de carbono (como isobutano y butano), en los grupos funcionales (como alcohol etílico y éter dimetilico), o en la ubicación de un grupo funcional en la cadena (como en isopropila-

TABLA 3.2 Número de isómeros de algunos alcanos

Fórmula	Número de isómeros	Fórmula	Número de isómeros
C_4H_{10}	2	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75
C_5H_{12}	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	4
C_6H_{14}	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	361
C_7H_{16}	9	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	4,111,846,100

mina y propilamina). Sin importar la causa de la isomería, los isómeros constitucionales siempre tienen la misma fórmula pero distinto orden de enlace de los átomos:



Un alcano particular puede representarse de manera arbitraria en muchas formas. Por ejemplo, el alcano con cuatro carbonos de cadena recta denominado butano puede expresarse por medio de cualquiera de las estructuras que se muestran en la Fig. 3.2. Dichas estructuras no implican una configuración geométrica (tridimensional específica para el butano; solo indican las conexiones entre los átomos. En la práctica, pronto resulta tedioso trazar todos los enlaces de una molécula. Así, por ejemplo el butano suele representarse por medio de una estructura condensada, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, o incluso más simplemente como $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, donde n significa *normal*, o sea butano de cadena lineal. En estructuras condensadas como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, los enlaces C-C y C-H no suelen indicarse (se "sobreentienden"). Si un carbono tiene dos hidrógenos unidos, se escribe CH_2 , etc.

Los alcanos de cadena lineal se denominan conforme a la cantidad de átomos de carbono en la cadena, como se muestra en la Tabla 3.3. Con la excepción de los cuatro

TABLA 3.3 Nombre de algunos alcanos de cadena lineal

Número de carbonos (n)	Nombre	Fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	Número de carbonos (n)	Nombre	Fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)
1	Metano	CH_4	9	Nonano	C_9H_{20}
2	Etano	C_2H_6	10	Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
3	Propano	C_3H_8	11	Undecano (hiedecano)	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
4	Butano	C_4H_{10}	12	Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
5	Pentano	C_5H_{12}	13	Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$
6	Hexano	C_6H_{14}	20	Eicosano (icosano)	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
7	Heptano	C_7H_{16}	21	Eneicosano (Henicosano)	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$
8	Octano	C_8H_{18}	30	Triacotano	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

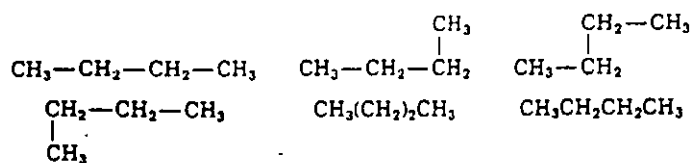


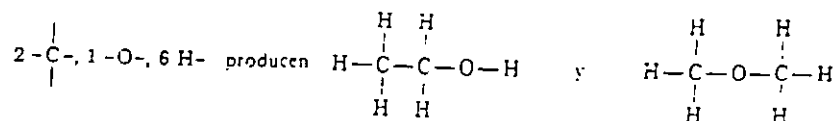
Figura 3.2 Algunas representaciones del butano, C_4H_{10} . La molécula es la misma sin importar la forma en que se le representa. Estas estructuras sólo implican que el butano tiene una cadena continua de cuatro átomos de carbono.

primeros compuestos —metano, etano, propano y butano—, cuyos nombres tienen raíces históricas, los alcanos se nombran empleando números griegos. Al final cada nombre se agrega el sufijo *-ano* para indicar que la molécula identificada es un alcano. Así, *pentano* es el alcano con cinco carbonos, *hexano* es el alcano de seis carbonos, etc. Es necesario memorizar los nombres de cuando menos los primeros diez alcanos.

PROBLEMA RESUELTO.....

Proponga estructuras para dos isómeros con fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Solución Se sabe que el carbono forma cuatro enlaces, el oxígeno forma dos, y el hidrógeno forma uno. Reuniendo esta información se obtienen dos estructuras isoméricas:



PROBLEMA.....

3.3 Trace las estructuras de los cinco isómeros del C_5H_{12} .

PROBLEMA.....

3.4 Existen siete isómeros constitucionales con la fórmula $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Escriba las estructuras de todos los que pueda.

PROBLEMA.....

3.5 Proponga estructuras que satisfagan las siguientes descripciones:
(a) Dos ésteres isoméricos con la fórmula $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
(b) Dos nitrilos isoméricos con la fórmula $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$

PROBLEMA.....

3.6 ¿Cuántos isómeros existen con las siguientes estructuras?
(a) Alcoholes con la fórmula $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$
(b) Bromoalcanos con la fórmula $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$

3.3 Grupos Alquilo

Si de un alcano se extrae un átomo de hidrógeno, la estructura parcial que queda se denomina **grupo alquilo**. Los grupos alquilo se nombran sustituyendo la terminación *-ano* por *-ilo* (o *-il* dentro de nombres químicos específicos). Por ejemplo, la eliminación de un hidrógeno del metano, CH_4 , da por resultado el grupo *metilo*, $-\text{CH}_3$, y la eliminación de un hidrógeno del etano, CH_3CH_3 , genera un grupo *etilo*, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. De manera similar, la eliminación de un hidrógeno del carbono de un extremo de cualquier alcano...

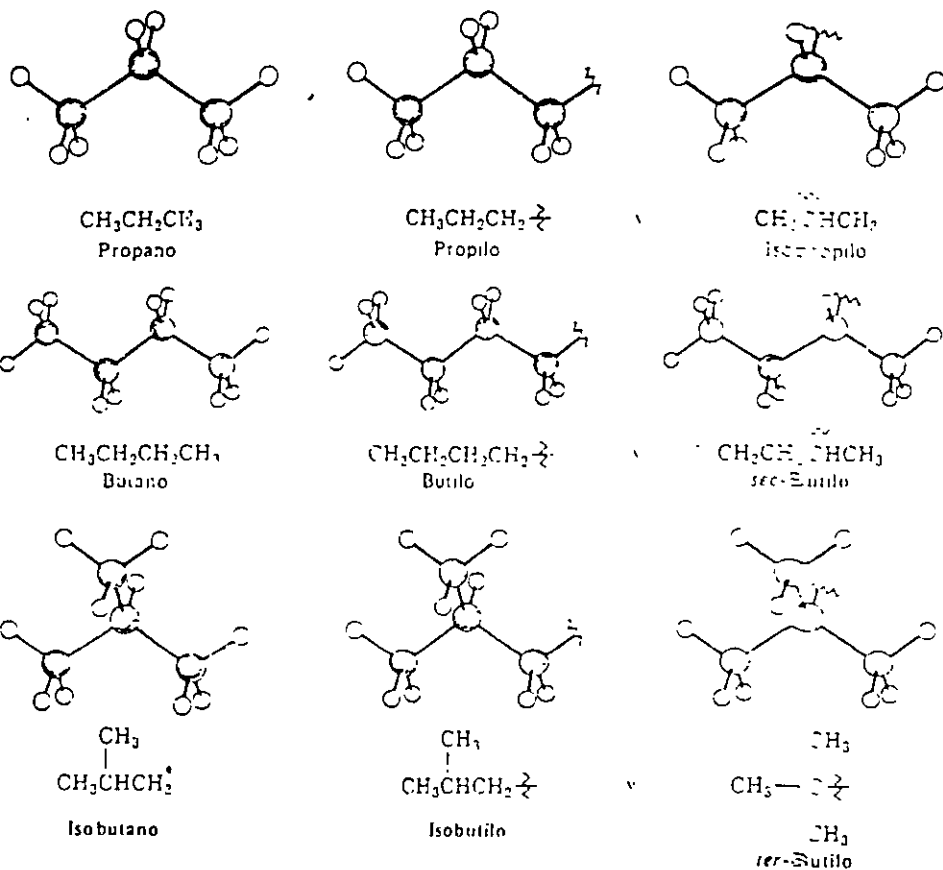
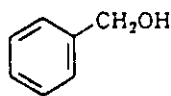
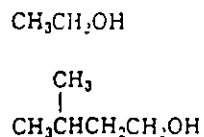
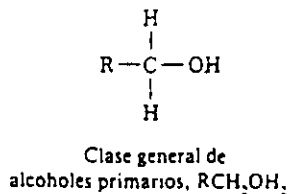


Figura 3.3 Generación de grupos alquilo de cadena lineal y de cadena ramificada a partir de n-alcanos.

un alcohol primario", se habla de la clase general de compuestos que tienen un grupo funcional alcohol (-OH) unido a un átomo de carbono primario. RCH_2OH

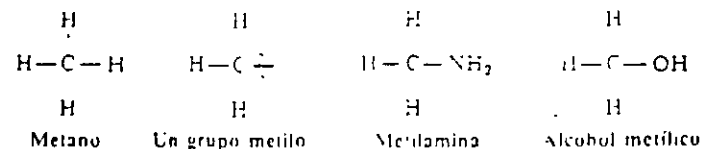


Ejemplos de alcoholes primarios, RCH_2OH

TABLA 3.4 Algunos grupos alquilo de cadena lineal

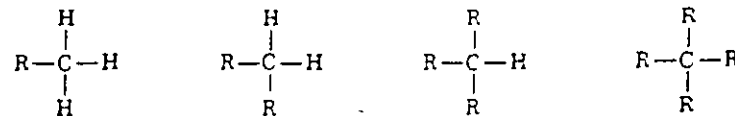
Alcano	Nombre	Grupo alquilo	Nombre (abreviatura)
CH_4	Metano	$-\text{CH}_3$	Metilo (Me)
CH_3CH_3	Etano	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Etilo (Et)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propano	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propilo (Pr)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butano	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butilo (Bu)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentano	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentilo

que se muestra en la Tabla 3.4. La combinación de un grupo alquilo con cualquiera de los grupos funcionales que se presentaron antes permite generar y nombrar muchos cientos de miles de compuestos.



Así como los grupos n-alquilo se generan por eliminación de un hidrógeno de un carbono terminal, los grupos alquilo ramificados se generan por eliminación de un átomo de hidrógeno interno. Son posibles dos grupos alquilo de tres carbonos y cuatro grupos alquilo de cuatro carbonos (Fig. 3.3).

Es oportuno aquí un breve comentario acerca de la denominación de los grupos alquilo: Los prefijos utilizados para los grupos alquilo de cuatro carbonos en la Fig. 3.3, sec (secundario); ter (terciario), se refieren al grado de sustitución del alquilo en el átomo de carbono considerado. Existen cuatro grados posibles de sustitución de un carbono, denominados 1° (primario), 2° (secundario), 3° (terciario) y 4° (cuaternario).

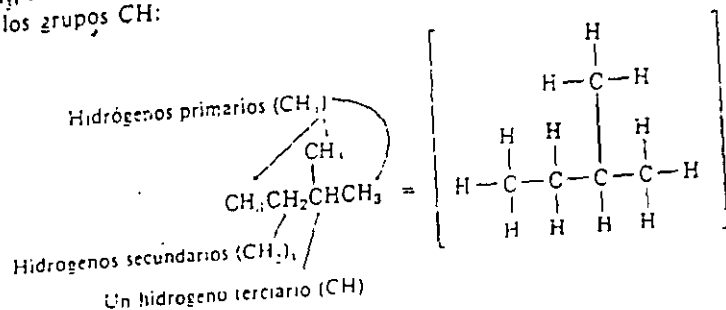


Carbono primario (1°): enlazado a un solo carbono
 Carbono secundario (2°): enlazado a otros dos carbonos
 Carbono terciario (3°): enlazado a otros tres carbonos
 Carbono cuaternario (4°): enlazado a otros cuatro carbonos

El símbolo R se utiliza para representar un grupo alquilo generalizado. Puede ser metilo, etilo, propilo o cualquiera entre una variedad casi infinita. Puede suponerse que R significa "el Resto de la molécula", que no nos tomamos la molestia de especificar porque no es importante para nuestros fines. Los términos primario, secundario, terciario y cuaternario son de uso común en química orgánica, y su significado debe ser evidente de inmediato. Por ejemplo, si se dice "El producto de la reacción es

¹ El símbolo $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ se utilizará en todo este libro para indicar que la estructura orgánica parcial que se muestra está enlazada a otro grupo que no se especifica.

Además, también se habla a veces de átomos de hidrógeno primarios, secundarios o terciarios. Los átomos de hidrógeno primarios son los que se hallan en los grupos CH_3 , los hidrógenos secundarios se encuentran en los grupos CH_2 , y los terciarios, en los grupos CH :



PROBLEMA.....
3.7 Escriba la fórmula desarrollada de los ocho grupos alquilo con cinco carbonos (isómeros de pentilo).

PROBLEMA.....
3.8 Escriba la fórmula desarrollada de alcanos que contengan lo siguiente:
(a) Dos carbonos terciarios
(b) Un grupo isopropilo
(c) Un carbono cuaternario y uno secundario

PROBLEMA.....
3.9 Identifique como primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios los átomos de carbono de las siguientes moléculas:

(a) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ (b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ (c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

PROBLEMA.....
3.10 Identifique como primarios, secundarios o terciarios los átomos de hidrógeno de los compuestos del Problema 3.9.

3.4 Nomenclatura de los Alcanos

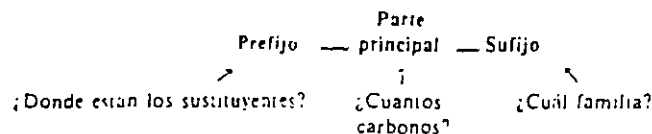
En otros tiempos, cuando se conocían relativamente pocos compuestos orgánicos puros, los compuestos nuevos recibían el nombre que tenía a bien asignarles su descubridor. Así, la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) es una sustancia cristalina pura aislada de la orina; la morfina ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$) es un analgésico (agente contra el dolor) aislado en 1805 de la

CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

amapola, y recibió ese nombre en honor a Morfeo, el dios griego del sueño; el ácido barbitúrico es un agente tranquilizante llamado así por su descubridor como homenaje a su amiga Bárbara.

A medida que la ciencia de la química orgánica se desarrollaba lentamente en el siglo XIX, también crecía la necesidad de un método sistemático para nombrar de manera inequívoca los compuestos orgánicos. El sistema de nomenclatura que se usará en este libro es el que desarrolló la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés). Existen reglas de la IUPAC para todos los grupos funcionales, y asignan nombres sin ambigüedad incluso a las estructuras más complejas.

En el sistema de la IUPAC, un nombre químico consta de tres partes: prefijo, parte principal o fundamental, y sufijo. La parte principal indica cuántos átomos de carbono contiene la cadena principal y el tamaño total de la molécula; el sufijo identifica los grupos funcionales presentes en la molécula, y el prefijo especifica la localización de los grupos funcionales y de otros sustituyentes en la cadena principal:

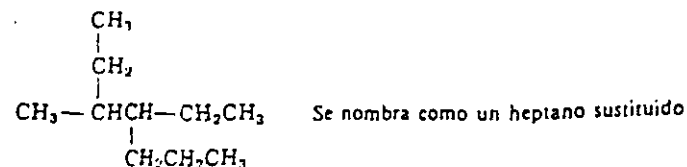
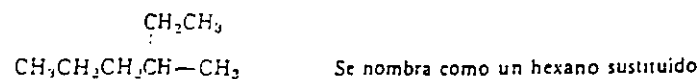


A medida que se estudien nuevos grupos funcionales en capítulos posteriores se presentarán las reglas de la IUPAC correspondientes.

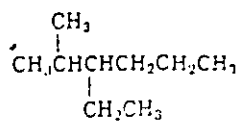
Por el momento, sin embargo, veamos cómo se nombran los alcanos de cadena ramificada.

Excepto los más complejos, todos los alcanos de cadena ramificada pueden nombrarse siguiendo los cuatro pasos que se indican. Para algunos cuantos compuestos se requiere un quinto paso.

1. Se determina el hidrocarburo principal:
 - a. Se busca la *cadena continua de carbonos más larga* presente en la molécula, y se emplea el nombre de esa cadena como parte principal. No siempre resulta evidente cuál es la cadena más larga; a veces es necesario seguir una trayectoria sinuosa

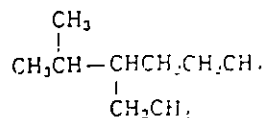


- b. Si existen dos cadenas diferentes de igual longitud, se elige como principal la que tiene el mayor número de puntos de ramificación:



Se nombra como un hexano con dos sustituyentes:

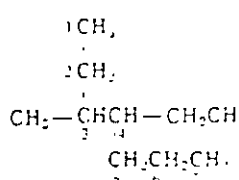
NO



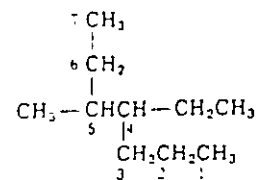
como un hexano con un sustituyente

2. Se numeran los átomos de la cadena principal.

- a. Comenzando con el extremo *mas cercano al primer punto de ramificación*, se numera cada carbono de la cadena mas larga que se ha identificado:

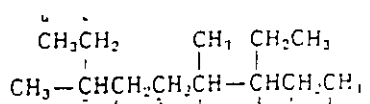


NO

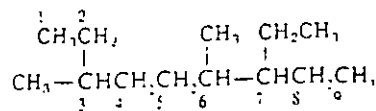


La primera ramificación se presenta en el C3 en el sistema de numeración correcto, y en el C4 en el sistema incorrecto

- b. Si existen ramificaciones a distancias iguales de ambos extremos de la cadena principal, se empieza la numeración por el extremo *mas cercano al segundo punto de ramificación*:

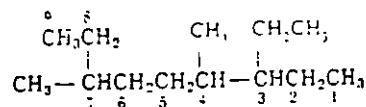


NO



3. Se identifican y numeran los sustituyentes.

- a. Utilizando el sistema de numeración que se ha tomado como correcto, se asigna un número a cada sustituyente, conforme a su punto de unión a la cadena principal:



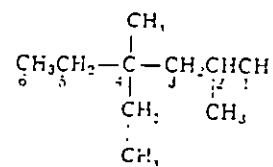
Se nombra como un nonano

Sustituyentes: En C3, CH₂CH₃ (3-etilo)
En C4, CH₃ (4-metilo)
En C7, CH₃ (7-metilo)

15.

CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

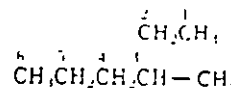
- b. Si hay dos sustituyentes en el mismo carbono, se asigna a ambos el mismo número. Siempre debe haber en el nombre tantos números como sustituyentes:



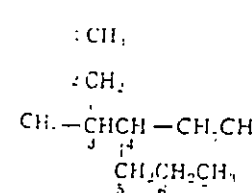
Se nombra como un hexano

Sustituyentes: En C2, CH₃ (2-metilo)
En C4, CH₃ (4-metilo)
En C4, CH₂CH₃ (4-etilo)

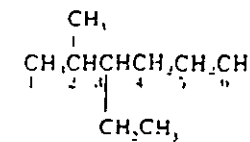
4. Se escribe el nombre como una sola palabra, usando guiones para separar los prefijos, y comas para separar los números entre sí. Si hay dos o más sustituyentes distintos, se les cita en orden alfabético. Si existen dos o más sustituyentes idénticos, se usa uno de los prefijos *di-*, *tri-*, *tetra-*, etc. Sin embargo, estos prefijos no deben considerarse con fines de alfabetización de compuestos. Los nombres completos de algunos de los ejemplos que se han venido presentando son:



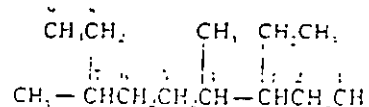
3-Metilhexano



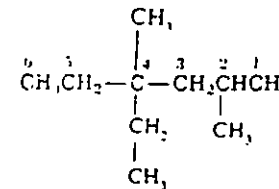
4-Etil-3-metilheptano



3-Etil-2-metilhexano

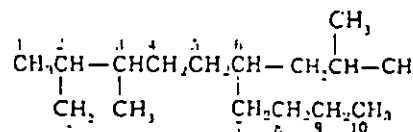


3-Etil-4,7-dimetilnonano



4-Etil-2,4-dimetilhexano

La aplicación de los cuatro pasos anteriores permite asignar nombre a muchos miles de compuestos orgánicos. Sin embargo, en algunos casos particularmente complejos es necesario un quinto paso. En ocasiones sucede que un sustituyente de la cadena principal contiene una subramificación:



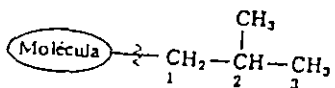
Se nombra como un heptano
2,3,6-trisustituído

16.

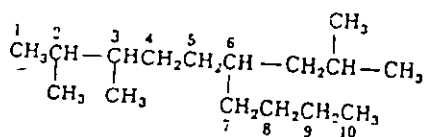
3.4 Nomenclatura de los Alcanos

En este caso, el sustituyente en C6 es una unidad de cuatro carbonos con una subramificación. Para nombrar a este compuesto, primero se asigna nombre al sustituyente complejo que contiene la subramificación.

5. Se nombra el sustituyente complejo. Para ello se aplican los cuatro primeros pasos como si se tratara de un compuesto independiente. En este caso, el sustituyente complejo es un grupo propilo sustituido:

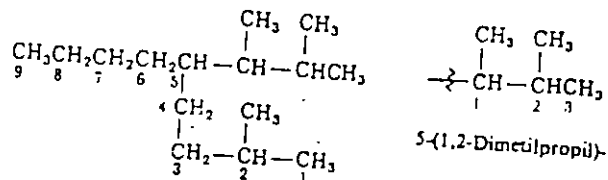


Se empieza a numerar por el punto de unión a la cadena principal, y se encuentra que el sustituyente complejo es un grupo 2-metilpropilo. Para evitar confusión, el nombre de este grupo se coloca entre paréntesis en el nombre completo del hidrocarburo:



2,3-Dimetil-6-(2-metilpropil)decano

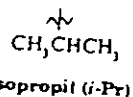
Como otro ejemplo:



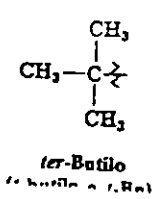
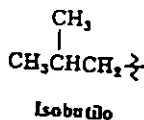
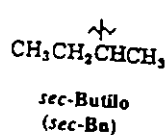
2-Metil-5-(1,2-dimetilpropil)nonano

Por razones históricas, algunos de los grupos alquilo de cadena ramificada más sencillos también tienen nombres no sistemáticos o *comunes*, como se menciona en la Secc. 3.3.

1. Grupo alquilo con tres carbonos:



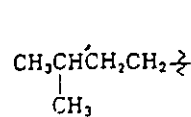
2. Grupos alquilo con cuatro carbonos:



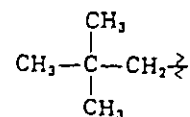
17.

CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Ciclos

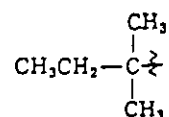
3. Grupos alquilo con cinco carbonos:



Isopentilo,
también llamado
isoamilo (*i-amilo*)

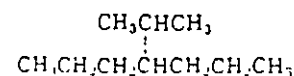


Neopentilo



ter-Pentilo,
también llamado
ter-amilo (*t-amilo*)

Los nombres comunes de estos grupos alquilo simples están tan arraigados en la bibliografía química, que las reglas de la IUPAC permiten su uso. Así, el siguiente compuesto puede nombrarse correctamente 4-(1-metiletil)heptano o 4-isopropilheptano. No hay más remedio que memorizar estos nombres comunes; por fortuna no existen muchos.

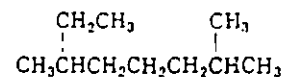


4-(1-Metiletil)heptano o 4-Isopropilheptano

Cuando se escribe el nombre de un alcano, el prefijo *iso-* se considera parte del nombre del grupo alquilo para fines de alfabetización, pero no así los prefijos que se emplean separados por un guion, como *sec-* y *ter-*. De este modo, isopropilo e isobutilo se alfabetizan en la *i*, pero *sec*-butilo y *ter*-butilo corresponden a la *b*.

PROBLEMA RESUELTO.....

¿Cuál es el nombre IUPAC del siguiente alcano?

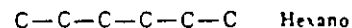


Solución La molécula tiene una cadena de ocho carbonos (octano) con dos sustituyentes metilo. La numeración a partir del extremo más cercano al primer sustituyente indica que los metilos están en C2 y C6, por lo que el nombre es 2,6-dimetiloctano.

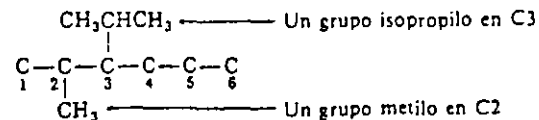
PROBLEMA RESUELTO.....

Indique la estructura del 3-isopropil-2-metilhexano.

Solución Primero, se determina el nombre principal (hexano) y se traza su estructura de carbonos:



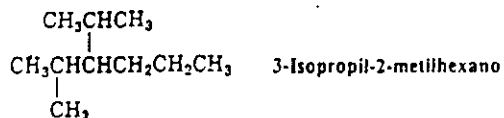
Después se colocan los sustituyentes (3-isopropilo y 2-metilo) en los carbonos correctos de la cadena principal:



18.

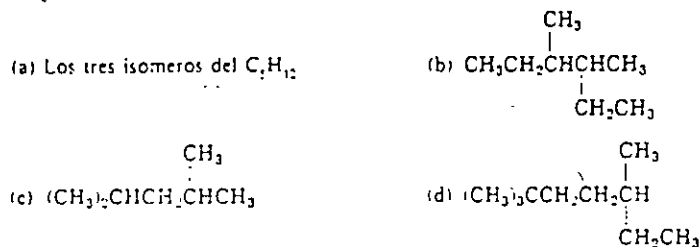
3.5 Fuentes de Alcanos: Petróleo

Por último se agregan hidrógenos para completar la estructura:



PROBLEMA.....

3.11 Asigne nombres IUPAC a los siguientes compuestos:



PROBLEMA.....

3.12 Trace las estructuras que correspondan a los siguientes nombres IUPAC.

(a) 3,4-Dimetilnonano (b) 3-Etil-4,4-dimetilheptano
 (c) 2,2-Dimetil-4-propiloctano (d) 2,2,4-Trimetilpentano

PROBLEMA.....

3.13 Los siguientes nombres son incorrectos. Trace las estructuras que representan, explique por qué son incorrectos los nombres y asigne la denominación correcta

(a) 1,1-Dimetilpentano (b) 3-Metil-2-propilhexano
 (c) 4,4-Dimetil-3-etilpentano (d) 5-Etil-4-metilhexano
 (e) 2,3-Metilhexano (f) 3-Dimetilpentano

PROBLEMA.....

3.14 Asigne nombres sistemáticos a los ocho grupos alquilo de cinco carbonos (isómeros de pentilo)

3.5 Fuentes de Alcanos: Petróleo

Muchos alcanos existen de manera natural en plantas y animales. Por ejemplo, la cubierta cerosa de las hojas de la col contiene nonacosano ($n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$), y el aceite de algunos pinos contiene heptano. La cera de abejas contiene, entre otras cosas, enetriacotano ($n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$).

Las principales fuentes de alcanos son, con mucho, los depósitos mundiales de gas natural y petróleo, derivados de la descomposición de materia orgánica marina sepultada hace eones. El gas natural consiste principalmente en metano, aunque también contiene etano, propano, butano e isobutano. Estos hidrocarburos simples se usan en grandes cantidades para calentar casas habitación, para cocinar alimentos y co-

CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

combustible en las industrias. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, la cual es necesario refinar para obtener diferentes fracciones antes de que pueda usarse.

La refinación se inicia con la destilación fraccionada del petróleo en tres fracciones o cortes principales: gasolina de destilación directa (p. eb. 30 a 200°C), keroseno o querosén (p. eb. 175 a 300°C) y gasóleo (p. eb. 275 a 400°C). Finalmente, por destilación a presión reducida se obtienen aceites lubricantes y ceras, lo que deja un residuo alquitranoso no destilable de asfalto (Fig. 3.4).

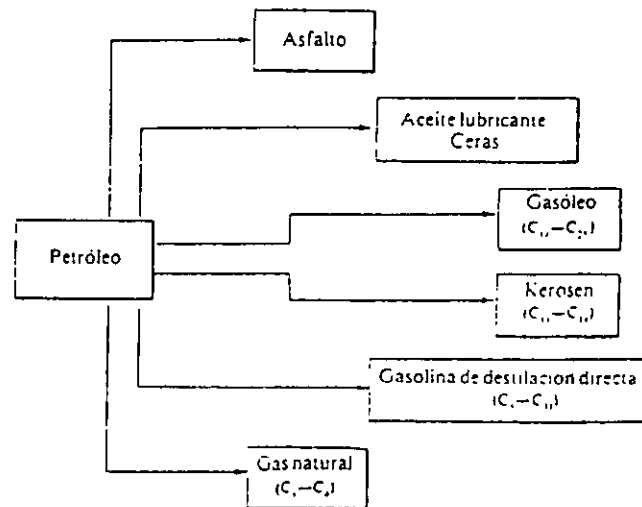


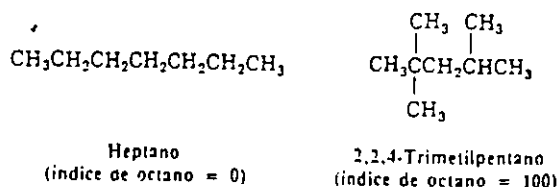
Figura 3.4 Productos de la refinación del petróleo

La destilación simple del petróleo crudo es sólo el primer paso en la producción de gasolinas. Resulta que la gasolina de destilación directa es un combustible deficiente, que produce el fenómeno de *golpeteo* (*knocking*) del motor. En los motores de combustión interna de los automóviles, cuando el pistón o émbolo baja en el tiempo de admisión entra al cilindro una mezcla de aire y combustible. Luego el pistón sube y comprime esta mezcla. Justo antes de que finalice la compresión, la chispa de una bujía enciende la mezcla y ocurre una explosión controlada, la cual impulsa el pistón hacia abajo.

Sin embargo, no todos los combustibles se queman igualmente bien. Cuando se usan combustibles deficientes, la combustión puede iniciarse sin control en una superficie caliente del cilindro antes de que se produzca la chispa de la bujía. Esta *preignición*, que se detecta como golpeteo, puede destruir rápidamente el motor ya que se crean fuerzas irregulares en el cigüeñal y se eleva la temperatura del motor.

El *índice de octano* u octanaje de un combustible es la medida con la cual se juzgan las propiedades antigolpeteo del combustible en cuestión. Se sabe desde hace mucho tiempo que los hidrocarburos de cadena lineal son más propensos a sufrir el golpeteo del motor que los compuestos muy ramificados. Al heptano, un combustible particularmente deficiente, se le asignó un valor de referencia de 0; al

2,2,4-trimetilpentano (comúnmente conocido como isooctano), que posee excelentes características antigolpeteo, se le asignó un índice de 100.

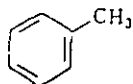


Dado que la gasolina de destilación directa contiene un alto porcentaje de alcanos no ramificados y es por tanto un combustible deficiente, los químicos del petróleo han creado los métodos conocidos como *desintegración* (*cracking* o *craqueo*) *catalítica* y *reforma catalítica* para producir combustibles de mayor calidad. Si bien los fenómenos químicos que ocurren en tales procesos son complejos, la desintegración catalítica consiste en tomar la fracción de keroseno (C_{11} a C_{17}), con alto punto de ebullición, y "desintegrarla" en moléculas más pequeñas susceptibles de usarse en la gasolina. El proceso se verifica sobre un catalizador de sílice y alúmina a temperaturas de 400 a 500°C, y los productos principales son hidrocarburos ligeros, en el intervalo de C_1 a C_{10} . Después estos hidrocarburos pequeños se recombinan catalíticamente para producir alcanos útiles de C_7 a C_{10} . Por fortuna, éstos son altamente ramificados y perfectamente adecuados para su uso como combustibles de alto índice de octano.

La reforma catalítica es un proceso por el cual los alcanos de cadena lineal presentes en la gasolina de destilación directa se convierten en moléculas aromáticas (arenos) tales como benceno y tolueno. Los compuestos aromáticos tienen alto índice de octano y son por tanto componentes deseables de las gasolinas.



Benceno

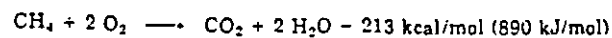


Tolueno

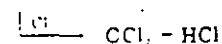
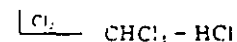
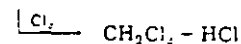
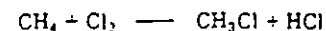
6 Propiedades de los Alcanos

Los alcanos también se llaman a veces parafinas, un nombre derivado del latín *parum affinis* (que significa "de poca afinidad"). Este término define muy bien su comportamiento, ya que los alcanos tienen poca afinidad química hacia otras moléculas, y son químicamente inertes frente a la mayoría de los reactivos de uso común en química orgánica. Sin embargo, en condiciones apropiadas los alcanos reaccionan con oxígeno, cloro y algunas otras sustancias.

La reacción con oxígeno ocurre durante la combustión en un motor o en un horno o estufa cuando el alcano se utiliza como combustible. Como productos se forman dióxido de carbono y agua, y se libera una gran cantidad de calor. Por ejemplo, el metano (gas natural) reacciona con el oxígeno conforme a la ecuación



La reacción con cloro ocurre cuando una mezcla de un alcano y Cl_2 se expone a radiación ultravioleta (que se denota $h\nu$). Dependiendo de las cantidades relativas de los dos reactivos y del tiempo que se permita que ocurra la reacción, se verifica una sustitución sucesiva de los átomos de hidrógeno del alcano por átomos de cloro, lo cual deja una mezcla de productos clorados. El metano, por ejemplo, reacciona el cloro para formar una mezcla de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 . Esta reacción se analizará con mayor detalle en la Secc. 5.4.



Los alcanos presentan un incremento regular tanto en el punto de ebullición como en el de fusión conforme aumenta el peso molecular (Tabla 3.5 y Fig. 3.5), una regularidad que también se refleja en otras propiedades. Los parámetros promedio del enlace carbono-carbono son casi los mismos en todos los alcanos, con longitudes de enlace de 1.54 ± 0.01 Å y energías de enlace de 85 ± 3 kcal/mol (355 ± 10 kJ/mol). Los parámetros del enlace carbono-hidrógeno son también casi constantes, de 1.09 ± 0.01 Å y 95 ± 3 kcal/mol (400 ± 10 kJ/mol).

La Tabla 3.5 revela asimismo que un incremento en la ramificación tiene el efecto de reducir el punto de ebullición de un alcano. Así, el pentano hierve a 36.1°C, el isopentano (2-metilbutano) tiene una ramificación y hierve a 27.85°C, y el neopentano (2,2-dimetilpropano) tiene dos ramificaciones y hierve a 9.5°C. De modo similar, el octano hierve a 125.7°C, mientras que el isooctano (2,2,4-trimetilpentano) hierve a 99.3°C. Este efecto puede comprenderse si se observa lo que ocurre durante la ebullición.

TABLA 3.5 Propiedades físicas de algunos alcanos

Número de carbonos	Alcano	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)
1	Metano	-182.5	-164.0	0.5547
2	Etano	-183.3	-88.6	0.509
3	Propano	-189.7	-42.1	0.5005
4	Butano	-138.3	-0.5	0.5788
5	Pentano	-129.7	36.1	0.6262
6	Hexano	-95.0	68.9	0.6603
7	Heptano	-90.6	98.4	0.6837
8	Octano	-56.8	125.7	0.7025
9	Nonano	-51.0	150.8	0.7176
10	Decano	-29.7	174.1	0.7300
20	Eicosano	-36.8	343.0	0.7886
30	triacontano	-65.8	450.0	0.8097
4	Isobutano	-159.4	-11.7	0.579
5	Isopentano	-159.9	27.85	0.6201
5	Neopentano	-16.5	9.5	0.6135
8	Isooctano	-107.4	99.3	0.6919

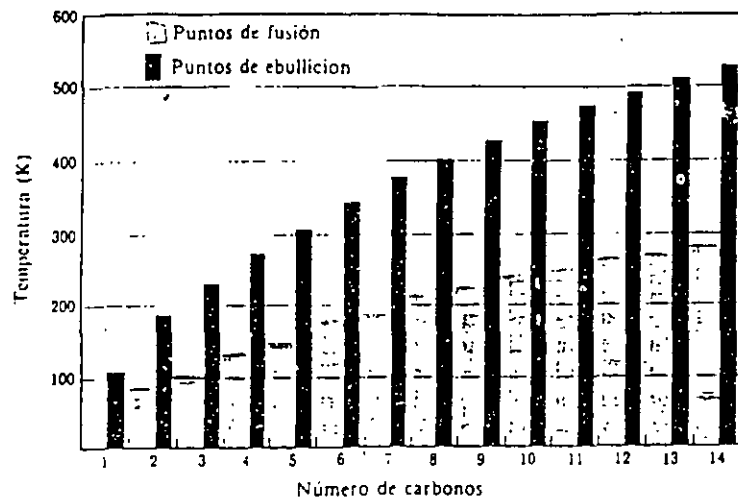


Figura 3.5 Gráfica de los puntos de fusión y de ebullición contra el número de carbonos en los alcanos C_1 a C_{14} . Ocurre un incremento regular con el tamaño de la molécula

Las moléculas no polares, como las de los alcanos, se atraen débilmente entre sí por efecto de fuerzas intermoleculares de van der Waals. Estas fuerzas, que actúan sólo a distancias muy cortas, resultan de la polarización inducida de las nubes electrónicas en las moléculas. Aunque la distribución electrónica en una molécula es uniforme en promedio durante un periodo, la distribución en un instante dado cualquiera no es uniforme. Un lado de la molécula puede, por casualidad, tener un ligero exceso de electrones en relación con el lado opuesto. Cuando esto ocurre, la molécula posee un momento dipolar temporal y puede provocar que otra molécula cercana adopte temporalmente un dipolo opuesto, lo cual como resultado induce una ligera atracción entre las dos moléculas (Fig. 3.6).

Los dipolos temporales tienen existencia fugaz, y constantemente están cambiando, pero el efecto acumulativo de una enorme cantidad de estas interacciones produce fuerzas de atracción suficientes para hacer que una molécula permanezca en el estado líquido. Sólo cuando se aplica suficiente energía calorífica para vencer estas fuerzas el líquido hierve.

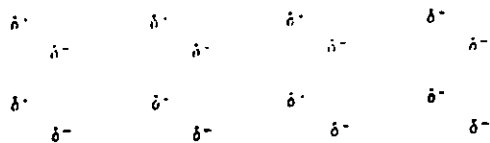


Figura 3.6 Fuerzas de atracción de van der Waals causadas por dipolos temporales en las moléculas.

Como podría esperarse, las fuerzas de van der Waals aumentan con el tamaño de la molécula. Si bien participan otros factores, al menos parte del incremento en el punto de ebullición observado al aumentar el número de carbonos en la serie de los alcanos se debe al incremento en las fuerzas de van der Waals.

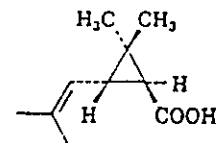
El efecto de la ramificación en los puntos de ebullición también puede explicarse recurriendo a las fuerzas de van der Waals. Los alcanos ramificados tienen una forma más esférica que los alcanos de cadena lineal; como resultado, tienen menor área superficial, menos fuerzas de van der Waals, y consecuentemente puntos de ebullición más bajos.

3.7 Cicloalcanos

Si bien hasta aquí sólo se han considerado alcanos de cadena abierta, desde hace más de 100 años se sabe que también existen compuestos con anillos de átomos de carbono. Tales compuestos se denominan cicloalcanos o compuestos alicíclicos (alifáticos cíclicos). Puesto que los cicloalcanos consisten en anillos de unidades de $-CH_2-$, tienen la fórmula general $(CH_2)_n$ o C_nH_{2n} , y se representan como polígonos en las estructuras de esqueleto:

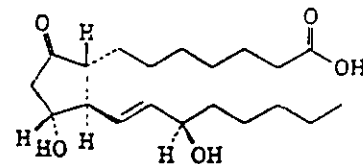


En la naturaleza abundan los compuestos alicíclicos, con muchos tamaños de anillo. Por ejemplo, el ácido crisantémico contiene un anillo de tres carbonos (ciclopropano). Diversos ésteres de dicho ácido tienen existencia natural, y son los componentes activos destructores de insectos de las flores del género *Crysanthemum* (antes *Pyrethrum*).



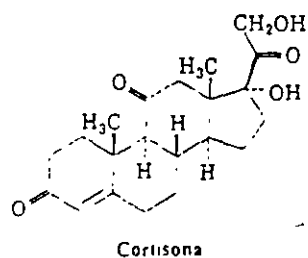
Ácido crisantémico

Las prostaglandinas, como la PGE_1 , contienen un anillo de cinco carbonos (ciclopentano). Son potentes hormonas que controlan una amplia variedad de funciones fisiológicas en el ser humano, incluyendo la agregación de las plaquetas de la sangre, la dilatación bronquial y la inhibición de las secreciones gástricas.



Prostaglandina E_1 (PGE_1)

Las *hormonas esteroideas*, como la cortisona, contienen cuatro anillos unidos entre sí, tres de seis carbonos (ciclohexano) y uno de cinco carbonos (ciclopentano).



En la Tabla 3.6 se presentan algunas constantes físicas de cicloalcanos simples no sustituidos.

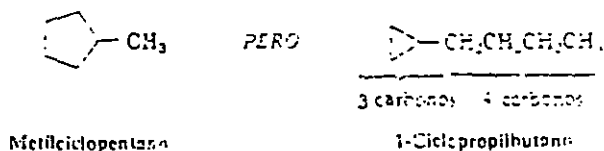
TABLA 3.6 Propiedades físicas de algunos cicloalcanos

Nombre	Fórmula	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)
Ciclopropano	C ₃ H ₆	-127.6	-32.7	0.720
Ciclobutano	C ₄ H ₈	-50.0	12.0	0.7457
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	-93.9	49.3	0.7286
Ciclhexano	C ₆ H ₁₂	6.6	80.7	0.8098
Cicloheptano	C ₇ H ₁₄	-12.0	118.5	0.8349
Ciclooctano	C ₈ H ₁₆	14.3	148.5	

3.8 Nomenclatura de los Cicloalcanos

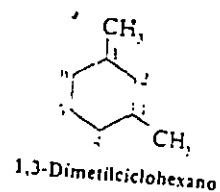
Las reglas para asignar nombres sistemáticos a los cicloalcanos son similares a las que se emplean para los alcanos de cadena abierta. En la mayoría de los casos solo se requieren dos reglas:

- Se utiliza el nombre del cicloalcano como parte principal. Esto es, normalmente los compuestos se nombran como cicloalcanos alquilsustituidos, y no como alcanos cicloalquilsustituidos. La única excepción a esta regla se presenta cuando la cadena alquílica lateral contiene más carbonos que el anillo. En tales casos, el anillo se considera un sustituyente en el alcano principal de cadena abierta. Por ejemplo:

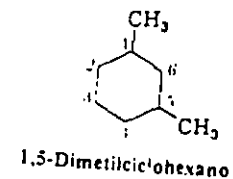


CAPÍTULO 3 Naturaleza de los Compuestos Orgánicos: Alcanos y Cicloalcanos

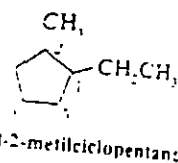
- Comenzando en un punto de ramificación, se numeran los sustituyentes del anillo, de modo que la suma sea la menor:



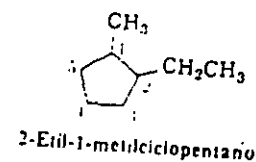
NO



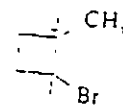
- Quando están presentes dos o más grupos alquilo distintos, se numeran en orden alfabético:



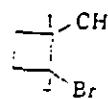
NO



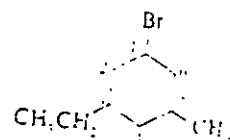
- Si están presentes sustituyentes halógenos, se tratan exactamente igual que los grupos alquilo:



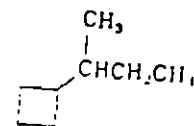
NO



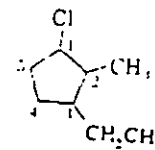
A continuación se presentan algunos ejemplos más:



1-Bromo-3-etil-5-metilciclohexano



(1-Metilpropil)ciclobutano
(o bien *sec*-butilciclobutano)

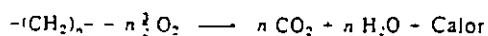


1-Cloro-3-etil-2-metilciclopentano

4.5 Calores de Combustión de los Cicloalcanos

¿Cómo puede medirse la cantidad de tensión en un compuesto? Primero se debe medir la cantidad total de energía en el compuesto y luego restar la cantidad de energía contenida en un compuesto hipotético de referencia libre de tensión. La diferencia entre los dos valores debe representar la cantidad extra de energía debida a la tensión en la molécula.

La forma más simple de determinar las energías de tensión consiste en medir los calores de combustión de los cicloalcanos. El calor de combustión de un compuesto es la cantidad de calor (energía) liberado cuando el compuesto se quema completamente en presencia de oxígeno.



Cuanto más energía (tensión) contiene la muestra, tanto más energía (calor) se libera en la combustión. Cuando se comparan los calores de combustión de dos sustancias isoméricas, se libera más energía durante la combustión del isómero con mayor tensión debido a que este compuesto parte de un nivel de energía más alto.

Dado que el calor de combustión de un hidrocarburo depende de su peso molecular, para fines de comparación es más útil considerar los calores de combustión por unidad de CH_2 . De esta forma, el tamaño del hidrocarburo no influye y es posible comparar cicloalcanos de diferentes tamaños con un alcano acíclico estándar libre de tensión. En la Tabla 4.2 y en la Fig. 4.8 se muestran los resultados de esta comparación. Las energías de tensión totales se calculan tomando la diferencia entre el calor de combus-

TABLA 4.2 Calores de combustión de cicloalcanos

Cicloalcano $(\text{CH}_2)_n$	Tamaño del anillo n	Calor de combustión (kcal/mol)	Calor de combustión por CH_2 (kcal/mol)	Energía de tensión total (kcal/mol)
Ciclopropano	3	499.8	166.6	27.6
Ciclobutano	4	655.9	164.0	26.4
Ciclopentano	5	793.5	158.7	6.5
Ciclohexano	6	944.5	157.4	0
Cicloheptano	7	1108	158.3	6.3
Ciclooctano	8	1269	158.6	9.6
Ciclononano	9	1429	158.8	12.6
Ciclododecano	10	1586	158.6	12.0
Cicloudodecano	11	1742	158.4	11.0
Ciclododecano	12	1981	157.6	2.4
Ciclotridecano	13	2051	157.8	5.2
Ciclotetradecano	14	2204	157.4	0
Alcano (referencia)			157.4	0

4.6 Naturaleza de la Tensión en los Anillos

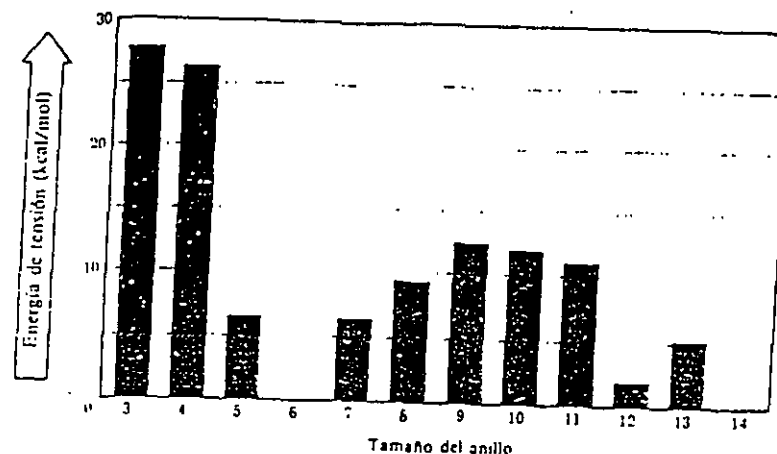


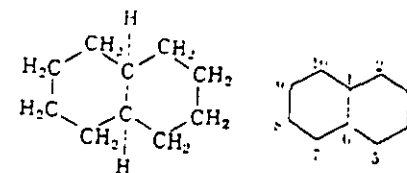
Figura 4.8 Energía de tensión de algunos cicloalcanos en función del tamaño del anillo. Obsérvese que los anillos de ciclohexano están libres de tensión.

tion por CH_2 de la muestra y el calor de combustión por CH_2 de la referencia, y multiplicando por el número de carbonos, n , en el anillo en cuestión.

Los datos de la Tabla 4.2 y la gráfica de la Fig. 4.8 muestran claramente que la teoría de Baeyer no es del todo correcta. Ciclopropano y ciclobutano están bastante tensionados, como lo predijo Baeyer, pero el ciclopentano lo está más de lo predicho, y el ciclohexano está totalmente libre de tensión. Para anillos de mayor tamaño no existe un incremento regular en la tensión, y los anillos con más de 14 carbonos están nuevamente libres de tensión. ¿Qué está mal en la teoría de Baeyer?

4.15 Conformaciones de Moléculas Policíclicas

El último punto por considerar acerca de la estereoquímica de los cicloalcanos es lo que sucede cuando dos o más anillos de cicloalcanos se fusionan para constituir moléculas policíclicas, como la decalina.



Decalina (dos anillos de ciclohexano fusionados)

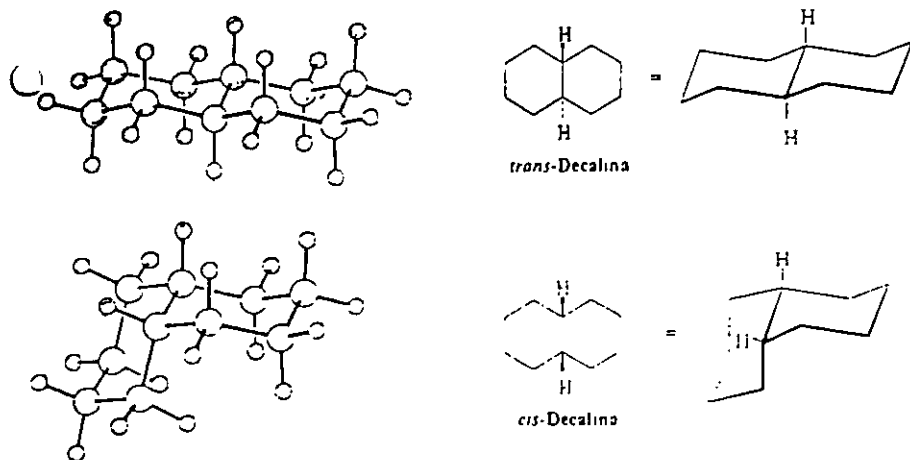
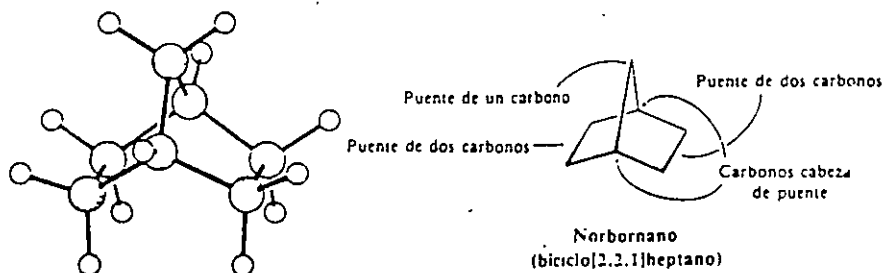


Figura 4.25 Representaciones de la *cis*- y la *trans*-decalina

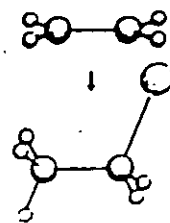
nos están del mismo lado. En la Fig. 4.25 se muestra como pueden representarse ambos compuestos usando ciclohexanos en la conformación de silla.

Obsérvese que la *trans*- y la *cis*-decalina no son transformables una en la otra por interconversión del anillo o por otras rotaciones. Son estereoisómeros (Secc. 3.9), y guardan entre sí la misma relación que existe entre un *cis*- y un *trans*-dimetilciclohexano.

Otro sistema común de anillos fusionados es la estructura del norbornano o biciclo[2.2.1]heptano. El norbornano es un *bicicloalcano*, así llamado porque tendrían que romperse dos anillos para generar una estructura acíclica. Su nombre sistemático, biciclo[2.2.1]heptano, refleja el hecho de que tiene un total de siete carbonos, es bicíclico y presenta tres "puentes" de 2, 2 y 1 átomos de carbono que conectan a los dos carbonos "cabezas de puente".



El norbornano tiene un anillo de ciclohexano bote conformacionalmente anclado en el cual los carbonos 1 y 4 están unidos por un grupo $-CH_2-$ extra. Nótese que, al representar esta estructura, un enlace que cruza por enfrente de otro se indica con una interrupción en el enlace de atrás. Es particularmente útil construir un modelo molecular cuando se trata de apreciar la tridimensionalidad del norbornano.



Panorama General de las Reacciones Orgánicas

Cuando se estudia por primera vez la química orgánica, ésta puede parecer una desordenada colección de hechos: millones de compuestos, docenas de grupos funcionales y un número aparentemente infinito de reacciones. Sin embargo, conforme se avanza en el estudio se hace evidente que existen sólo unos cuantos conceptos fundamentales que sustentan a *todas* las reacciones orgánicas.

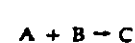
Lejos de ser una colección de hechos aislados, la química orgánica es una ciencia perfectamente lógica, unificada en unos cuantos temas amplios. Cuando se entienden estos temas el aprendizaje de la química orgánica resulta mucho más fácil y se puede evitar la memorización mecánica. El propósito de este libro es puntualizar los temas y clarificar los patrones que unifican a la ciencia tema de este texto. Se empezará por presentar una panorámica de las clases fundamentales de reacciones orgánicas, indicando cómo pueden describirse.

5.1 Tipos de Reacciones Orgánicas

Las reacciones químicas orgánicas pueden organizarse de dos maneras, dependiendo de *qué clase* de reacciones ocurren, y de *cómo* ocurren. Para iniciar el estudio del tema, es más fácil considerar primero los tipos de reacciones que se efectúan. Existen cuatro clases particularmente importantes de reacciones orgánicas: adiciones, eliminaciones, sustituciones y transposiciones (o reordenamientos).

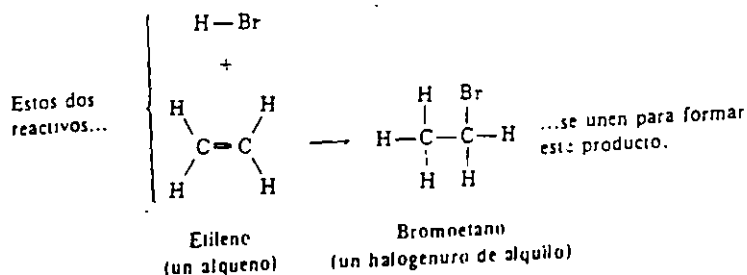
En las reacciones de adición, dos reactivos se unen para formar un solo producto nuevo sin dejar átomos "sobrantes". El proceso puede generalizarse como sigue:

Estos reactivos se unen...

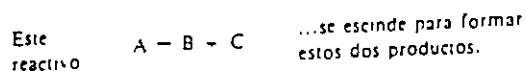


...para formar este producto único.

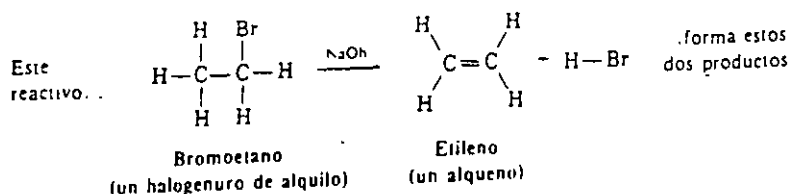
Un ejemplo de reacción de adición importante que se estudiará en breve es el caso de los alquenos (como el etileno), que reaccionan con ácidos como el HBr para producir halogenuros (haluros) de alquilo:



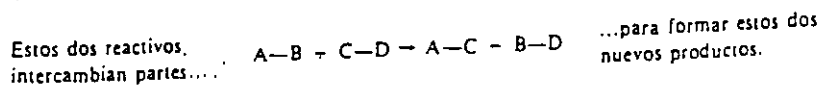
Las reacciones de eliminación son en cierto modo lo opuesto de las reacciones de adición. Las eliminaciones ocurren cuando un reactivo único se escinde en dos productos, un proceso que puede generalizarse como sigue:



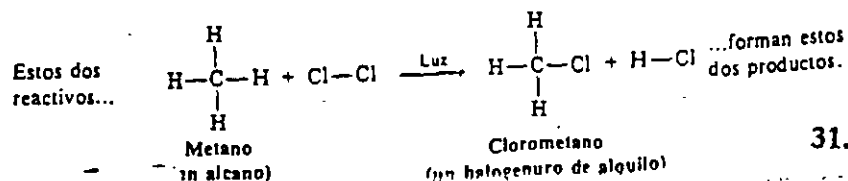
Un ejemplo de reacción de eliminación importante es el de los halogenuros de alquilo, como el bromoetano, que se escinden en un ácido y un alqueno cuando se tratan con una base:



Las reacciones de sustitución ocurren cuando dos reactivos intercambian partes para formar dos productos nuevos, un proceso que puede generalizarse como:



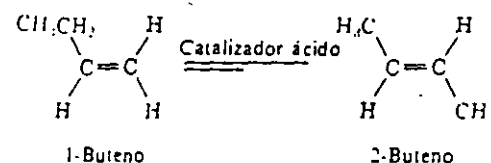
Como ejemplo de una reacción de sustitución, los alcanos (como el metano) reaccionan con cloro gaseoso en presencia de radiación ultravioleta para producir halogenuros de alquilo. Un grupo -Cl del cloro sustituye al grupo -H del metano, y resultan dos nuevos productos:



Las reacciones de transposición o reordenamiento se verifican cuando un reactivo único experimenta reorganización de enlaces y átomos para generar un solo producto isomérico, un proceso que puede generalizarse como sigue:



Un ejemplo de reacción de transposición es la que ocurre cuando el alqueno 1-buteno se convierte en su isómero constitucional 2-buteno, por tratamiento con un catalizador ácido:



PROBLEMA.....

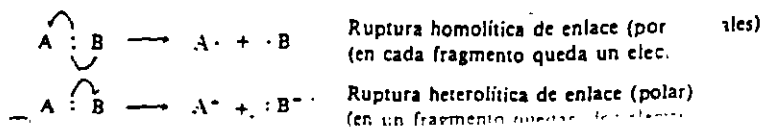
5.1 Clasifique las siguientes reacciones como adiciones, eliminaciones, sustituciones o transposiciones:

- (a) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$

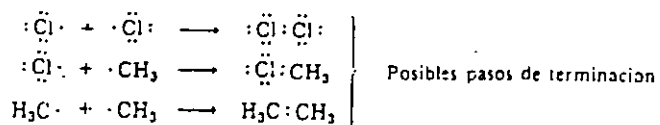
5.2 Cómo Ocurren las Reacciones Orgánicas: Mecanismos

Después de haber considerado la organización de la química orgánica conforme a los tipos de reacciones que ocurren, se verá ahora la organización conforme a la manera en que ocurren. Una descripción global de cómo sucede una reacción específica se denomina mecanismo de reacción. Un mecanismo describe con detalle qué ocurre exactamente en cada paso de una transformación química. Describe qué enlaces se rompen y en qué orden, qué enlaces se forman y en qué orden, y cuál es la velocidad relativa de cada paso. Un mecanismo completo debe explicar también todos los reactivos empleados, todos los productos formados y las cantidades de cada uno.

Todas las reacciones químicas implican ruptura y formación de enlaces. Cuando dos reactivos se unen, reaccionan y forman productos, se rompen enlaces específicos en los materiales originales y se forman enlaces específicos en los productos. Básicamente existen sólo dos formas en que se puede romper un enlace covalente: de una manera electrónicamente *simétrica*, con lo que en cada fragmento producido queda un electrón, o de una manera electrónicamente *asimétrica*, con lo que ambos electrones de enlace quedan en uno solo de los fragmentos producidos, dejando al otro fragmento con un orbital vacío. La ruptura simétrica es un proceso homolítico, y la ruptura asimétrica, un proceso heterolítico.

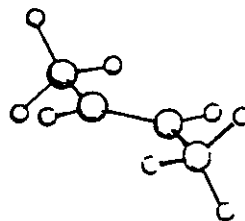


3. *Pasos de terminación: La cadena se rompe* Ocasionalmente, dos radicales pueden chocar entre sí y combinarse para formar un producto estable en lo que constituye un paso de terminación. Cuando esto sucede se rompe el ciclo de reacción y termina la cadena. Sin embargo, tales pasos de terminación se presentan con poca frecuencia, debido a que la concentración de radicales en la reacción en un momento dado es muy pequeña. Así, la probabilidad de que dos radicales choquen entre sí es también pequeña.



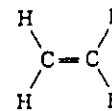
La cloración de alcanos no es generalmente una reacción útil, debido a que la mayoría de los alcanos (excepto metano y etano) contienen varios tipos de hidrógenos, y en tales casos se forman mezclas de productos clorados. No obstante, las reacciones por radicales en cadena constituyen un tipo de reacción básico de considerable importancia.

La reacción de sustitución por radicales recién descrita es sólo uno de los diversos procesos que pueden experimentar los radicales. Sin embargo, el principio fundamental de todas las reacciones por radicales es el mismo: Todas las reacciones se rompen y se forman por reacción de especies con número impar de electrones.

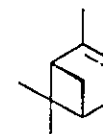


Alquenos: Estructura y Reactividad

Los alquenos son hidrocarburos que contienen un grupo funcional consistente en un doble enlace carbono-carbono. Aunque suele preferirse el término alquenos, también se les llama *olefinas* o hidrocarburos olefinicos. Son abundantes en la naturaleza, y muchos tienen importantes funciones biológicas. Por ejemplo, el etileno es una hormona vegetal (auxina) que induce la maduración de las frutas, y el α -pineno es el componente principal de la trementina o aguarrás.

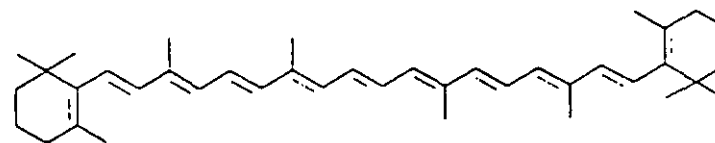


Etileno



α -Pineno

La vida sería imposible sin alquenos como el β -caroteno, compuesto que presenta 11 dobles enlaces. Este pigmento anaranjado, que imparte su color a diversos vegetales —como las zanahorias—, es una valiosa fuente de vitamina A, y se considera que proporciona cierta protección contra algunos tipos de cáncer.

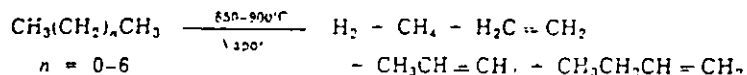


β -Caroteno (pigmento anaranjado precursor de la vitamina A)

6.1 Elaboración Industrial y Usos de los Alquenos

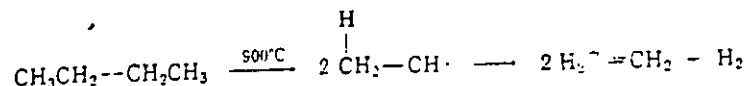
El etileno (eteno) y el propileno (propeno), los alquenos más simples, son los dos productos químicos orgánicos de mayor importancia industrial. Cada año se producen en Estados Unidos más de 16 millones de toneladas de etileno y 9 millones de toneladas de propileno para su uso en la síntesis de polietileno, polipropileno, etilenglicol, ácido acético y muchas otras materias primas (Fig. 6.1).

Etileno, propileno y buteno se sintetizan industrialmente por pirólisis (desintegración térmica o *cracking* térmico) tanto de gas natural (alcanos C_1 a C_4) como de gasolina natural (*n*-alcanos C_2 a C_4):



La pirólisis, introducida en 1912, se realiza en ausencia de catalizador a temperaturas hasta de 900°C . Aunque sin duda participan reacciones por radicales, los procesos exactos son complejos. Es evidente que las condiciones de reacción a altas temperaturas causan homólisis espontánea de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, con la consecuente formación de fragmentos más pequeños. Por ejemplo, es posible

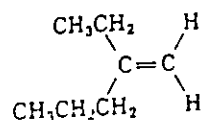
imaginar que una molécula de butano se escinde en dos radicales etilo, cada uno de los cuales pueden perder un átomo de hidrógeno para generar dos moléculas de etileno y H_2 :



La pirólisis es un ejemplo de reacción cuyo cambio de energía es controlado por la entropía (ΔS°) más que por la entalpía (ΔH°) en la ecuación de energía libre $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Si bien la energía de disociación de enlace (ΔH°) para un enlace sencillo carbono-carbono es alta (alrededor de 88 kcal/mol), el gran cambio positivo de entropía que resulta de la fragmentación de una molécula grande en varias más pequeñas, junto con la temperatura extremadamente alta, T , hace al término $T\Delta S^\circ$ más grande que el término ΔH° . Como resultado, la reacción pirolítica resulta favorable.

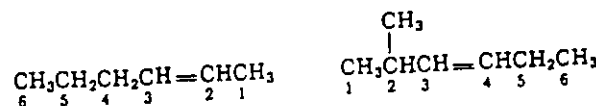
Para asignar nombre sistemático a los alquenos se sigue una serie de reglas semejantes a las que ya se explicaron para los alcanos, con el sufijo *-eno* en vez de *-ano*. Se siguen tres pasos:

Paso 1 Se nombra el hidrocarburo principal. Se busca la cadena de carbonos más larga que contenga al doble enlace, y con base en el número de carbonos se nombra el compuesto usando el sufijo *-eno*:



Se nombra como un *penteno*, NO como un hexeno, puesto que el doble enlace no está contenido en la cadena de seis carbonos

Paso 2 Se numeran los átomos de carbono de la cadena, comenzando por el extremo más cercano al doble enlace. Si éste equidista de los dos extremos, se empieza por el lado más próximo al primer punto de ramificación. Esta regla asegura que a los carbonos del doble enlace se asignen los números más bajos posibles:



Paso 3 Se asigna el nombre completo, numerando los sustituyentes conforme a su posición en la cadena y disponiéndolos en orden alfabético. La posición del doble enlace se indica mencionando el número del *primer* carbono

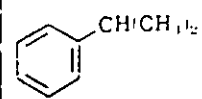
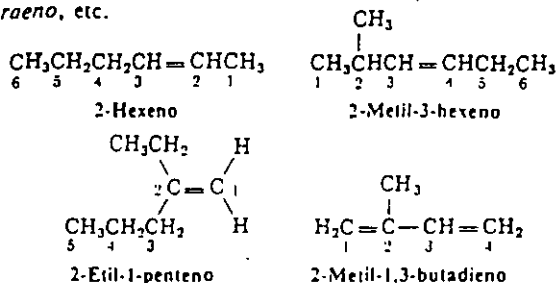
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Etileno (16 millones ton/año)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ CH_3CHO CH_3COOH	Etanol Acetaldehído Ácido acético
	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CHCl} \end{matrix}$	Óxido de etileno Etilenglicol Dicloruro de etileno Cloruro de vinilo
	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{matrix}$	Acetato de vinilo Polietileno
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Alcohol isopropílico
	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$	Óxido de propileno
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ Propileno (14.9 millones ton/año)	
$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2- \end{matrix}$		Polipropileno

Figura 6.1 Compuestos derivados industrialmente del etileno (eteno) y el propileno (propeno).

no del doble enlace. Si está presente más de un doble enlace, se indica la posición de cada uno de ellos y se usan los sufijos *-dieno*, *-trieno*, *-tetraeno*, etc.



Los cicloalcanos se nombran de manera similar. Sin embargo, dado que no existe un extremo de cadena a partir del cual comenzar a numerar, los cicloalcanos se numeran de manera que el doble enlace esté entre C1 y C2, y el primer sustituyente de ramificación tenga el valor más bajo posible.



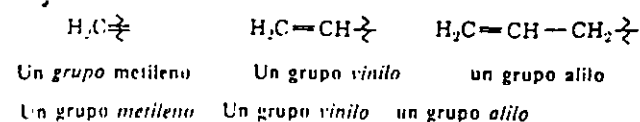
Por razones históricas, un pequeño número de alquenos se designan con nombres que, si bien son de uso muy común, no se apegan a las reglas de la nomenclatura. Por ejemplo, el alqueno derivado del etano debería llamarse *eteno*, pero el nombre *etileno* se ha usado por tanto tiempo que es aceptado por la IUPAC. En la Tabla 6.1 se presenta una lista de otros nombres comunes de uso frecuente aceptados por

Tabla 6.1 Nombres comunes de algunos alquenos*

Compuesto	Nombre sistemático	Nombre común
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Eteno	Etileno
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Propeno	Propileno
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} $	2-Metilpropeno	Isobutileno
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	2-Metil-1,3-butadieno	Isopreno
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1,3-Pentadieno	Piperileno
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}$	Etenilo	Vinilo (un grupo alquénilo)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}$	2-Propenilo	Alilo
$\text{H}_2\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}$	Metileno	
$\text{CH}_3\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}$	Etilideno	

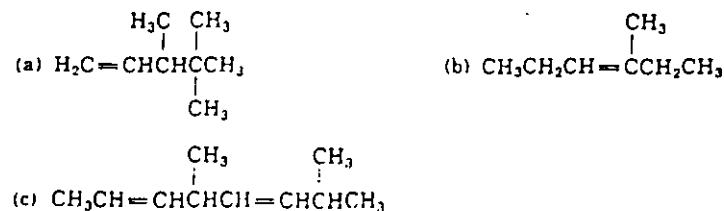
* Tanto los nombres comunes como los sistemáticos son reconocidos por la IUPAC.

la IUPAC. Obsérvese que un sustituyente $=\text{CH}_2$ se denomina grupo metileno, un sustituyente $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ se llama grupo vinilo, y un sustituyente $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ recibe el nombre de grupo alilo:



PROBLEMA.....

6.4 Asigne nombres IUPAC a los siguientes compuestos:



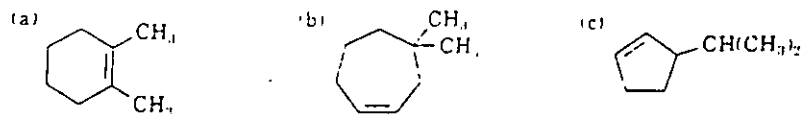
PROBLEMA.....

6.5 Trace estructuras que correspondan a los siguientes nombres IUPAC:

- (a) 2-Metil-1,5-hexadieno (b) 3-Etil-2,2-dimetil-3-hepteno
 (c) 2,3,3-Trimetil-1,4,6-octatrieno (d) 3,4-Diisopropil-2,5-dimetil-3-hexeno
 (e) 4-ter-Butil-2-metilheptano

PROBLEMA.....

6.6 Nombre los siguientes cicloalquenos:



6.4 Estructura Electrónica de los Alquenos

En la Secc. 1.10 se vio que en un doble enlace C-C los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y presentan tres orbitales equivalentes en el mismo plano, a ángulos de 120° entre sí. El cuarto orbital del carbono es un orbital p no híbrido, perpendicular al plano sp^2 . Cuando dos de tales átomos de carbono se aproximan entre sí, forman dos clases de enlaces: un enlace sigma, constituido por la superposición frontal de los orbitales sp^2 , y un enlace pi, constituido por la superposición lateral de los orbitales p . Como ocurre siempre que se superponen orbitales, se producen orbitales moleculares de enlace y de antienlace (Secc. 1.7). Sin embargo, sólo se llenan las combinaciones enlazantes, y los orbitales de antienlace (de mayor energía) permanecen vacíos (Fig. 6.2).

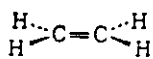
Como podría esperarse, un doble enlace carbono-carbono es más fuerte (152 contra 88 kcal/mol; 636 contra 368 kJ/mol) y más corto (1.33 contra 1.54 Å) que un

TABLA 6.2 Parámetros moleculares para el etileno y el etano*

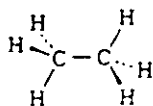
	Etileno	Etano
Ángulo de enlace H—C—H (grados)	116.6	109.3
Ángulo de enlace H—C—C (grados)	121.7	109.6
Energía del enlace C—C (kcal/mol)	152	88
Longitud del enlace C—C (Å)	1.33	1.54
Energía del enlace C—H (kcal/mol)	107	98
Longitud del enlace C—H (Å)	1.076	1.10

* El doble enlace es mas fuerte y mas corto que el enlace sencillo.

enlace sencillo C—C En la Tabla 6.2 se comparan los parámetros de enlace determinados experimentalmente para etileno y etano. Los carbonos del doble enlace y los cuatro átomos de hidrógeno unidos a ellos se sitúan en el mismo plano, con ángulos de enlace aproximados de 120°



Etileno



Etano

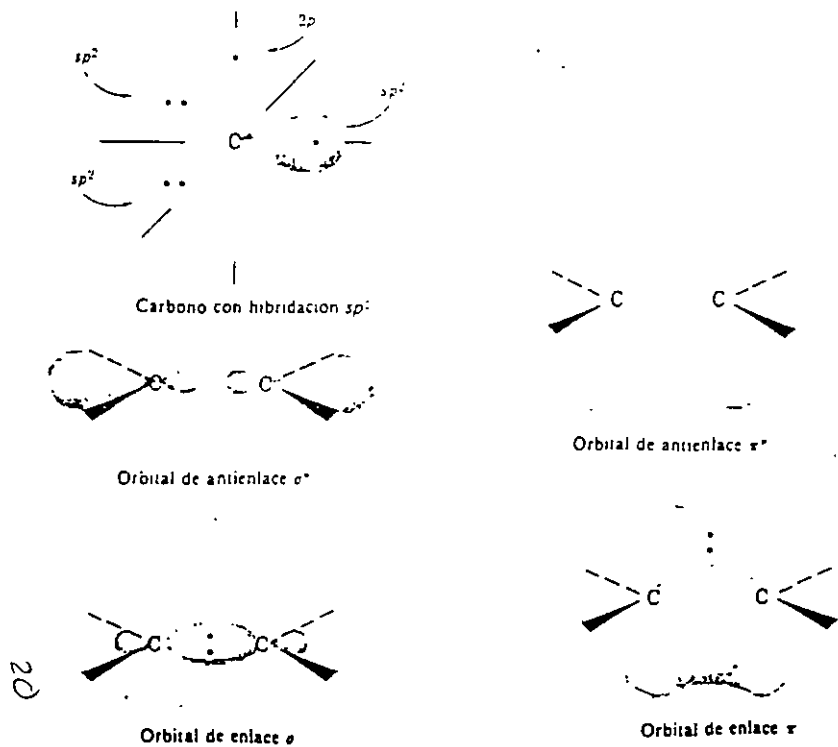
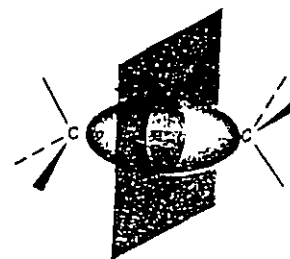
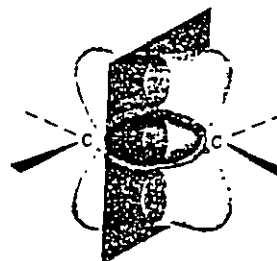


Figura 6.2 Representación de los orbitales del doble enlace carbono-carbono. Los orbitales moleculares sigma y pi de enlace están



Enlace sencillo carbono-carbono; corte transversal circular

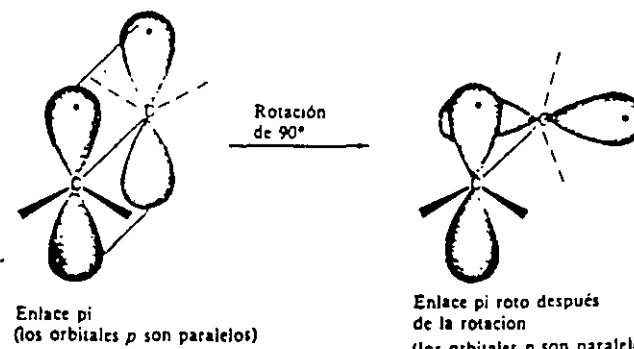


Doble enlace carbono-carbono; corte transversal asimétrico

Figura 6.3 Corte transversal de los enlaces carbono-carbono sencillo y doble. La libre rotación es posible alrededor del enlace sencillo pero no alrededor del doble enlace

Ya se dijo en la Secc. 4.1 que alrededor de los enlaces sigma es posible la rotación relativamente libre, y que por ello los alcanos de cadena abierta, como el butano, tienen muchas conformaciones posibles las cuales experimentan rápida interconversión. Esto no ocurre en los dobles enlaces. Los dobles enlaces C—C no tienen sección transversal circular, y por ende no es posible la libre rotación (Fig. 6.3).

Para forzar la rotación sería necesario romper temporalmente el enlace pi (Fig. 6.4). Por ello, la barrera a la rotación del doble enlace debe ser por lo menos tan grande como la energía del enlace pi.



Es posible estimar de manera aproximada cuánta energía se requiere para romper el enlace pi de un alqueno restando el valor de la energía de un enlace sigma carbono-carbono promedio (88 kcal/mol) al valor total de la energía de enlace del etileno (152 kcal/mol). Este cálculo predice una energía de enlace aproximada de 64 kcal/mol (268 kJ/mol) para el enlace pi del etileno, y por tanto resulta claro por qué no puede ocurrir la rotación. (Recuérdese que la barrera a la rotación del enlace en el etano es de sólo 2.9 kcal/mol).

Energía del enlace C=C del etileno (sigma + pi)	152 kcal/mol
Energía del enlace C—C del etano (solo sigma)	88 kcal/mol
Diferencia (sólo enlace pi)	64 kcal/mol

6.5 Isomería Cis-Trans en Alquenos

La imposibilidad de la rotación alrededor del doble enlace carbono-carbono reviste un interés que va más allá del puramente teórico: también tiene consecuencias químicas. Imaginemos la situación en el caso de un alqueno disustituido, como el 2-buteno. (*Disustituido* significa que posee dos sustituyentes distintos de hidrógeno unidos a los carbonos del doble enlace.) Los dos grupos metilo del 2-buteno pueden estar del mismo lado del doble enlace o en lados opuestos, una situación que recuerda a los cicloalcanos sustituidos (Secc. 3.9). En la Fig. 6.5 se presentan los dos isómeros del 2-buteno.

Dado que no es posible la rotación del enlace, los dos 2-butenos no pueden interconvertirse espontáneamente; son dos compuestos distintos que se pueden aislar. Como en el caso de los cicloalcanos sustituidos (Secc. 3.9), tales compuestos se denominan

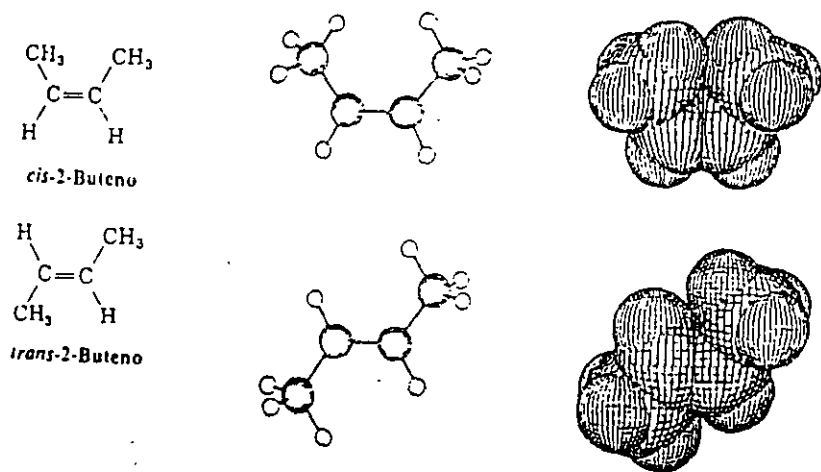
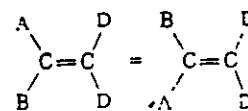
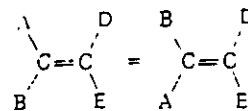


Fig. 6.5 Isómeros cis y trans del 2-buteno. El isómero cis tiene los grupos metilo sustituyentes del mismo lado del doble enlace, y el isómero trans los tiene en lados opuestos.

6.6 Reglas de Secuencia: Denominación E,Z



Estos compuestos son idénticos, no son isómeros cis-trans



Estos compuestos no son idénticos, son isómeros cis-trans

Figura 6.6 Requisito para la isomería cis-trans en los alquenos. Los compuestos que tienen uno de sus carbonos unido a dos grupos idénticos no pueden existir como isómeros cis-trans

estereoisómeros cis-trans, en virtud de que tienen la misma fórmula y el mismo esqueleto de carbono, pero difieren en la disposición espacial de los átomos. El compuesto con los sustituyentes del mismo lado del doble enlace recibe el nombre de *cis*-2-buteno; el isómero con los sustituyentes en lados opuestos es el *trans*-2-buteno.

La isomería cis-trans no se limita a los alquenos disustituidos. Puede presentarse siempre que cada carbono del doble enlace está unido a dos grupos distintos. Si, en cambio, si uno de los carbonos del doble enlace está unido a dos grupos idénticos no es posible la isomería cis-trans (Fig. 6.6).

PROBLEMA.....

- 6.7 ¿Cuales de los siguientes compuestos pueden existir como pares de isómeros cis-trans? Trace cada par cis-trans e indique la configuración de cada isómero.
- | | |
|--|---|
| (a) CH ₃ CH=CH ₂ | (b) (CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ |
| (c) CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃ | (d) (CH ₃) ₂ C=Cl(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| (e) ClCH=CHCl | (f) BrCH=CHCl |

PROBLEMA.....

- 6.8 ¿Cómo puede explicar la observación de que el ciclohexeno no presenta isomería cis-trans del doble enlace, mientras que el ciclodeceno sí la presenta? La construcción de modelos moleculares puede serle útil.

6.6 Reglas de Secuencia: Denominación E,Z

En la consideración previa de la isomería en los 2-butenos, se usaron los términos *cis* y *trans* para denominar los alquenos cuyos sustituyentes se encuentran del mismo lado y en lados opuestos de un doble enlace, respectivamente. Esta nomenclatura es inequívoca para todos los alquenos disustituidos. Pero, ¿cómo puede denominarse la configuración de los dobles enlaces *trisustituidos* y *tetrasustituidos*? (*Trisustituido* y *tetrasustituido* significa respectivamente tres y cuatro sustituyentes distintos de hidrógeno unidos a los carbonos del doble enlace).

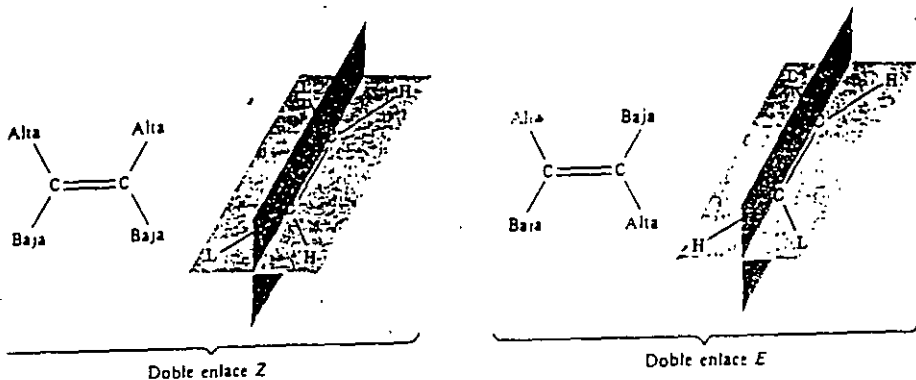
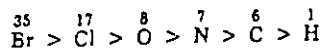


Figura 6.7 Sistema de nomenclatura E,Z para alquenos sustituidos. (L = baja prioridad, H = alta prioridad)

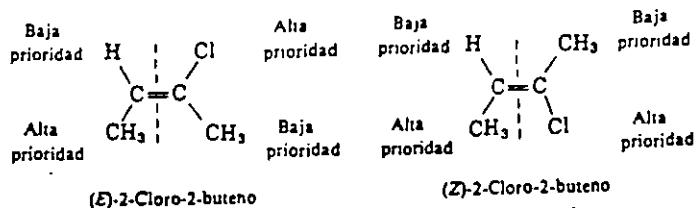
La respuesta es proporcionada por el sistema de nomenclatura E,Z, en el que se usa una serie de reglas de secuencia para asignar prioridades a los sustituyentes de los carbonos del doble enlace. Considerando por separado cada uno de los carbonos del doble enlace, se utilizan las reglas de secuencia para decidir cuál de los dos grupos de cada carbono tiene prioridad más alta. Si los grupos de mayor prioridad en cada carbono están del mismo lado del doble enlace, el alqueno se designa Z (del alemán *zusammen*, juntos). Si están en lados opuestos, el alqueno se designa E (del alemán *entgegen*, opuestos). El significado de las denominaciones Z y E puede recordarse pensando con mala ortografía: Z = grupos en el "miZmo lado" (E = en lados opuEstos). Estas asignaciones se presentan en la Fig. 6.7.

Las reglas de secuencia, presentadas en 1964 por Cahn, Ingold y Prelog,¹ son las siguientes:

Regla de secuencia 1 Se observan los átomos que están directamente unidos a cada carbono del doble enlace y se disponen en orden decreciente de número atómico. Es decir, un átomo de mayor número atómico recibe prioridad más alta que un átomo con número atómico menor. Así, a los átomos comunes que se pueden encontrar unidos a un enlace se les asignaría la siguiente secuencia de prioridades:

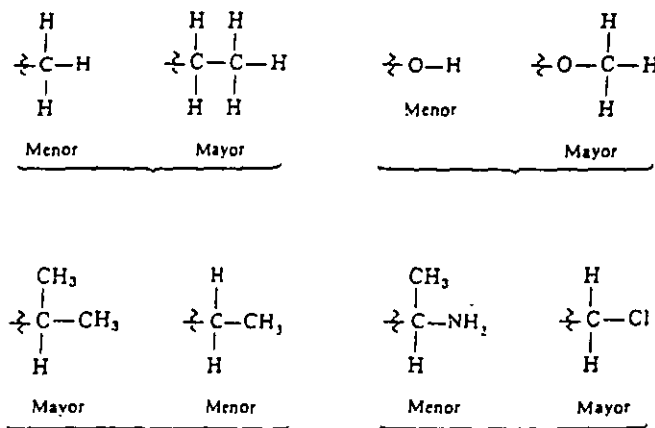


Por ejemplo:

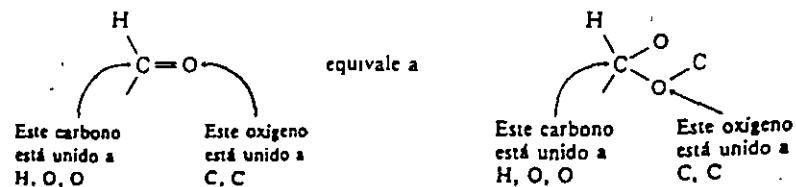


Dado que el cloro tiene mayor número atómico que el carbono (17 contra 6), recibe prioridad más alta que el grupo metilo (CH₃). Sin embargo, el metilo tiene mayor prioridad que el hidrógeno, y al isómero de la izquierda en las fórmulas anteriores se le asigna configuración E (los grupos de prioridad más alta están en los lados opuestos del doble enlace). El isómero de la derecha tiene configuración Z (los grupos de mayor prioridad están del mismo lado del doble enlace).

Regla de secuencia 2 Si no es posible tomar una decisión considerando los primeros átomos del sustituyente (regla 1), se recurre a los segundos, terceros o cuartos átomos a partir del doble enlace hasta que se encuentre una diferencia. Así, un sustituyente etilo, -CH₂CH₃, y un metilo, -CH₃, son equivalentes si se considera la regla 1, puesto que ambos tienen carbono como primer átomo. Sin embargo, con la regla 2 el grupo etilo es prioritario frente al metilo, puesto que los segundos átomos son un carbono y dos hidrógenos en el etilo y sólo tres hidrógenos en el metilo. Obsérvense los siguientes ejemplos para ver cómo se aplica esta regla:

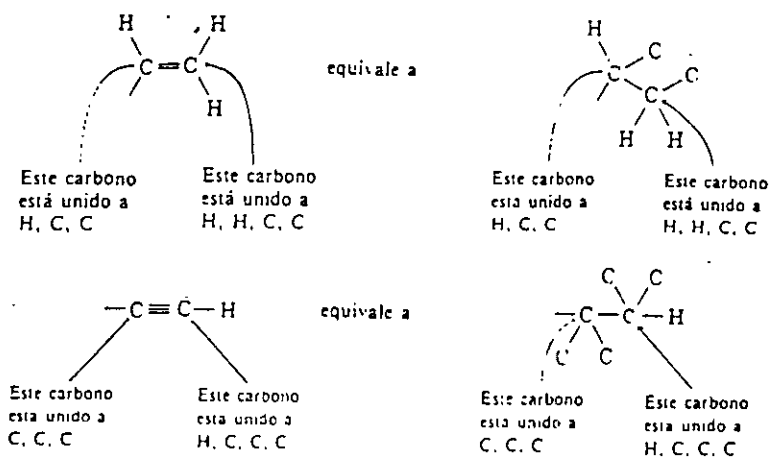


Regla de secuencia 3 Se considera que los átomos unidos con enlaces múltiples son equivalentes al mismo número de átomos unidos con enlace sencillo. Por ejemplo, un sustituyente aldehído (-CH=O), que tiene un átomo de carbono unido por un doble enlace a un oxígeno, se considera equivalente a un sustituyente con un átomo de carbono unido por enlaces sencillos a dos átomos de oxígeno:

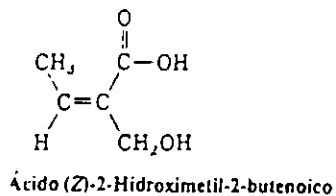
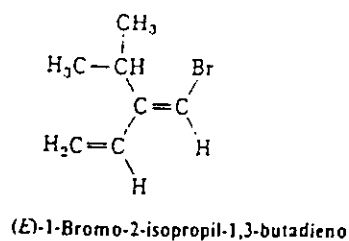
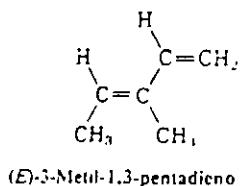


¹ Vladimír Prelog (1906-), n. Sarajevo; Dr. Ing., Instituto de Tecnología, Praga (Votocek); profesor, Universidad de Zagreb, Instituto Federal de Tecnología (ETH), Zurich (1941-1976); premio Nobe.

Para continuar con los ejemplos, los siguientes pares son equivalentes:

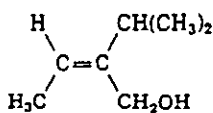


Considerando todas las reglas de secuencia, es posible asignar las configuraciones que se muestran en los siguientes ejemplos. Se recomienda al lector que resuelva tales ejemplos para que se convenza de que la asignación es correcta.



PROBLEMA RESUELTO.....

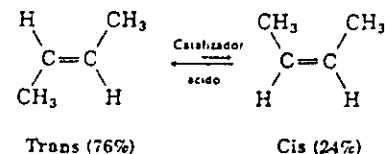
Asignar la configuración E o Z al doble enlace del siguiente compuesto:



23

6.7 Estabilidad de los Alquenos

Aunque la interconversión cis-trans de los isómeros de alquenos no ocurre de manera espontánea, puede inducirse en condiciones experimentales apropiadas, como tratamiento con un catalizador ácido fuerte. Si se interconvierte el cis-2-buteno con el trans-2-buteno y se permite que alcancen el equilibrio, se halla que no tienen la misma estabilidad. En el equilibrio, la relación de isómeros es de 76% trans y 24% cis.



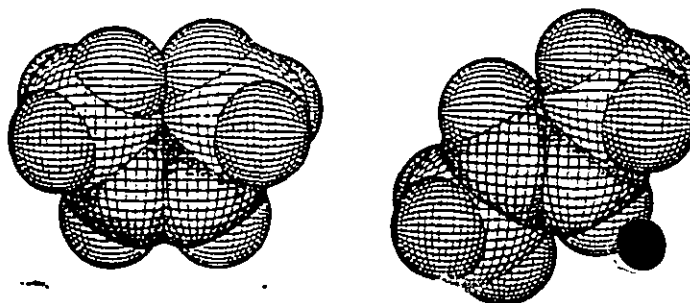
Utilizando las relaciones entre las constantes de equilibrio y las diferencias de energía libre de la Tabla 6.3 (donde por comodidad se repite la Tabla 4.3), es posible calcular que el cis-2-buteno es menos estable que el trans-2-buteno en 0.66 kcal/mol (2.6 kJ/mol) a temperatura ambiente.

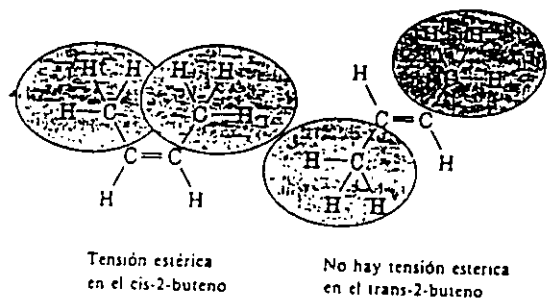
TABLA 6.3 Relación entre estabilidad y porcentajes de isómeros en el equilibrio

Isómero más estable (%)	Isómero menos estable (%)	Diferencia de energía a 25° (kcal/mol) (kJ/mol)	
50	50	0	0
75	25	0.65	2.72
90	10	1.30	5.45
95	5	1.74	7.29
99	1	2.72	11.38
99.9	0.1	4.09	17.11

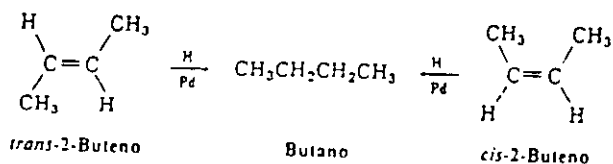
Los alquenos cis son menos estables que sus isómeros trans debido a la tensión estérica entre los dos sustituyentes voluminosos en el mismo lado del doble enlace. Este es el mismo tipo de interferencia estérica que se vio en la conformación axial del metilciclohexano (Secc. 4.12).

Si bien algunas veces es posible obtener información acerca de las estabildades relativas de los alquenos estableciendo un equilibrio cis-trans por tratamiento del alqueno con un ácido fuerte, existe un modo más sencillo de obtener aproximadamente





la misma información. Una de las reacciones más importantes que experimentan los alquenos es la *hidrogenación catalítica*. En presencia de un catalizador como paladio o platino, se agrega hidrógeno al doble enlace carbono-carbono para producir el alcano saturado correspondiente:



Consideremos ahora la hidrogenación del *cis*- y el *trans*-2-buteno, que reaccionan con hidrógeno para formar el mismo producto, butano. En la Fig. 6.8 se presentan los diagramas de energía para las dos reacciones. Dado que el *cis*-2-buteno es menos estable que el *trans*-2-buteno en 0.66 kcal/mol, en el diagrama de energía el alqueno *cis* se representa a un nivel de energía más alto. Sin embargo, después de la reacción los productos formados están al mismo nivel de energía (butano). Por tanto, puede

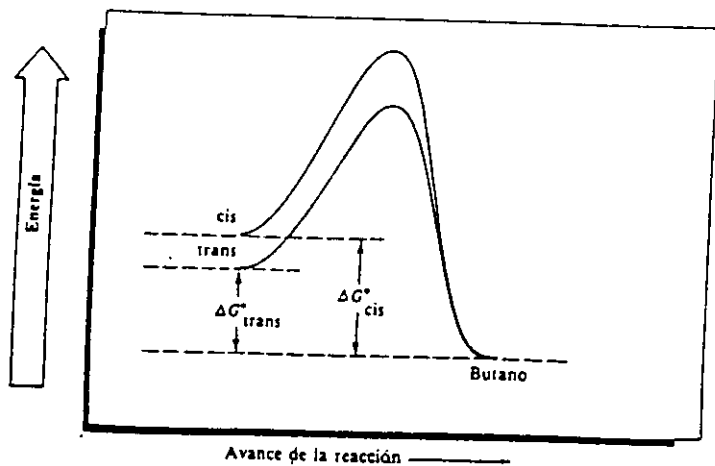
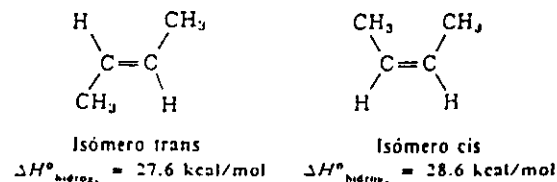


Figura 6.8 Diagramas de energía de reacción para la hidrogenación de *cis*- y *trans*-2-buteno. El isómero *cis* es de mayor energía que el isómero *trans* en aproximadamente 1 kcal/mol y, por lo tanto, libera más energía en la reacción.

concluirse que ΔG° para la reacción del isómero *cis* debe ser mayor que el correspondiente para la reacción de isómero *trans*, porque el nivel energético del alqueno *cis* era superior al principio de la reacción.

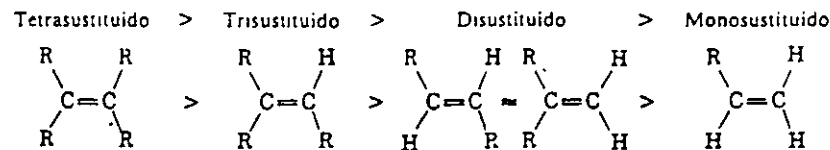
Si se miden los calores de reacción para los dos hidrogenaciones y se calcula su diferencia, es posible determinar las estabildades relativas de los isómeros *cis* y *trans* sin tener que medir una posición de equilibrio. Se ha determinado una gran cantidad de tales calores de hidrogenación ($\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$), y los resultados confirman las expectativas. Para el *cis*-2-buteno, $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 28.6$ kcal/mol (120 kJ/mol); para el isómero *trans*, $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 27.6$ kcal/mol (116 kJ/mol). (Obsérvese que estos valores de ΔH° realmente deben ser negativos, puesto que se libera calor durante la hidrogenación. Sin embargo, suele omitirse el signo negativo para facilitar las comparaciones).



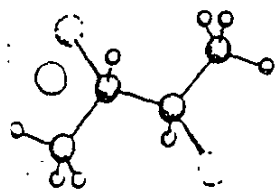
Aunque la diferencia de energía en los calores de hidrogenación para los isómeros del 2-buteno (1 kcal/mol) concuerda razonablemente bien con la diferencia de energía calculada a partir de los datos de equilibrio (0.66 kcal/mol), las dos cifras no son exactamente iguales. Existen dos razones para ello. La primera es simplemente el error experimental. Se requiere amplia experiencia y equipo especializado para determinar con exactitud los calores de hidrogenación, y se busca una diferencia pequeña entre dos números grandes. La segunda razón es que los calores de reacción y las constantes de equilibrio no miden exactamente la misma cantidad. Los calores de reacción miden cambios de entalpía, ΔH° , mientras que las constantes de equilibrio miden cambios totales de energía libre, ΔG° ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$). Por tanto, se espera una ligera diferencia cuando se comparan los dos valores.

Si bien los calores de hidrogenación no son tan exactos como sería de desear, es posible obtener información útil e interesante a partir de ellos. En la Tabla 6.4 se presentan algunos datos representativos, y en la Fig. 6.9 se grafican los resultados.

Los datos de la Tabla 6.4 y de la Fig. 6.9 muestran que los alquenos son más estables a medida que se incrementa la sustitución. Por ejemplo, el etileno tiene $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 32.8$ kcal/mol (137 kJ/mol), pero cuando tiene un sustituyente alquilo unido a un carbono del doble enlace, como en el 1-buteno ($\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 32.8$ kcal/mol), el alqueno es aproximadamente 2.5 kcal/mol más estable. Un incremento ulterior en el grado de sustitución eleva aún más la estabilidad. Como regla general, los alquenos siguen el orden de estabilidad que se presenta enseguida:

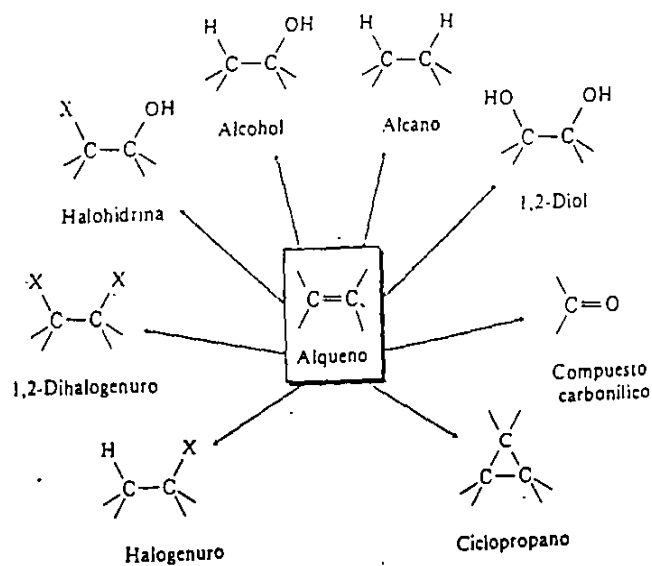


Se han propuesto dos explicaciones para el orden de estabilidad observado. La mayoría de los químicos consideran que dicho orden se debe principalmente a hiperconjugación (Fig. 6.10), un efecto estabilizador que resulta de la superposición entre el



Alquenos: Reacciones y Síntesis

En el capítulo anterior se vio que la adición de electrofilos es una de las reacciones más importantes de los alquenos. Si bien hasta este momento sólo se ha estudiado la adición de HX, también se unen a los alquenos muchos otros reactivos de carácter electrofilo. En el presente capítulo se verá la forma en que se producen los alquenos, se consideraran muchos otros ejemplos de reacciones de adición a alquenos, y se analizará la amplia variedad de tipos de compuestos que pueden obtenerse a partir de los alquenos.



25

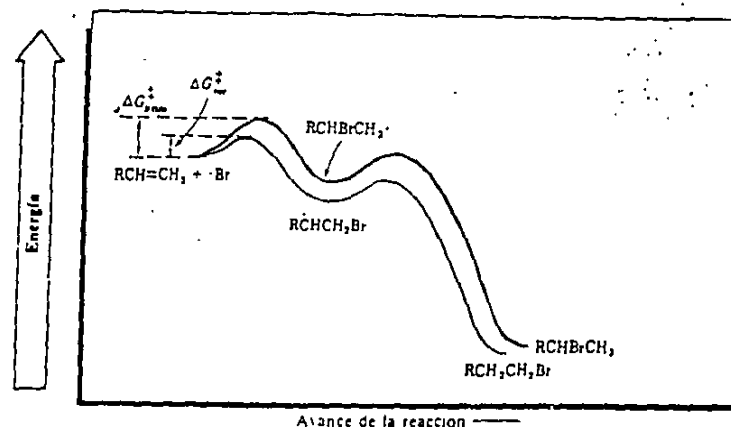
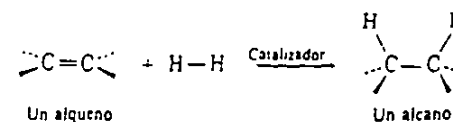


Figura 7.11 Diagrama de energía de reacción para la adición de radical bromo a un alqueno. El radical secundario, más estable, se forma con mayor rapidez que el radical primario, menos estable.

7.7 Hidrogenación de Alquenos

Los alquenos reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado para formar como productos de adición los alcanos saturados correspondientes. El resultado de esta reacción se describe diciendo que el doble enlace se ha **hidrogenado** o *reducido*. Aunque ya se presentó brevemente (Secc. 6.7) la hidrogenación catalítica como método para determinar la estabilidad de los alquenos, la reacción también tiene un valor práctico.



Platino y paladio son los dos catalizadores utilizados para la mayoría de las hidrogenaciones de alquenos. El paladio suele emplearse finamente dividido y con un material inerte, como carbón, a manera de soporte para maximizar el área superficial (Pd/C). El platino se emplea generalmente como PtO_2 , un reactivo llamado **catalizador de Adams** en honor de su descubridor, Roger Adams.²

La hidrogenación catalítica, a diferencia de la mayoría de las reacciones orgánicas es un proceso *heterogéneo* y no uno *homogéneo*. Es decir, la reacción de hidrogenación ocurre en la superficie de las partículas de un catalizador sólido, no en solución. Por este motivo, la hidrogenación catalítica ha resultado difícil de estudiar mecanísticamente. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la hidrogenación suele ocu-

² Roger Adams (1889-1971); n. Boston; Ph.D. Harvard (Torrey) (1912); profesor, University of Illinois (1916-1971).

TABLA 6.4 Calores de hidrogenación de algunos alquenos

Grado de sustitución	Alqueno	$\Delta H^\circ_{\text{hidrog.}}$	
		(kcal/mol)	(kJ/mol)
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	32.8	137
Monosustituido (un grupo alquilo adyacente al doble enlace)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	30.1	126
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30.3	127
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	30.3	127
	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$	30.3	127
Disustituido (dos grupos alquilo)	Cis $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	28.6	120
	Trans $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	27.6	115
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28.4	119
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	28.5	119
Trisustituido (tres grupos alquilo)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	26.9	113
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26.6	111

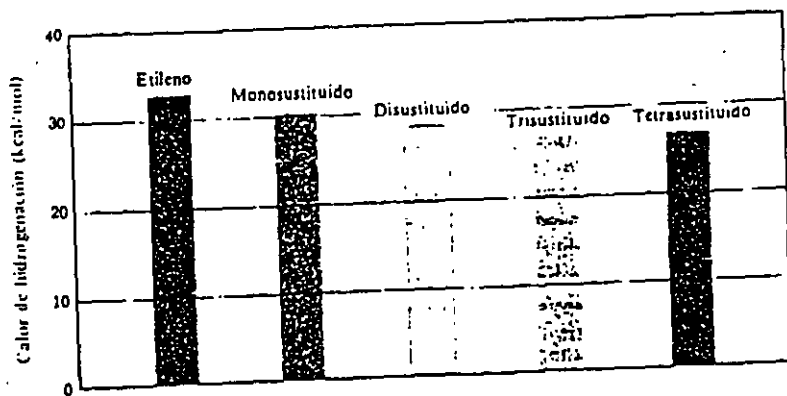


Figura 6.9 Gráfica de calor de hidrogenación contra grado de sustitución para los alquenos. La estabilidad de los alquenos aumenta con el grado de sustitución.

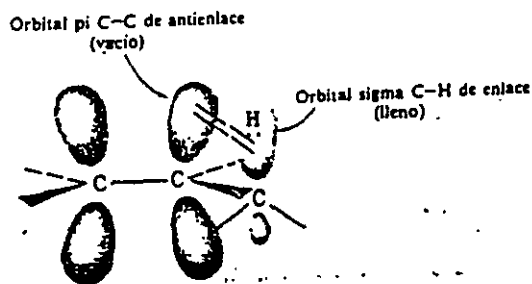
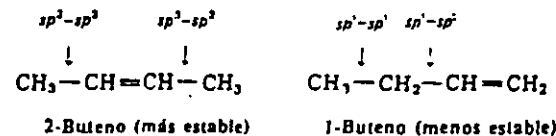


Figura 6.10 Hiperconjugación: un efecto estabilizador debido a superposición entre un orbital pi de antienlace vacío y el orbital de un

CAPÍTULO 6 Alquenos: Estructura y reactividad

orbital de antienlace pi carbono-carbono desocupado y un orbital sigma carbono-hidrógeno lleno en un sustituyente vecino. A mayor cantidad de sustituyentes, más oportunidades existen para la hiperconjugación y más estable es el alqueno.

Además del efecto de hiperconjugación, también puede utilizarse un argumento sencillo de energía de enlace para explicar el orden de estabilidad observado en los alquenos. Un enlace entre un carbono sp^2 y un carbono sp^3 es algo más fuerte que un enlace entre dos carbonos sp^3 . Así, al comparar 1-buteno y 2-buteno, el isómero monosustituido tiene un enlace sp^2-sp^3 y otro sp^3-sp^3 , mientras que el isómero disustituido tiene dos enlaces sp^3-sp^3 . Los alquenos altamente sustituidos siempre tienen mayor proporción de enlaces sp^2-sp^2 sobre enlaces sp^3-sp^3 que los alquenos menos sustituidos, y por tanto son más estables.



PROBLEMA.....

- 6.12 ¿Cuál alqueno de cada uno de los siguientes pares es más estable?
 (a) 1-Buteno o 2-metilpropeno (b) (Z)-2-Hexeno o (E)-2-hexeno
 (c) 1-Metilciclohexeno o 3-metilciclohexeno

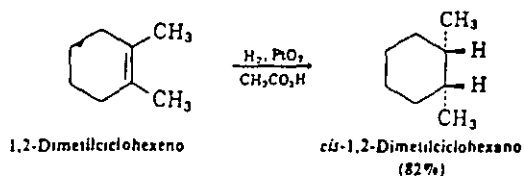
PROBLEMA.....

- 6.13 En los cicloalquenos de anillo pequeño, los dobles enlaces deben tener configuración cis, debido a que un doble enlace trans estable es imposible en un anillo de cinco o seis carbonos. Sin embargo, cierto tamaño de anillo puede llegar a ser lo suficientemente grande para dar cabida a un doble enlace trans. Se han determinado los siguientes calores de hidrogenación:

	$\Delta H^\circ_{\text{hidrog.}}$	
	(kcal/mol)	(kJ/mol)
cis-Cicloocteno	23.0	96.2
trans-Cicloocteno	32.2	134.7
cis-Ciclodeceno	23.6	98.7
trans-Ciclodeceno	26.5	110.9
cis-Ciclododeceno	20.7	86.6
trans-Ciclododeceno	24.0	100.4

¿Cómo pueden explicarse estos datos? Construya modelos moleculares de los cicloalquenos trans y observe sus conformaciones.

rrir con estereoquímica *sin*; ambos hidrógenos se unen al doble enlace desde la misma cara.



El primer paso de la reacción es la adsorción del hidrógeno en la superficie del catalizador. Después se forma un complejo entre el catalizador y el alqueno mediante la superposición de orbitales vacantes del metal con el orbital pi lleno del alqueno. En los pasos finales, el hidrógeno se inserta en el doble enlace y el producto saturado se separa del catalizador (Fig. 7.12). Con base en este esquema queda claro por qué la estereoquímica de la hidrogenación es *sin*: Debe serlo puesto que ambos hidrógenos se unen al doble enlace a partir de la superficie del mismo catalizador.

Otra característica estereoquímica de la hidrogenación catalítica es que la reacción es sensible al ambiente estérico que rodea al doble enlace. Como resultado, a menudo el catalizador sólo ataca una cara del alqueno, lo que da por resultado un solo producto. En el α -pineno, por ejemplo, uno de los grupos metilo unidos al anillo de cuatro carbonos se proyecta sobre la cara superior del doble enlace y la bloquea contra el ataque del catalizador de la hidrogenación. De este modo, la reducción ocurre exclusivamente desde la cara inferior, y se produce el producto que se muestra.

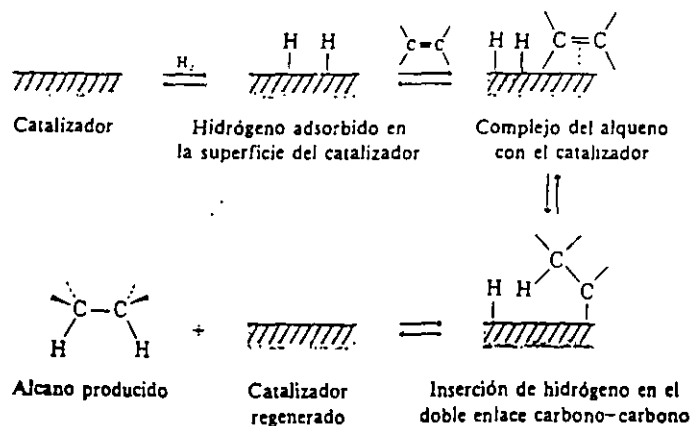
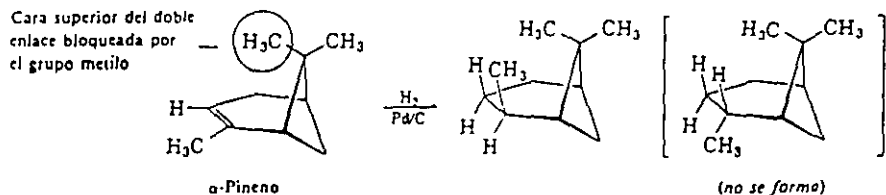
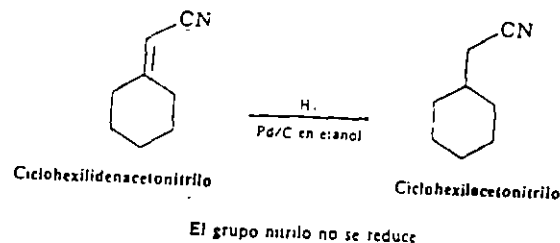
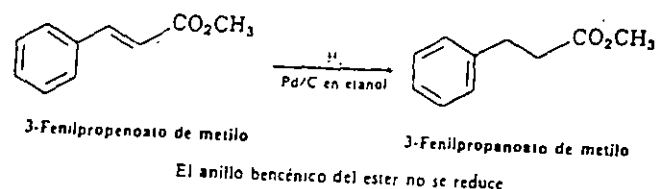
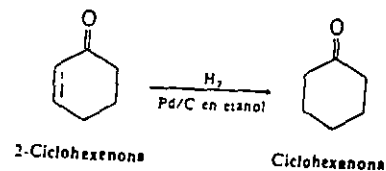


Figura 7.12 Mecanismo de la hidrogenación de alquenos. La reacción ocurre con estereoquímica *sin* en la superficie de las partículas del catalizador.

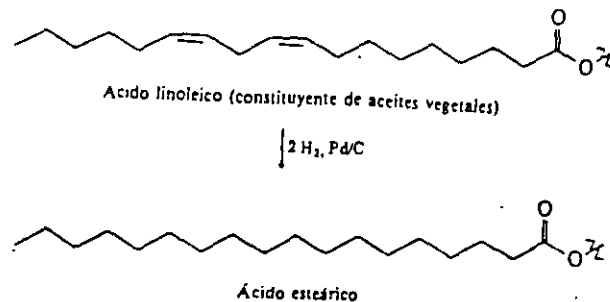
7.7 Hidrogenación de Alquenos

Los alquenos son mucho más reactivos hacia la hidrogenación catalítica que la mayoría de los demás grupos funcionales, y por tanto esta reacción es muy selectiva. Otros grupos funcionales como cetonas, ésteres y nitrilos permanecen sin cambio en las condiciones de hidrogenación normales para los alquenos. Sin embargo, la reacción ocurre también con tales grupos, aunque en condiciones más vigorosas.



Obsérvese que en la hidrogenación del 3-fenilpropenoato de metilo, el anillo de benceno no es afectado por el hidrógeno sobre paladio a pesar de que contiene tres dobles enlaces. Este es otro ejemplo de la notablemente baja reactividad de los anillos aromáticos.

Además de su gran utilidad en el laboratorio, la hidrogenación catalítica es de gran valor comercial en la industria de los alimentos. Los aceites vegetales insaturados, que suelen contener numerosos dobles enlaces, se hidrogenan catalíticamente a gran escala a fin de obtener las grasas saturadas que se utilizan en la producción de margarina y grasas sólidas para cocinar.

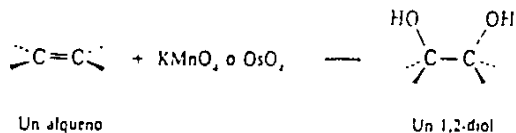


PROBLEMA.....

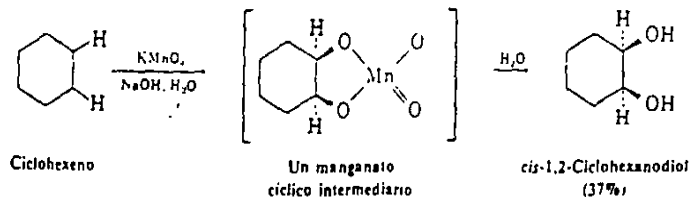
- 7.14 ¿Qué producto se obtendría de la hidrogenación catalítica de los siguientes alquenos?
 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (b) 3,3-Dimetilciclopenteno

7.8 Hidroxilación de Alquenos

La hidroxilación de un alqueno (la adición de un grupo -OH a cada uno de los dos carbonos del doble enlace) puede efectuarse con reactivos tales como permanganato de potasio (KMnO_4) y tetróxido de osmio (OsO_4). Dado que se agrega oxígeno al alqueno durante la reacción, se dice que ésta es una *oxidación*. Ambas reacciones de hidroxilación ocurren con estereoquímica *sin* en vez de *anti*, y producen 1,2-dialcoholes, o dióles (también llamados glicoles)



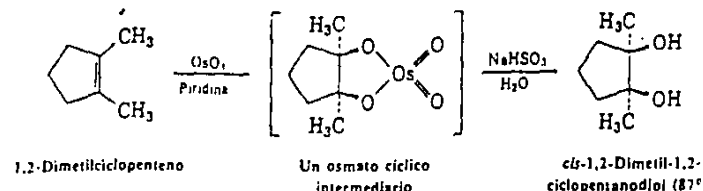
El permanganato de potasio es un oxidante económico común que reacciona con alquenos en condiciones cuidadosamente controladas en medio alcalino para producir 1,2-dióles. A diferencia de muchas otras reacciones de adición que se han estudiado aquí, la hidroxilación no implica un carbocatión intermediario, sino que procede a través de una especie constituida por un *manganato* cíclico intermediario, que se forma en un solo paso por adición del ion permanganato al alqueno. Este manganato cíclico se hidroliza entonces para formar el diol. Por ejemplo, la oxidación del ciclohexeno, realizada por primera vez en 1879 por Vladimir Markovnikov, produce *cis*-1,2-ciclohexanodiol con rendimiento un tanto bajo. Este resultado es típico: Siempre se observa la hidroxilación *sin*, pero algunas veces los rendimientos son bajos debido a reacciones colaterales.



Para preparaciones a pequeña escala en el laboratorio, se prefiere el tetróxido de osmio en vez del permanganato de potasio. Aunque el primero es costoso y tóxico, reacciona con los alquenos para producir altos rendimientos de *cis*-1,2-dióles. Como en el caso de la hidroxilación con permanganato, la reacción con OsO_4 se realiza a través de un intermediario cíclico, que posteriormente se rompe para formar un diol *cis*. Sin embargo, un *osmato* cíclico es menos reactivo que un manganato cíclico,

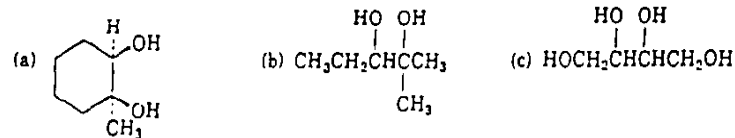
7.9 Ruptura Oxidativa de Alquenos

y debe romperse en una etapa por separado. A menudo se utiliza bisulfito de NaHSO_3 para efectuar esta ruptura:



PROBLEMA.....

- 7.15 ¿Cómo podrían prepararse los siguientes compuestos? Indique el alqueno de partida y los reactivos que se emplearían.



PROBLEMA.....

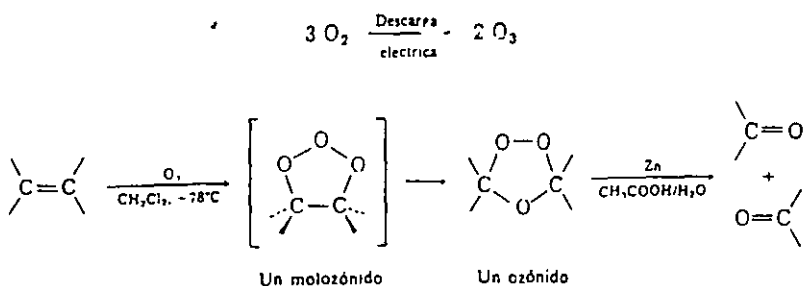
- 7.16 Explique el hecho de que la hidroxilación del *cis*-2-buteno con OsO_4 genera un producto diferente que la hidroxilación del *trans*-2-buteno. Trace primero la estructura e indique la estereoquímica de cada producto, y después construya modelos moleculares. (En el Cap. 9 se explorará con mayor detalle la estereoquímica de los productos)

7.9 Ruptura Oxidativa de Alquenos

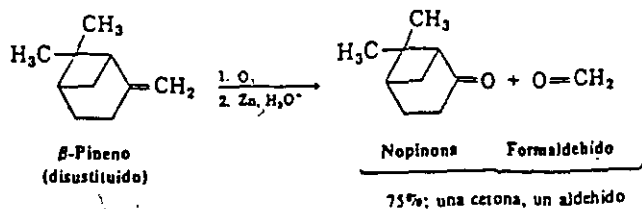
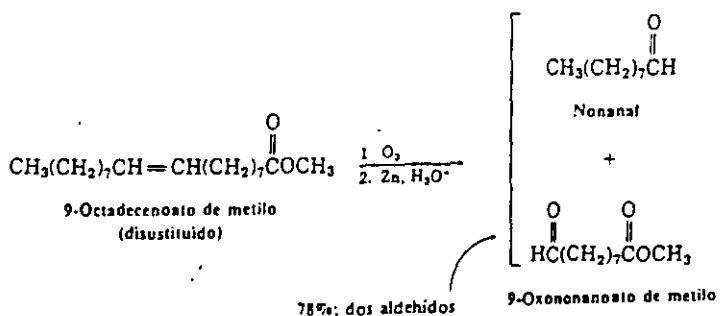
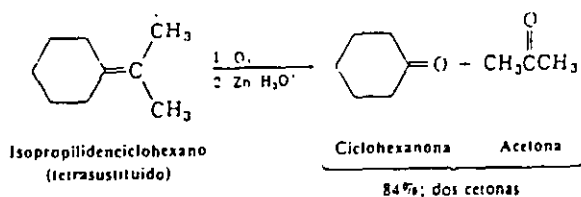
En todas las reacciones de adición de alquenos que se han considerado hasta aquí, el esqueleto de carbono del material de partida ha permanecido intacto. El doble enlace carbono-carbono se ha transformado en nuevos grupos funcionales (halogenuro, alcohol, 1,2-diol) por la adición de diferentes reactivos, pero no se han roto o transpuesto enlaces del esqueleto de carbono. Sin embargo, existen reactivos fuertemente oxidantes que *rompen* los dobles enlaces carbono-carbono para producir dos fragmentos.

El ozono (O_3) es el reactivo más útil para la ruptura de dobles enlaces. Este compuesto, que se elabora convenientemente en el laboratorio haciendo pasar un chorro de oxígeno a través de una descarga eléctrica de alto voltaje, se une rápidamente a los alquenos a bajas temperaturas para formar intermediarios cíclicos llamados molozónidos. Una vez formados, los molozónidos se transponen con rapidez para formar ozónidos. (No se estudiará con detalle el mecanismo de esta transposición poco usual.)

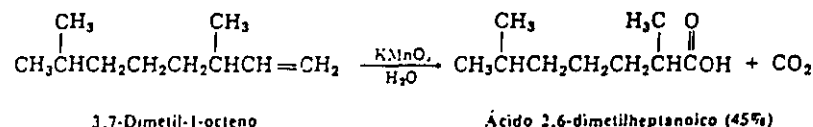
Implica la separación del molozónido en dos fragmentos, los cuales se recombinan luego en distinta forma.)



Los ozónidos de bajo peso molecular son explosivos, y por tanto nunca se aíslan, sino que suelen tratarse con un agente reductor, como cinc metálico en ácido acético, para transformarlos en compuestos carbonílicos. El resultado neto de la secuencia ozonólisis-reducción con cinc es que se rompe el doble enlace carbono-carbono, y queda un oxígeno doblemente unido a cada uno de los carbonos del doble enlace original. Si se ozoniza un alqueno con doble enlace tetrasustituido, los fragmentos que resultan son dos cetonas; si el enlace es trisustituido, se forma una cetona y un aldehído, y así sucesivamente.



Otros agentes oxidantes además del ozono también causan ruptura del doble enlace. Por ejemplo, el permanganato de potasio en solución neutra o ácida provoca la ruptura del alqueno, formando productos carbonílicos con rendimiento bajo o moderado. Si en el doble enlace están presentes hidrógenos, se producen ácidos carboxílicos; si hay dos hidrógenos presentes en un mismo carbono, se forma CO₂. Si bien no entraremos en los detalles mecanísticos, la reacción implica la formación y descomposición de un manganato cíclico del mismo tipo del formado en la hidroxilación de alquenos (Secc. 7.8).



PROBLEMA.....

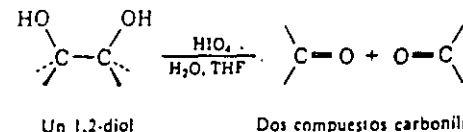
- 7.17 ¿Qué productos se esperarían de la reacción de 1-metilciclohexeno con los siguientes reactivos?
 (a) KMnO₄ en medio ácido acuoso (b) O₃, seguido de Zn, CH₃COOH

PROBLEMA.....

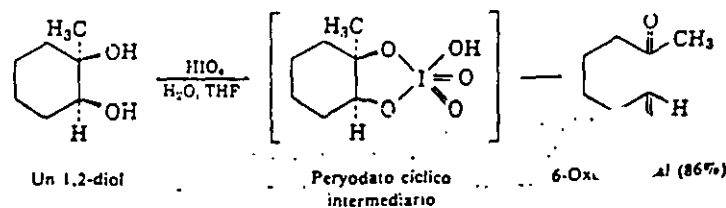
- 7.18 Proponga estructuras para los alquenos que forman los siguientes productos por reacción con ozono, seguida de tratamiento con Zn.
 (a) (CH₃)₂C=O + H₂C=O (b) 2 equiv CH₃CH₂CH=O

7.10 Ruptura Oxidativa de 1,2-Dioles

Los 1,2-dioles pueden romperse oxidativamente por reacción con ácido periódico (HIO₄) para producir compuestos carbonílicos, en un proceso similar a la ruptura de alquenos con permanganato de potasio, considerada en la sección anterior. A menudo, una alternativa excelente a la ruptura directa de alquenos con ozono o con KMnO₄ es la secuencia de (1) hidroxilación del alqueno con OsO₄ seguida de (2) ruptura del diol con HIO₄.



Si los dos hidroxilos están en una cadena abierta, se obtienen dos compuestos carbonílicos, y si están en un anillo se forma un solo compuesto dicarbonílico. Como se indica en los siguientes ejemplos, se cree que la reacción de ruptura ocurre a través de un periódato cíclico intermediario.



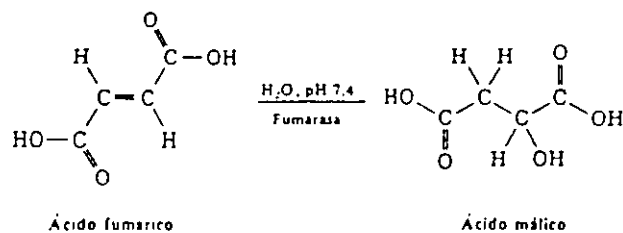
69

Adición a Alquenos

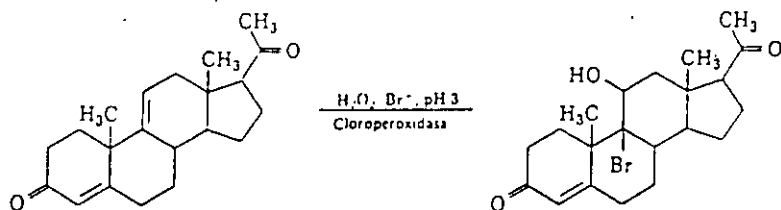
La química de los seres vivos es un campo de estudio fascinante; el organismo unicelular más simple es capaz de efectuar síntesis orgánicas mucho más complejas que las realizables por el químico más hábil en su laboratorio. Sin embargo, a medida que se aprende más, queda claro que los mismos principios válidos para la química de laboratorio también se aplican a la bioquímica.

Los procesos de la química orgánica biológica se verifican en el medio acuoso interno de las células en vez de hacerlo en solventes orgánicos, y en ellos participan catalizadores complejos llamados *enzimas*. No obstante, los tipos de reacciones son notablemente similares. Así, existen muchos casos de reacciones biológicas de adición

a alquenos. Por ejemplo, la enzima fumarasa cataliza la adición de agua al ácido fumárico, de la misma manera en que el ácido sulfúrico cataliza la adición de agua a etileno a escala industrial:



Las enzimas pueden incluso catalizar la formación de bromohidrina a partir de alquenos. Por ejemplo, la enzima cloroperoxidasa cataliza la adición de HO-Br a dobles enlaces:

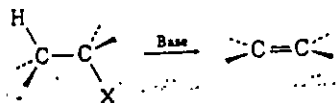


Las reacciones catalizadas por enzimas suelen ser mucho más selectivas que sus contrapartes de laboratorio. La fumarasa, por ejemplo, es del todo inerte al ácido maleico, el isómero *cis* del ácido fumárico. Sin embargo, los procesos fundamentales de la química orgánica son los mismos en las células vivas y en el laboratorio.

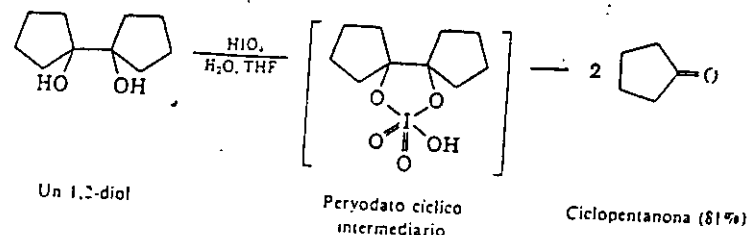
7.14 Resumen de Reacciones

Nota: No se considera la estereoquímica, a menos de que se indique específicamente lo contrario con una cuña, un segmento de recta y un trazo discontinuo.

1. Síntesis de alquenos
 - a. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (Secc. 7.1)

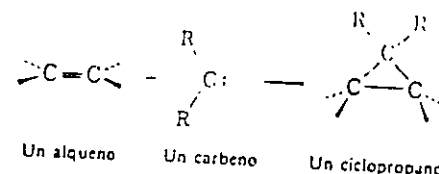


CAPÍTULO 7 Alquenos: Reacciones y Síntesis



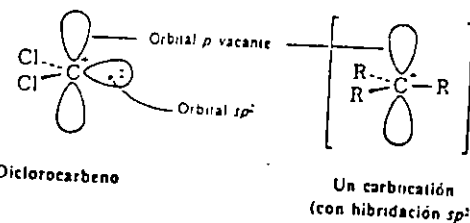
7.11 Adición de Carbenos a Alquenos: Síntesis de Ciclopropanos

La última reacción de adición a alquenos que se considerará es la adición de un carbeno a un alqueno para producir un ciclopropano. Un carbeno, $\text{R}_2\text{C}:$, es una molécula neutra que contiene un carbono divalente con sólo seis electrones en su capa de valencia. Por ello es altamente reactivo, y puede generarse solo como un intermediario de reacción, no como una sustancia aislable. Debido a que solo contienen seis electrones de valencia, los carbenos son deficientes en electrones y se comportan como electrófilos, por lo que reaccionan con dobles enlaces carbono-carbono, nucleófilos, en un solo paso sin intermediarios.



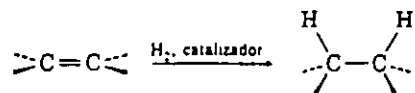
Uno de los mejores métodos para generar un carbeno sustituido es el tratamiento de cloroformo, CHCl_3 , con una base fuerte como hidróxido de potasio. La pérdida de un protón del CHCl_3 , genera el anión triclorometanuro, C^-Cl_3 , el cual libera un ion cloruro para convertirse en diclorocarbeno, $:\text{CCl}_2$ (Fig. 7.13).

El átomo de carbono del diclorocarbeno tiene hibridación sp^2 , con un orbital p vacante que se extiende por arriba y abajo del plano de los tres átomos, y con un par de electrones no compartidos que ocupan el tercer lóbulo sp^2 . Obsérvese que esta descripción electrónica del diclorocarbeno es semejante a la de los carbocationes (Secc. 6.11), con respecto tanto a la hibridación del carbono como a la presencia de un orbital p vacante.



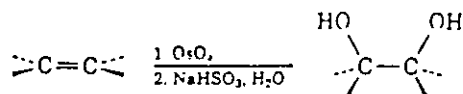
Si se genera diclorocarbeno en presencia de un alqueno, ocurre la adición del carbeno, electrófilo, al doble enlace, y se forma un diclorociclopropano. Como lo demuestra la reacción de diclorocarbeno con *cis*-2-penteno, la adición es estereoespecífica,

g. Hidrogenación de alquenos (Secc. 7.7)



Se observa adición sin.

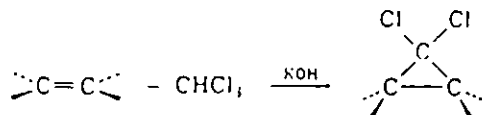
h. Hidroxilación de alquenos (Secc. 7.8)



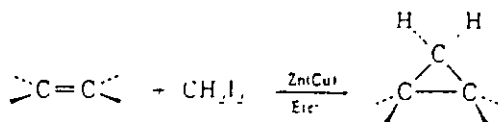
Se observa adición sin

i. Adición de carbenos a alquenos para formar ciclopropanos (Secc. 7.11)

(1) Adición de diclorocarbano

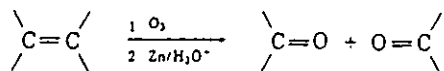


(2) Reacción de Simmons-Smith

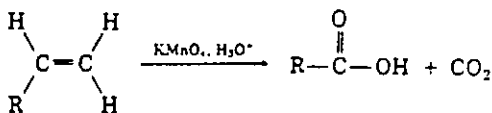
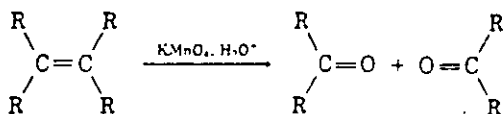


3. Ruptura oxidativa de alquenos (Secc. 7.9)

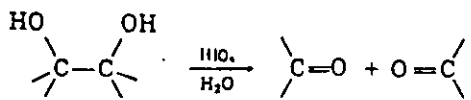
a. Tratamiento con ozono, seguido de cinc en ácido acético



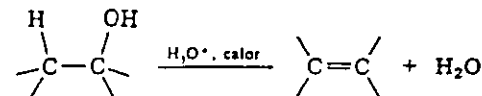
b. Reacción con KMnO_4 en solución ácida



4. Ruptura oxidativa de 1,2-dioles (Secc. 7.10)

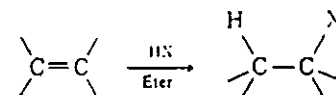


b. Deshidratación de alcoholes (Secc. 7.1)



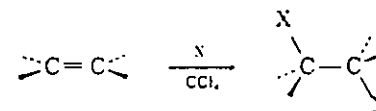
2. Reacciones de adición a los alquenos

a. Adición de HX , donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o I (Seccs. 6.9 y 6.10)



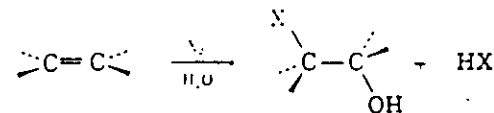
Se observa regioquímica Markovnikov: El H se une al carbono menos sustituido y el X lo hace al carbono más sustituido.

b. Adición de halógenos, donde $\text{X}_2 = \text{Cl}_2$ o Br_2 (Secc. 7.2)



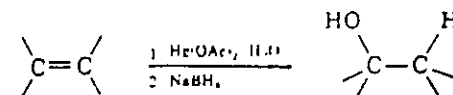
Se observa la adición anti.

c. Formación de halohidrinas (Secc. 7.3)



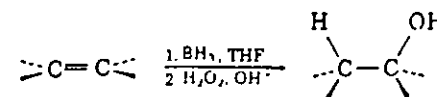
Se observan regioquímica Markovnikov y estereoquímica anti.

d. Adición de agua por oximercuración (Secc. 7.4)



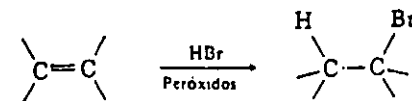
Se observa regioquímica Markovnikov; el grupo OH se une al carbono más sustituido.

e. Adición de agua por hidroboração-oxidación (Secc. 7.5)

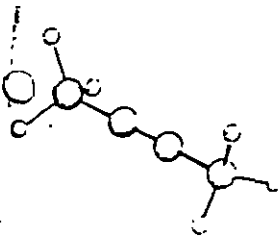


Se observa adición anti-Markovnikov sin.

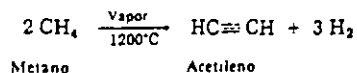
f. Adición por radicales de HBr a alquenos (Secc. 7.6)



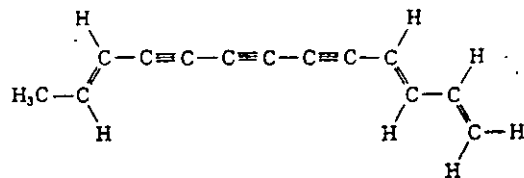
Alquinos



Los alquinos, también llamados acetileno, son hidrocarburos que contienen un triple enlace carbono-carbono. El propio acetileno, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, que es el alquino más simple, alguna vez fue usado ampliamente en la industria como materia prima para la elaboración de acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y otros productos químicos que se fabrican en grandes cantidades, pero ahora son más comunes otros procesos más eficientes en los que se usa etileno como materia prima. Sin embargo, el acetileno se emplea todavía en la producción de polímeros acrílicos, y se elabora industrialmente por descomposición a alta temperatura (*pirólisis*) de metano. Este método no es de utilidad general en el laboratorio.



Se ha aislado una gran cantidad de compuestos acetilénicos naturales en el reino vegetal. Por ejemplo, el *trieno* siguiente se aisló del cártamo, *Carthamus tinctorius* L., y evidentemente forma parte de las defensas químicas de la planta contra la infestación por nemátodos:



Un trieno del cártamo

1 Estructura Electrónica de los Alquinos

Un triple enlace carbono-carbono resulta de la superposición de dos átomos de carbono con hibridación sp (Secc. 1.11). Recuérdese que los dos orbitales híbridos sp del carbono adoptan un ángulo de 180° entre sí, a lo largo de un eje perpendicular a los ejes de los dos orbitales no híbridos $2p_x$ y $2p_z$. Cuando dos carbonos con hibridación sp se aproximan uno a otro para enlazarse, la configuración geométrica es adecuada para que se forme un enlace sigma $sp-sp$ y dos enlaces pi $p-p$; es decir, un triple enlace (Fig. 8.1).

Los dos orbitales sp restantes forman enlaces con otros átomos a un ángulo de 180° con el enlace carbono-carbono. De este modo el acetileno, C_2H_2 , es una molécula lineal con ángulos de enlace $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ de 180° (Fig. 8.2).

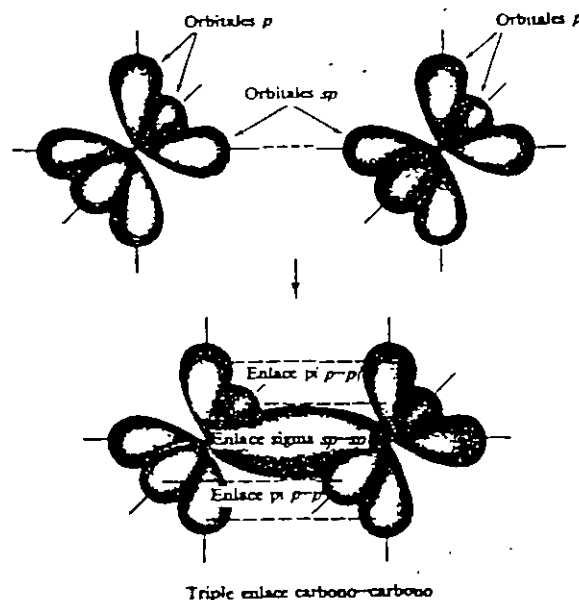


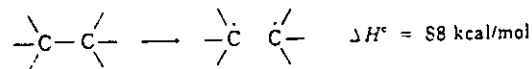
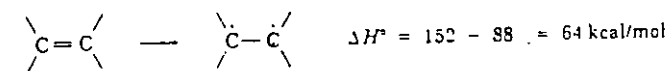
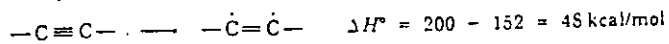
Figura 8.1 Formación de un triple enlace carbono-carbono por superposición de dos carbonos con hibridación sp .



Figura 8.2 Estructura del acetileno, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. El ángulo del enlace $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ es de 180° .

8.2 Nomenclatura de Alquinos

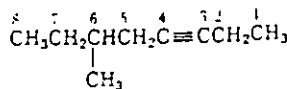
La longitud del triple enlace carbono-carbono del acetileno es de 1.20 Å, y su energía es de unas 200 kcal/mol (837 kJ/mol), de modo que éste es el enlace carbono-carbono más corto y más fuerte. Con fines puramente contables, es posible asignar energías de enlace a cada una de las tres "partes" del triple enlace. Por esto se sabe que el enlace *simple* carbono-carbono del etano tiene energía de 88 kcal/mol (368 kJ/mol) y el *doble* enlace C=C del etileno tiene energía de 152 kcal/mol (636 kJ/mol), es posible "disecar" el triple enlace carbono-carbono global:



Si bien los dos enlaces pi de un alquino son realmente equivalentes, el cálculo aproximado anterior indica que se necesitan unas 48 kcal/mol (200 kJ/mol) para romper el primero de ellos. Dado que este valor es 64 - 48 = 16 kcal/mol menor que el requerido para romper un enlace pi de un *alqueno*, es posible predecir que los alquinos deben ser muy reactivos.

8.2 Nomenclatura de Alquinos

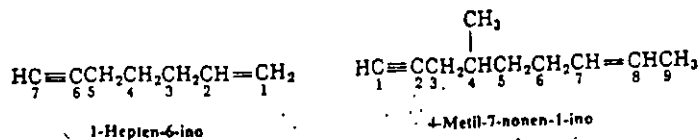
Los alquinos siguen las reglas generales de nomenclatura de los hidrocarburos que ya se estudiaron. El sufijo *-ano* se sustituye por *-ino* en el nombre del hidrocarburo base para denotar que se trata de un alquino, y la posición del triple enlace se indica por su número en la cadena. La numeración empieza siempre en el extremo de la cadena más cercano al triple enlace, de modo que este recibe el número más bajo posible.



6-Metil-3-octino

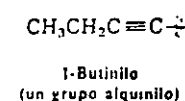
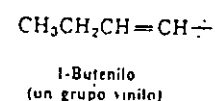
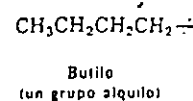
Se comienza a numerar por el extremo más cercano al triple enlace.

Los compuestos con más de un triple enlace se denominan *diinos*, *triinos*, etcétera; los compuestos que contienen tanto dobles como triples enlaces se denominan *eninos* (no *inenos*). La numeración de una cadena de enino siempre parte del extremo más cercano al primer enlace múltiple, ya sea doble o triple. Sin embargo, cuando es posible elegir, los dobles enlaces reciben números más bajos que los triples enlaces. Por ejemplo:



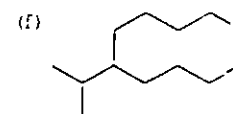
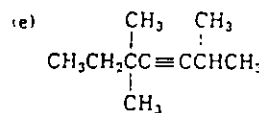
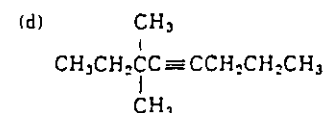
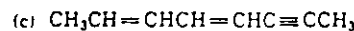
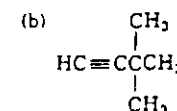
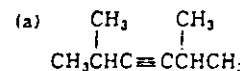
CAPÍTULO 8. Alquinos

Como en el caso de los sustituyentes derivados de alcanos y alquenos, también son posibles los grupos *alquinilo*:



PROBLEMA.....

8.1 Asigne nombres IUPAC a los siguientes compuestos:



PROBLEMA.....

8.2 Existen siete alquinos isoméricos con la fórmula C_6H_{10} . Trácelos y nombrellos conforme a las reglas de la IUPAC

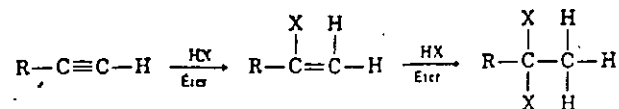
8.3 Formación de Alquinos: Reacciones de Eliminación de Dihalogenuros

Los alquinos pueden producirse por eliminación de HX a partir de halogenuros de alquilo de manera muy parecida a como se hace con los alquenos (Secc. 7.1). Sin embargo, dado que un alquino está doblemente insaturado, es necesario eliminar *dos* moléculas de HX. El tratamiento de un 1,2-dihalogenuro (un dihalogeno vecinal) con un exceso de base fuerte, como KOH o NaOH, da por resultado una doble eliminación de HX y la formación de un alquino. Como en el caso de la eliminación de HX para formar un alqueno, el análisis del mecanismo se pospone hasta el Cap. 11.

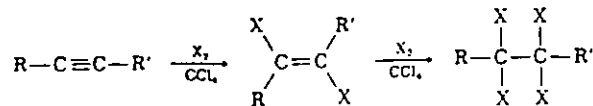
Los dihalogenuros vecinales requeridos se obtienen fácilmente por adición de bromo o cloro a los alquenos. De este modo, la secuencia global de adición-deshidrohalogenación constituye un excelente método para convertir un alqueno en un alquino en un

2. Reacciones de los alquinos

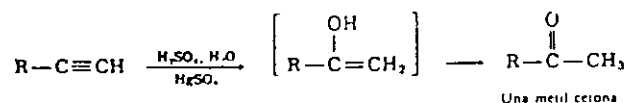
a. Adición de HX, donde X = Br o Cl (Secc. 8.4)



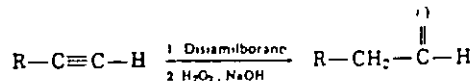
b. Adición de X₂, donde X = Br o Cl (Secc. 8.4)



c. Hidratación catalizada por sulfato mercurico (Secc. 8.5)

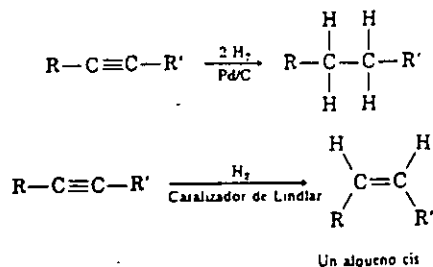


d. Hidroboración-oxidación (Secc. 8.6)

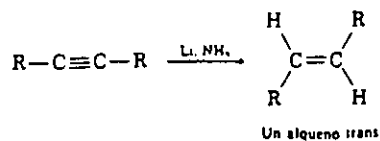


e. Reducción (Secc. 8.7)

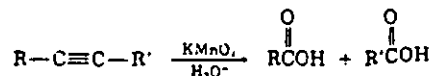
(1) Hidrogenación catalítica



(2) Por litio en amoniaco



h. Ruptura oxidativa (Secc. 8.10)



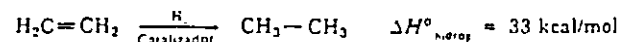
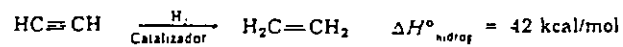
CAPÍTULO 8 Alquinos

ROBLEMA.....

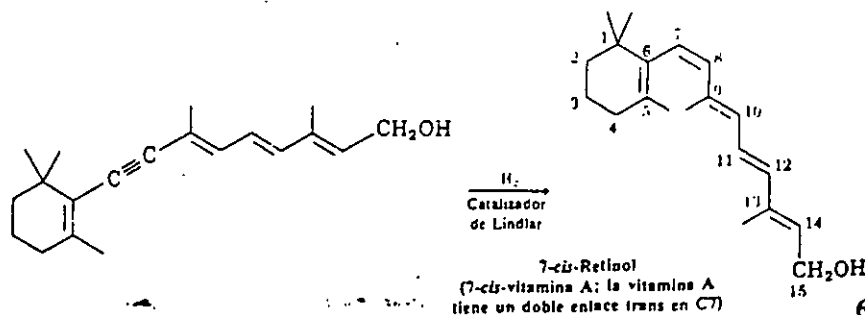
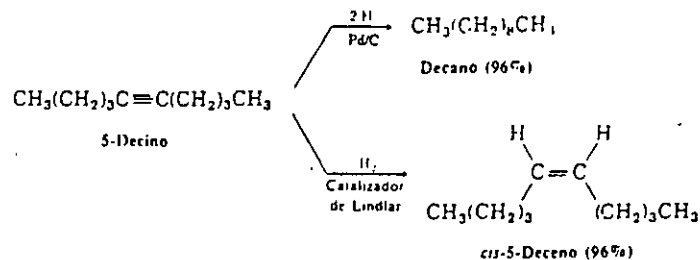
9.8 ¿Qué producto orgánico además del aldehído se obtiene cuando se emplea disiamilborano para la hidroboración de un alquino terminal?

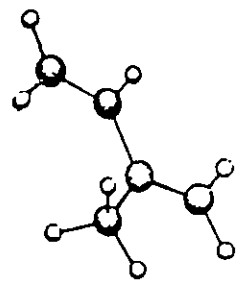
3.7 Reducción de Alquinos

Los alquinos se convierten en alcanos con facilidad por adición de hidrógeno sobre un catalizador metálico. Los datos de calores de hidrogenación indican que el primer paso de la reacción tiene mayor ΔH° que el segundo, y por tanto puede esperarse que los alquinos se reduzcan más fácilmente que los alquenos. En realidad esto es lo que sucede.



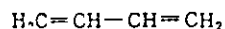
Puesto que los alquinos se reducen un poco más rápido que los alquenos, es posible detener la hidrogenación de un triple enlace en la etapa del alqueno si se emplea un catalizador adecuado. El más utilizado para este propósito es el catalizador de Lindlar, consistente en paladio metálico finamente dividido que se ha precipitado en un soporte de carbonato de sodio y desactivado después por tratamiento con acetato de plomo y quinolina, una amina aromática. Dado que la hidrogenación ocurre con estereoquímica *syn* en la superficie del catalizador (Secc. 7.7), los alquinos se transforman en los alquenos *cis* por reacción con un equivalente de hidrógeno. Esta reacción ha sido explorada ampliamente por la compañía farmacéutica Hoffmann-LaRoche, donde se usa para la síntesis comercial de vitamina A.



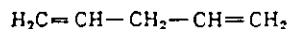


Dienos Conjugados y Espectroscopía de Ultravioleta

Los enlaces dobles que se alternan con enlaces sencillos se denominan **enlaces conjugados**. Así, el 1,3-butadieno es un dieno conjugado, mientras que el 1,4-pentadieno es un dieno no conjugado, con dobles enlaces *aislados*.

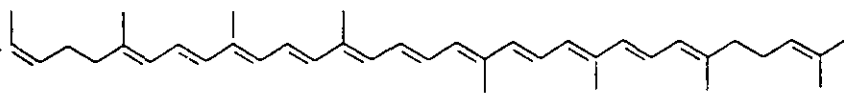


1,3-Butadieno
(conjugado; enlaces dobles y sencillos alternados)



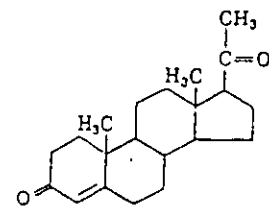
1,4-Pentadieno
(no conjugado, enlaces dobles y sencillos no alternados)

Además de los dienos existen otros tipos de sistemas conjugados, muchos de los cuales son importantes en la naturaleza. Por ejemplo, los pigmentos que imparten los colores rojos y amarillos brillantes a frutas y flores son *polienos* conjugados (de *poli* = muchos); el licopeno, pigmento rojo del tomate, es una de esas moléculas. Las *enonas* (alqueno + cetona) conjugadas son características estructurales comunes de moléculas importantes como la progesterona u "hormona del embarazo". Las moléculas cíclicas conjugadas, como el benceno, constituyen por sí mismas un campo de estudio importante y serán consideradas en detalle en el siguiente capítulo.



Licopeno

CAPÍTULO 14 Dienos Conjugados y Espectroscopía de Ultravioleta



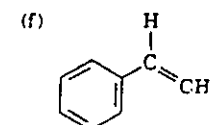
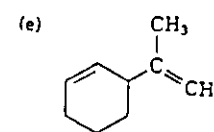
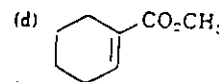
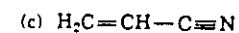
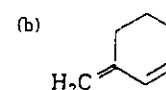
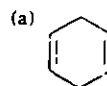
Progesterona



Benceno

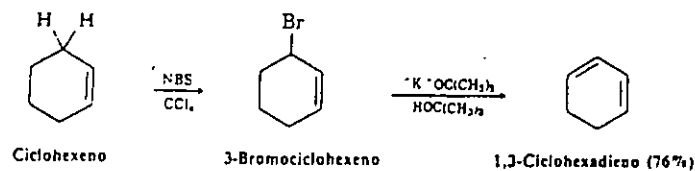
PROBLEMA

14.1 ¿Cuáles de las siguientes moléculas contienen sistemas conjugados? Encierre en un círculo la porción conjugada.

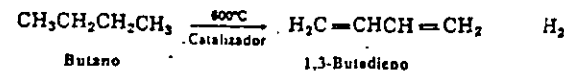


14.1 Elaboración de Dienos Conjugados

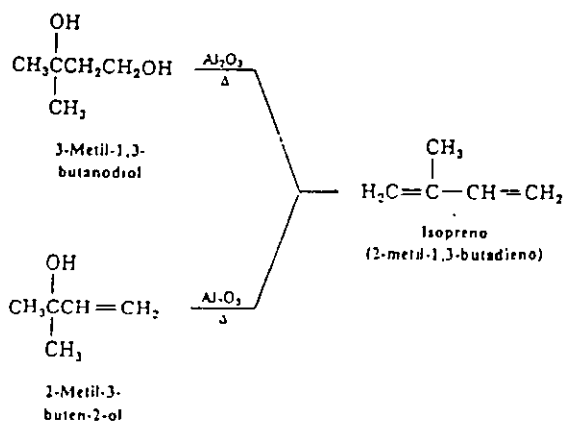
Los dienos conjugados generalmente se elaboran por los métodos ya considerados para la síntesis de alquenos. Por ejemplo, la eliminación de HX inducida por base de un halogenuro alílico produce un dieno conjugado.



El 1,3-butadieno mismo se produce industrialmente a gran escala para su uso en la síntesis de polímeros. Un método industrial implica la pirólisis (cracking o desintegración térmica) de butano sobre un catalizador especial de óxido de cromo-óxido de aluminio, pero este procedimiento no se usa en el laboratorio.



Otros dienos conjugados simples que tienen usos importantes en la síntesis de polímeros son el isopreno (2-metil-1,3-butadieno) y el cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno). El isopreno se ha producido industrialmente por varios métodos, incluyendo la deshidratación sobre un catalizador de alúmina a partir de 2-metil-1,3-buten-2-ol y la doble deshidratación del 3-metil-1,3-butanodiol, pero estos métodos rara vez se usan en el laboratorio.



4.2 Estabilidad de Dienos Conjugados

Los dienos conjugados son similares en gran parte de su comportamiento químico a los dienos aislados. Sin embargo, existen algunas diferencias importantes, y una de ellas es la *estabilidad*. Los dienos conjugados son un poco más estables que los no conjugados.

La prueba de la estabilidad extra de los dienos conjugados proviene de mediciones de los calores de hidrogenación (Tabla 14.1). Al estudiar la estabilidad de los alquenos (Secc. 6.7), se vio que aquellos con patrón de sustitución similar tienen notable similitud en los valores de $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$. Los alquenos monosustituídos, como el 1-buteno, tienen valores de $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$ cercanos a 30 kcal/mol (125 kJ/mol), mientras que los alquenos disustituídos, como el 2-metil-1-buteno, presentan valores de $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$ menores en aproximadamente 3 kcal/mol. Con base en estos datos, se concluye que los alquenos más sustituidos son más estables que los menos sustituidos. Esto es, los alquenos sustituidos liberan menos calor durante la hidrogenación debido a que empiezan con un contenido menor de energía. Puede llegarse a una conclusión similar para los dienos conjugados.

Puesto que un alqueno monosustituído como el 1-buteno tiene $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 30.3$ kcal/mol (127 kJ/mol), puede predecirse que un compuesto con dos dobles enlaces monosustituídos debe tener $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$ de aproximadamente el doble, o sea 60.6 kcal/mol. Esta predicción se cumple para los dienos no conjugados, como el 1,4-pentadieno ($\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 60.8$ kcal/mol), pero *no* para el dieno conjugado 1,3-butadieno ($\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = 57.1$ kcal/mol). El 1,3-butadieno es aproximadamente 3.7 kcal/mol (15 kJ/mol) más estable de lo predicho.

TABLA 14.1 Calores de hidrogenación de algunos alquenos y dienos

Alqueno	Producto	$\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$	
		(kcal/mol)	(kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-Buteno	$\xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30.3	127
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 2-Metil-1-buteno	$\xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	26.9	113
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadieno	$\xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	26.7	112
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadieno	$\xrightarrow{2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	57.1	239
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 2-Metil-1,3-butadieno	$\xrightarrow{2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	53.4	223
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-Pentadieno	$\xrightarrow{2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60.8	254
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,5-Hexadieno	$\xrightarrow{2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60.5	253

La confirmación de esta capacidad inesperada proviene de datos de hidrogenación parcial del 1,3-butadieno. Si el 1,3-butadieno se hidrogena parcialmente para producir 1-buteno, se liberan 26.7 kcal/mol (112 kJ/mol) de energía. Esto es 3.6 kcal/mol menos de lo esperado para un doble enlace normal monosustituído aislado. Lo mismo se aplica a otros dienos conjugados.

	$\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$ (kcal/mol)	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-Pentadieno	$30.3 + 30.3 = 60.6$	Esperado
	60.8	Observado
	-0.2	Diferencia
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadieno	$30.3 = 30.3 = 60.6$	Esperado
	57.1	Observado
	3.5	Diferencia
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 2-Metil-1,3-butadieno	$30.3 + 26.9 = 57.2$	Esperado
	53.4	Observado
	3.8	Diferencia

Al describir los orbitales moleculares del 1,3-butadieno, se dice que los electrones pi están *deslocalizados* (dispersos o distribuidos) en toda la estructura pi, en vez de estar localizados entre dos núcleos específicos. La deslocalización electrónica siempre conduce a orbitales de menor energía y a mayor estabilidad.

14.4 Longitudes de Enlace en el 1,3-Butadieno

Una prueba más de la naturaleza especial de los dienos conjugados proviene de los datos de longitud de enlace. Las mediciones demuestran que el enlace sencillo del 1,3-butadieno tiene longitud de 1.48 Å y que los dos dobles enlaces carbono-carbono equivalentes tienen longitud de 1.34 Å (Tabla 14.2).

TABLA 14.2 Algunas longitudes de enlace carbono-carbono

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Hibridación del enlace
CH_3-CH_3	1.54	$\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1.33	$\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1.49	$\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^3}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1.48	$\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.34	$\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$

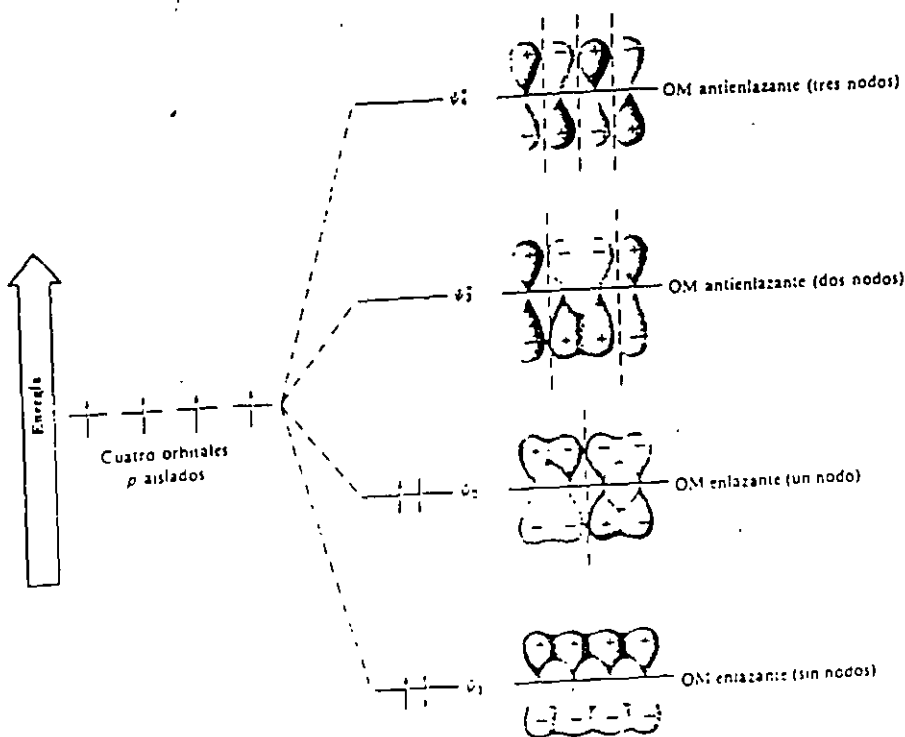


Figura 14.2 Orbitales moleculares pi en el 1,3-butadieno. Los asteriscos de ψ_3^* y ψ_4^* indican orbitales de antienlace.

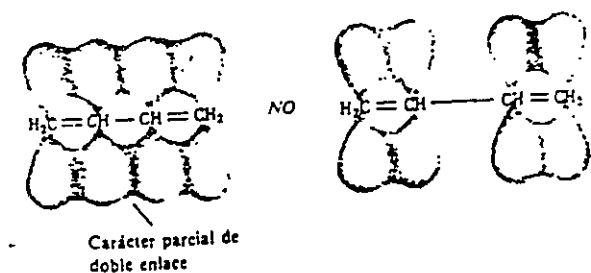


Figura 14.3 Representación de los orbitales del 1,3-butadieno: se observa la irracionalización favorable de enlace pi entre C2 y C3.

Si se compara la longitud del enlace sencillo carbono-carbono del 1,3-butadieno (1.48 Å) con la del enlace del etano (1.54 Å), puede verse que el primero es más corto en 0.06 Å. Se han propuesto dos explicaciones para este acortamiento del enlace. Una sugiere que se debe a la deslocalización de los electrones pi en los orbitales moleculares de enlace. Según este punto de vista, la superposición de los orbitales pi a lo largo del enlace C2-C3 da por resultado un carácter parcial de doble enlace (Fig. 14.3), y en consecuencia se acorta el enlace a un valor intermedio entre el de un enlace sencillo puro (1.54 Å) y el de un doble enlace puro (1.33 Å). El carácter parcial de doble enlace de la unión C2-C3 es suficiente para estabilizar la molécula pero no para prevenir que ocurra la rotación alrededor del enlace.

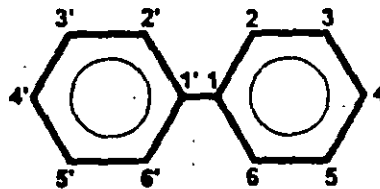
De manera alternativa, puede argumentarse que el acortamiento del enlace sencillo del 1,3-butadieno es una consecuencia natural de la hibridación de orbitales implicada. El enlace C2-C3 resulta de la superposición sigma de dos orbitales de carbono sp^2 , mientras que un enlace normal de alcano resulta de la superposición de dos orbitales de carbono sp^3 . Puesto que la superposición de orbitales sp^2 da como resultado un enlace sencillo que tiene más carácter s de lo usual, el enlace sencillo del 1,3-butadieno es un poco más corto y más fuerte de lo usual. Probablemente ambas explicaciones son válidas, y ambas contribuyen a explicar el acortamiento de enlaces que se observa en el 1,3-butadieno.

CAPITULO V

5.1 GENERALIDADES DE BIFENILOS POLICLORADOS

Los bifenilos policlorados (BPCs) denominados genéricamente como askareles, son hidrocarburos aromáticos en los cuales los átomos de hidrógeno de la molécula bifenílica son reemplazados por átomos de cloro. En la figura de abajo se indican las posiciones que pueden tomar los cloros sustitutos.

FIGURA 5.1



Se encuentran en estado líquido, tienen una gran estabilidad química, son no biodegradables, no corrosivos, no cristalizantes, no combustibles, no inflamables, con alto punto de ebullición, baja solubilidad en agua, alta constante dieléctrica y solubles en numerosos disolventes orgánicos. Tales características determinaron que se extendiera su uso en la industria, principalmente en la eléctrica.

Presentan las siguientes propiedades físicas (21):

Color	Transparente hasta amarillo
Vapores	Invisibles
Olor	Fétido
Textura	Gelatinosa
Densidad	Mayor que el agua

Los BPCs son sintetizados por cloración progresiva del bifénilo y se designan de acuerdo al contenido de cloro presente (fig. 5.2). Por ejemplo, los arocloros 1221, 1242 y 1260 contienen 21, 42 y 60% en peso de cloro (44). En otros productos comerciales, las claves pueden indicar el número medio de átomos de cloro en los componentes. Por ejemplo, Clophen A60, Phenochlor DP6 y Kanechlor 600 son bifenilos con un promedio de cerca de seis átomos de cloro por molécula (equivalente a un 59% en peso). Para lograr una baja viscosidad se les adiciona arriba del 45% de tri y tetraclorobencenos (63). Además contienen distintas cantidades de impurezas, entre las cuales se han identificado dibenzofuranos y naftalenos clorados (59).

FIGURA 5.2

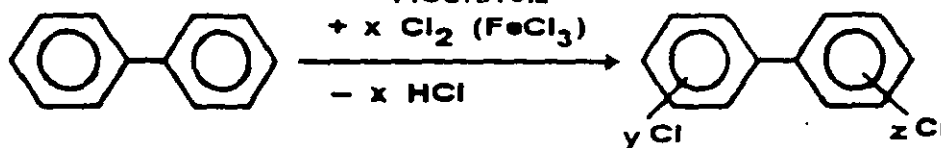


TABLA 5.1
SISTEMAS DE NUMERACION DE LOS 209 BPCs

I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Monoclorobifenilo		Tetraclorobifenilo		Pentaclorobifenilo		Hexaclorobifenilo		Heptaclorobifenilo	
1	2	40	2,2',3,3'	82	2,2',3,3',4	128	2,2',3,3',4,4'	170	2,2',3,3',4,4',5
2	3	41	2,2',3,4	83	2,2',3,3',5	129	2,2',3,3',4,5'	171	2,2',3,3',4,4',6
3	4	42	2,2',3,4'	84	2,2',3,3',6	130	2,2',3,3',4,5'	172	2,2',3,3',4,5,5'
Diclorobifenilo		43	2,2',3,5	85	2,2',3,4,4'	131	2,2',3,3',4,6	173	2,2',3,3',4,5,6
4	2,2'	44	2,2',3,5'	86	2,2',3,4,5	132	2,2',3,3',4,6'	174	2,2',3,3',4,5,6'
5	2,3	45	2,2',3,6	87	2,2',3,4,5'	133	2,2',3,3',5,5'	175	2,2',3,3',4,5,6
6	2,3'	46	2,2',3,6'	88	2,2',3,4,6	134	2,2',3,3',5,6	176	2,2',3,3',4,6,6'
7	2,4	47	2,2',4,4'	89	2,2',3,4,6'	135	2,2',3,3',5,6'	177	2,2',3,3',4',5,6
8	2,4'	48	2,2',4,5	90	2,2',3,4',5	136	2,2',3,3',6,6'	178	2,2',3,3',5,5,6
9	2,5	49	2,2',4,5'	91	2,2',3,4',6	137	2,2',3,4,4',5	179	2,2',3,3',5,6,6'
10	2,6	50	2,2',4,6	92	2,2',3,5,5'	138	2,2',3,4,4',5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
11	3,3'	51	2,2',4,6'	93	2,2',3,5,6	139	2,2',3,4,4',6	181	2,2',3,4,4',5,6
12	3,4	52	2,2',5,5'	94	2,2',3,5,6'	140	2,2',3,4,4',6'	182	2,2',3,4,4',5,6'
13	3,4'	53	2,2',5,6'	95	2,2',3,5,6	141	2,2',3,4,5,5'	183	2,2',3,4,4',5,6
14	3,5	54	2,2',6,6'	96	2,2',3,6,6'	142	2,2',3,4,5,6	184	2,2',3,4,4',6,6'
15	4,4'	55	2,3,3',4	97	2,2',3',4,5	143	2,2',3,4,5,6'	185	2,2',3,4,5,5',6
Triclorobifenilo		56	2,3,3',4'	98	2,2',3',4,6	144	2,2',3,4,5',6	186	2,2',3,4,5,6,6'
16	2,2',3	57	2,3,3',5	99	2,2',4,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	187	2,2',3,4',5,5,6
17	2,2',4	58	2,3,3',5'	100	2,2',4,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
18	2,2',5	59	2,3,3',6	101	2,2',4,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
19	2,2',6	60	2,3,4,4'	102	2,2',4,5,6'	148	2,2',3,4',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
20	2,3,3'	61	2,3,4,5	103	2,2',4,5',6	149	2,2',3,4',5,6	191	2,3,3',4,4',5,6'
21	2,3,4	62	2,3,4,6	104	2,2',4,6,6'	150	2,2',3,4',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6
22	2,3,4'	63	2,3,4',5	105	2,3,3',4,4'	151	2,2',3,5,5',6	193	2,3,3',4,5,5',6'
23	2,3,5	64	2,3,4',6	106	2,3,3',4,5	152	2,2',3,5,6,6'	Octaclorobifenilo	
24	2,3,6	65	2,3,4,6	107	2,3,3',4',5	153	2,2',4,4',5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
25	2,3',4	66	2,3',4,4'	108	2,3,3',4,5'	154	2,2',4,4,5,6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
26	2,3',5	67	2,3',4,5	109	2,3,3',4,6	155	2,2',4,4',6,6'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
27	2,3',6	68	2,3',4,5'	110	2,3,3',4',5	156	2,3,3',4,4',5	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
28	2,4,4'	69	2,3',4,6	111	2,3,3',5,5'	157	2,3,3',4,4',5'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
29	2,4,5	70	2,3',4',5	112	2,3,3',5,6	158	2,3,3',4,4',6	199	2,2',3,3',4,5,5',6'
30	2,4,6	71	2,3',4',6	113	2,3,3',5',6	159	2,3,3',4,5,5'	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
31	2,4',5	72	2,3',5,5'	114	2,3,4,4',5	160	2,3,3',4,5,6	201	2,2',3,3',4,5,6,6'
32	2,4',6	73	2,3',5',6	115	2,3,4,4',6	161	2,3,3',4,5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
33	2',3,4	74	2,4,4',5	116	2,3,4,5,6	162	2,3,3',4',5,5'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
34	2',3,5	75	2,4,4',6	117	2,3,4',5,6	163	2,3,3,4',5,6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
35	3,3',4	76	2',3,4,5	118	2,3',4,4',5	164	2,3,3',4',5,6	205	2,2',3,4,4',5,6,6'
36	3,3',5	77	3,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	165	2,3,3',5,5',6	Nonaclorobifenilo	
37	3,4,4'	78	3,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	166	2,3,4,4',5,6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
38	3,4,5	79	3,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	167	2,3',4,4',5,5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
39	3,4',5	80	3,3,5,5'	122	2,3,3',4,5	168	2,3',4,4',5',6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
		81	3,4,4',5	123	2',3,4,4',5	169	3,3',4,4',5,5'	Decaclorobifenilo	
				124	2',3,4,5,5'			209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
				125	2',3,4,5,6'				
				126	3,3',4,4',5				
				127	3,3',4,5,5'				

I. Numeración sistemática II. Numeración UIQPA Fuente: Ballschmiter, Zell. 1980

Existen 209 posibles miembros del grupo de los BPCs y los procesos industriales producen varias mezclas cuyas composiciones dependen de las condiciones de fabricación. En la tabla anterior se muestra el sistema de numeración sistemático, el cual sólo consiste en decir el tipo de sustitución (mono, di, tri, tetra, etcetera) y un número consecutivo, por ejemplo octaclorobifenilo 194. En comparación también se muestra el sistema de numeración de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, en el cual primero se dan las posiciones de los sustitutos y luego el nombre, ej. 3,3',5-triclorobifenilo (47).

5.2 USOS

Los BPCs se utilizaron comercialmente a partir de 1930, en diversas aplicaciones, siendo la principal su empleo como medio aislante y de enfriamiento, son conocidos como retardadores de la ignición en los transformadores (los cuales reducen o incrementan el voltaje de las líneas de potencia) y capacitores eléctricos (los cuales ayudan a mantener el voltaje constante durante la transmisión de potencia). En las tablas 5.2 y 5.3 aparecen las especificaciones de los askareles para capacitores y transformadores, según las normas ASTM D 2233-86 y D 2283-86, respectivamente; además en la tabla 5.4 se dan los diferentes tipos de askareles para transformadores de acuerdo a la norma ASTM D 2283-86.

Por sus características también se usaron en ceras, adhesivos, fluidos para intercambiadores de calor, bombas de vacío, pinturas, plastificantes, tintas para impresión, plaguicidas, papel copia (no de carbón), aditivos en aceites lubricantes y de corte, fluidos hidráulicos, agentes desengrasantes (21).

TABLA 5.2
ESPECIFICACIONES DE ASKARELES PARA CAPACITORES

PROPIEDAD	A	B	C	D ^c	METODO DE PRUEBA ASTM
Acidez máxima, mg KOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	D 974 y D 644
Color máximo, APHA	50	50	150	40	D 2129
Condición	limpio	limpio	limpio	limpio	(visual)
Cloruros inorgánicos máx. ppm	0.05	0.05	0.05	0.05	D1821
Permitividad relativa @ 100°C y 1 kHz	4.7-4.9	4.15-4.35	4.1-4.6	4.8-4.95	D 924
Rigidez dieléctrica mínima, kV	35	35	35	35	D 877
Punto de inflamación ^a	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	D 92
Compuestos clorohidrolizables máx. ppm	0.5	1.0		0.5	D 1820
Punto de escurrimiento °C	-14 máx	7-12	-15 máx	-14 máx	D 97
Índice de refracción @ 25°C	1.624-1.626	1.637-1.639	1.6205-1.6215	1.6215-1.6235	D 1218
Resistividad @ 100°C, mínimo, Ω-cm	500E9	500E9	100E9	500E9	D 1169
Densidad relativa	1.381-1.392 @ 25/15.5°C	1.495-1.505 @ 65/15.5°C	1.525-1.535 @ 15.5/15.5°C	1.362-1.372 @ 25/15.5°C	D 1810
Coefficiente de expansión térmica ^b , cm ³ /cm ³ °C	0.00068	0.00066	0.00070	0.00068	D 1903
Estabilidad térmica máxima, ppm	0.4	0.5		0.4	D 1936
Viscosidad, Saybolt Universal, s	82-92 a 37.8°C	44-48 a 98.9°C	70-82 a 37.8°C	71-81 a 37.8°C	D 88
Contenido máximo de agua, ppm	35	35	35	35	D 1533

A. Bifenilo con 42% en peso de cloro.

B. Bifenilo con 54% en peso de cloro.

C. Mezcla con 75% de B y 25% de triclorobenceno.

D. Igual que A, excepto que se han reducido los homólogos con alto punto de ebullición a un nivel máximo de 0.4%.

a: Cuando se realiza la prueba para el punto de inflamación, se puede observar un pseudo flash; éste difiere notablemente del flash obtenido sobre materiales combustibles y no es indicativo de un riesgo de incendio.

b: Estos son valores aproximados que se incluyen sólo como información.

c: Askarel producido en los EUA para uso en capacitores después de octubre de 1971.

Fuente: ASTM D 2233-86.

TABLA 5.3
ESPECIFICACIONES DE ASKARELES PARA TRANSFORMADORES

PROPIEDAD	A	B	C	D	E	F	G	H ^d	METODO DE PRUEBA ASTM
Acidez máxima, mg KOH/g	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	D 974 y D 664
Color máximo, APHA	150	150	150	150	150	150	150	150	D 2129
Condición	limpio	limpio	limpio	limpio	limpio	limpio	limpio	limpio	(visual)
Cloruros inorgánicos máx, ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	D 1821
Permitividad relativa @ 100°C y 1 kHz	3.7-4	3.8-4.3	4.4-4.9	4.3-4.6	4.7-4.9	4.5-4.9	4.3-4.6	4.5-4.7	D 924
Rigidez dieléctrica mínima, kV	35	35	35	35	35	35	35	35	D 877
Punto de inflamación ^a	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	D 92
Punto de escurrimiento, °C	-32	-44	-30	-30	-14	-42	-38	-20	D 97
Índice de refracción @ 25°C	1.613-1.6154	1.6068-1.6088	1.6146-1.6166	1.6163-1.6193	1.6240-1.6260	1.6060-1.6070	1.6110-1.6120	1.5760-1.5780	D 1218
Resistividad @ 100°C, mínimo ^b , Ω-cm	100E9	100E9	100E9	100E9	100E9	100E9	100E9	100E9	D 1169
Contenido de depurador, % Oxido de fenoxipropeno Compuesto diepoxi	0.18-0.22	0.115-0.135	0.115-0.135	0.18-0.22	0.18-0.22	0.115-0.135	0.115-0.135	0.10-0.25	D 1701
Densidad relativa, 15.5/15.5°C	1.560-1.568	1.560-1.571	1.412-1.425	1.5118-1.528	1.381-1.392	1.515-1.525	1.502-1.517	1.381-1.392	D 1810
Viscosidad, Saybolt Universal, s @ 37.8°C	52-56	41-45	50-55	56-61	82-92	39-43	44-48	31-41	D 88
Coefficiente de expansión térmica ^c , cm ³ /cm ³ °C	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	D 1903
Contenido máximo de agua, ppm	30	30	30	30	30	30	30	30	D 1533

a: Cuando se realiza la prueba de punto de inflamación, se puede observar un pseudo flash; éste difiere notablemente del flash obtenido de materiales combustibles y no es indicativo de riesgo de incendio

b: Si es más conveniente, puede realizarse una medición del factor de disipación por el método D 924.

c: Estos son valores aproximados y se incluyen sólo como información.

d: Bifenilos no clorados.

Fuente: ASTM D 2283-86.

TABLA 5.4
ALGUNOS TIPOS DE ASKARELES PARA TRANSFORMADORES

COMPONENTES	A	B	C	D	E	F	G	H ^h
Hexaclorobifenilo ^a	60	45						
Pentaclorobifenilo ^b				70		45	60	
Triclorobifenilo ^c			80		100			
Triclorobenceno ^d	40			30			40	
Mezcla de tri-tetra ^e		55	20			55		100
Oxido fenoxipropeno ^f	0.18-0.22			0.18-0.22	0.18-0.22			
Diepoxi ^g		0.115-0.135	0.115-0.135			0.115-0.135	0.115-0.135	0.10-0.25

Los tipos de A a G son askareles que contienen BPCs, se emplearon anteriormente y algunos aún están en uso. El tipo H es un askarel que no contiene BPCs, recientemente fue introducido como sustituto.

- a: Bifenilo clorado con 60% en peso de cloro.
- b: Bifenilo clorado con 54% en peso de cloro.
- c: Bifenilo clorado con 42% en peso de cloro.
- d: Mezcla de isómeros de triclorobenceno
- e: Mezcla de isómeros de triclorobenceno y tetraclorobenceno.
- f: Glycidil fenil éter.
- g: 3,4-Epoxiciclohexilmetil-3,4-Epoxiciclohexano carboxilato.
- h: Bifenilos no clorados.

Fuente: ASTM D 2283-86.

La gran demanda que tuvo el producto hizo que los fabricantes produjeran una gran variedad de mezclas de estos compuestos, por lo cual se comercializaron con diversos nombres, los cuales se dan en la tabla siguiente.

TABLA 5.5
PRINCIPALES NOMBRES COMERCIALES Y FABRICANTES

MARCA REGISTRADA	FABRICANTE	PAIS
Asbestol	American Corp.	Estados Unidos
Asbestol	Monsanto	Estados Unidos
Auxol	Monsanto	Estados Unidos
Aceclor	ACEC	Bélgica
Aroclor 1221, 1232	Monsanto	Estados Unidos
1248, 1254, 1260, 1268, 1270, 1342, 2565, 4465, 5460	PR Maltory and Co.	Estados Unidos
Apirollo	Caffaro	Italia
Bakola 131	Monsanto	Estados Unidos
Chlorextol	Allis Chalmers	Estados Unidos
Clophen A30	Bayer	Alemania
Clophen A50	Bayer	Alemania
Chloresil*		
Chloresil		
Chlorintol	Sprayue Electric Co.	Estados Unidos
Clorinal		
Delor		
Diachlor	Sangamo Electric	
Diconal		
Dykanol	Cornell Dubille	Estados Unidos
Ducanol		
DK	Caffaro	Italia
DP3, 4, 5, 6.5		
Eucarel	Electril Utilities Corp.	Estados Unidos
Electrokphenyl	PCT	Francia
Elaol	Bayer	Alemania
Elemex	McGraw Edison	Estados Unidos
Fenclor 42, 54, 64, 70	Caffaro	Italia
Hydol		
Hyvol	Aerovox	Italia
Inerteen 300, 400, 600	Westinghouse	Estados Unidos
Kanclor (KC) 200-600	Kanegafugi	Japón
Kennechlor	Kanegafugi	Japón
Kennechlor	Mitsubishi	Japón
Leromoll		
No-Flamol	Wagner Electric	Estados Unidos
Phenoclor DP6	Baylor	Alemania
Phenoclor DP6	Prodelec	Francia
Pyroclor	Monsanto	Reino Unido
Pyrochlor		
Pyranol	General Electric	Estados Unidos
Pysanol		
Pydraul	Monsanto	Estados Unidos
Physalen		

CONTINUACION DE LA TABLA 5.5

MARCA REGISTRADA	FABRICANTE	PAIS
Pyralene 1460	Prodelec	Francia
Pyralene 1500, 1501	Prodelec	Francia
Pyralene 3010, 3011	Prodelec	Francia
Pyralene T1	Prodelec	Francia
Pyralene T2	Prodelec	Francia
Pyralene T3	Prodelec	Francia
Safe-T-America		
Safe-T-Kuhl	Kuhlman Electric	Estados Unidos
Santotherm FR	Mitsubishi	Japón
Sorol	Solvol	URSS
Sovol	Solvol	URSS
Therminol FR	Monsanto	Estados Unidos
Terpenychlore	PCT	Francia
Chlorphen	JardCorp	Estados Unidos
Clophen	Bayer	Alemania
EEC-18	Power Zone	
	Transformer	Estados Unidos
Inclar	Caffaro	Italia
Nepolin		
Non-flammable Liquid	ITE Circuit Breaker	Estados Unidos
Phyralene	Prodelec	Francia
Santovac	Monsanto	Estados Unidos
Solvol		

Otros productos y sus posibles utilizaciones son:

SANTOTHERM FR

(Reino Unido de la Gran Bretaña), usado para transferir calor (antes de 1972).

THERMINOL FR

(Estados Unidos de América), usado para transferir calor (antes de 1972).

HYDRAUL

(Estados Unidos de América), usado en hidráulica (antes de 1972).

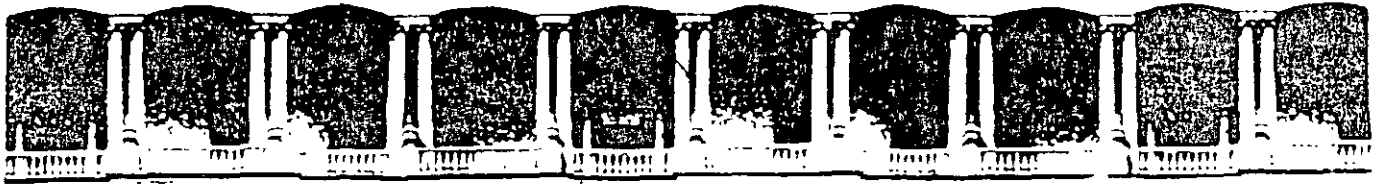
Los tres nombres comerciales mencionados aún se usan pero en la actualidad se refieren a productos no clorados. En lo que se refiere a Santotherm y Therminol, solamente las series FR contenían BPC y los productos fabricados en el presente, bajo esos nombres no están etiquetados como FR. En lo que se refiere a Hydraul, las series que se fabrican ahora y que no contienen compuestos halogenados se designan con la letra E (33).

Las toxicidades de los miembros individuales de los grupos son muy diferentes. Los compuestos más tóxicos tienen cuatro átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8; la 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD) es extremadamente tóxica y está considerada como la más peligrosa de todo el grupo. Los compuestos menos tóxicos tienen de uno a tres átomos y se considera que son relativamente inocuos (56).

Mientras muchas de las dioxinas son carcinógenas para los animales, ciertamente sus efectos son menores en los humanos, produciendo sólo un tipo de desorden en la piel, denominado cloracné. Los niños con cloracné en Seveso tuvieron una concentración media de TCDD de 22,000 pg/Kg. La vida media de las dioxinas en los humanos es cerca de 7 años. Más del 98% de admisión humana es vía alimentos, especialmente de carne y leche (58).

Valores de TEF propuestos para compuestos congéneres de los BPCs coplanares y monoortocoplanares. Los BPCs coplanares presentan una toxicidad crónica similar al 2,3,7,8-TCDD (71).

COMPUESTO	VALOR (ppm)
BPCs coplanares	
3, 3', 4, 4', 5, 5'-pentaclorobifenilo	0.1
3, 3', 4, 4', 5, 5'-hexaclorobifenilo	0.05
3, 3', 4, 4'-tetraclorobifenilo	0.01
BPCs mono-orto coplanares	
2, 3', 4, 4', 5-pentaclorobifenilo	0.001
2, 3, 3', 4, 4'-pentaclorobifenilo	0.001
2', 3, 4, 4', 5-pentaclorobifenilo	0.001
2, 3, 4, 4', 5-pentaclorobifenilo	0.001
2, 3, 3', 4, 4', 5-hexaclorobifenilo	0.001
2, 3, 3', 4, 4', 5'-hexaclorobifenilo	0.001
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-heptaclorobifenilo	0.001



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

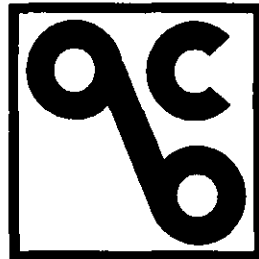
MUESTREO Y ANALISIS

**EXPOSITOR: Q. JUAN IGNACIO USTARAN
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Análisis de Contaminantes en Bioremediación de Suelos y Acuíferos

Q. Juan Ignacio Ustaran C.

Director General de Laboratorios ABC Química
Investigación y Análisis S.A. de C.V.



Contenido

- * Introducción
- * Muestreo (algunas consideraciones importantes.....)
- * El Plan de Aseguramiento y Control de Calidad (QA/QC) de los trabajos de Muestreo y Análisis.
- * Normatividad existente
- * Parámetros importantes

Contenido

- * Métodos Analíticos para Hidrocarburos
- * Problemática de la Identificación y Cuantificación de los HCs
- * Conclusiones

Introducción (1)

- * La Química Analítica en la mayoría de los casos, no es absoluta, es decir, los resultados obtenidos dependen del método analítico utilizado.
- * Cual es el concepto de "matriz" en la química analítica del medio ambiente?
 - * Los métodos analíticos se desarrollan para determinar un analito contenido en un "vehículo" de composición conocida (orina humana, sangre humana, agua de mar, agua con poco contenido de sólidos, aceite de transformador, aire ambiente, etc.).

Introducción (2)

- * Si la variación de la composición de ese "vehículo", es muy grande, pueden existir interferencias con los analitos medidos y los resultados no ser veraces.
- * A esos "vehículos" se le denomina MATRIZ.
- * Cuando se desarrolla un método estandarizado siempre se prueban las interferencias de , matriz, aparte de validar el método con sus demás parámetros (sensibilidad, rango de trabajo, precisión exactitud, especificidad y robustez).

Introducción (3)

ES EL SUELO UNA MATRIZ ???

NO !!!

- * Un suelo de Sonora (Alcalino, arenoso, sin materia orgánica, etc.) no tiene nada que ver con un suelo de Tabasco (Acido, limoso, con alto contenido de materia orgánica, etc.).
- * Los analitos como los COSVs se adsorben en forma diferente y las recuperaciones son distintas, en algunos casos, no aceptables por los métodos tradicionales.

Introducción (4)

- * Es imposible tener en el caso de los suelos, un método para cada matriz.
- * Por lo tanto, se deben tomar en cuenta 2 parámetros fundamentales:
 - * 1.- Utilizar métodos validados y estandarizados para suelos.
 - * 2.- Seguir protocolos de aseguramiento y control de calidad que nos indiquen claramente si se tienen interferencias de matriz en las muestras analizadas.

Introducción (5)

OJO !!! EL SUELO NO ES UNA MATRIZ Y TAMPOCO ES UNIFORME !!! (como el agua de una laguna)

La migración de los contaminantes en el suelo es muy diferente que en el agua

A diferencia de un cuerpo de agua estático, donde existen movimientos verticales cíclicos (por gradientes de temperaturas en el día por ejemplo), en el suelo existen movimientos causados por difusión en tercera dimensión y por transporte activo en la capa vadosa.

Introducción (6)

- * Por todo lo anterior el muestreo de suelos y la interpretación de los resultados debe hacerse en forma tridimensional e interpretarse por medio de modelos matemáticos (por ejemplo modelos de dispersión con curvas de isoconcentración en 2 y 3 dimensiones) **y no por medios estadísticos (el promedio no es válido).**

Introducción (7)

- * En el caso de las aguas subterráneas, el muestreo de pozos contaminados con hidrocarburos, plantea un problema difícil de resolver para la toma de muestras representativas, ya que los HC tienden a flotar formando una película en la superficie.
- * Por lo anterior, si existe una película de HCs, no tiene caso cuantificarlos en la fase acuosa (puede estar saturada), solo identificarlos por medio de GC.

Introducción (8)

- * Si no existe una película flotante, entonces si procede la cuantificación de las trazas de HCs por medio de GC y GC/MS.
- * Si se quiere conocer si los HCs están repartidos en toda la columna de agua o solo en una sección, el muestreo se debe realizar con procedimientos especiales para evitar la contaminación cruzada de los diferentes estratos del acuífero.

Muestreo

(algunas consideraciones importantes)

No existe un "buen" análisis sin una "buena" muestra..... Proverbio chino del siglo XVI ???

*

Una "buena" muestra tiene que ser representativa y homogénea, por lo tanto, no existen "buenas" muestras en el análisis de suelos... Teorema Griego del siglo XIV ???

*

Tampoco existen "buenas" muestras de aguas subterráneas para análisis de hidrocarburos..... Extensión lógica del Teorema anterior

Muestreo

(algunas consideraciones importantes)

La mayoría de las variaciones "locas" entre "antes" y "después" en el caso de remediaciones de suelos y acuíferos contaminados es debida al muestreo y no al análisis

*

El Plan de QA/QC (1)

- * Un instrumento básico para asegurar la calidad de los muestreos y de los resultados analíticos es el Plan de QA/QC de los Trabajos de Muestreo y Análisis.
- * Este documento son las especificaciones contractuales en términos de procedimientos, técnicas, personal y equipo a utilizar, y las fechas límite para desarrollar las diferentes actividades.

Plan de QA/QC (2)

- *Tabla de Contenido
- *Descripción Detallada del Proyecto
- *Organigrama y Definición de Responsabilidades del Proyecto
- *Objetivos de Calidad de los Datos Analíticos:
 - * Límites de Detección Requeridos
 - * Límites Prácticos de Cuantificación Requeridos
 - * Precisión y Exactitud Requeridos

Plan de QA/QC (3)

- * Procedimientos de Interpretación de Resultados
 - * Modelos matemáticos
- * Procedimientos de Muestreo
 - * Determinación del Número de Muestras
 - * Selección de sitios de muestreo
 - * Procedimientos específicos de toma de muestras
 - * Procedimientos de Análisis de campo
 - * Preservación y transporte de muestras
- * Custodia de las Muestras
- * Procedimientos Analíticos

Plan de QA/QC (4)

- *Reducción de Datos, Validación y Reporte
- *Control de Calidad
 - * Muestreo (Muestras Dobles)
 - * Análisis (Muestras Sintéticas, Duplicadas, Adicionadas, Adicionadas Duplicadas, Recuperación de Surrogados y de Estándares Internos, etc.)
- *Auditorías de Desempeño y del Sistema
- *Incidencias y Acciones Correctivas

Criterios Interinos de Calidad del Suelo (Profepa)

SUELOS CONTAMINADOS CON INORGANICOS TOXICOS			
(METALES PESADOS Y OTROS)			
Contaminante	Uso Residencial mg/kg ppm	Uso Agricola mg/kg ppm	Uso industrial mg/kg ppm
PLOMO TOTAL	200	100	1,500
ARSENICO TOTAL	20	20	40
BARIO TOTAL	750	150	1,500
CADMIO TOTAL	20	20	100
MERCURIO TOTAL	20	20	100
NIQUEL TOTAL	150	75	700
SELENIO TOTAL	20	20	100
ZINC TOTAL	800	300	1,500

Criterios Interinos de Calidad del Suelo (Profepa)

SUELOS CONTAMINADOS CON INORGANICOS TOXICOS			
(METALES PESADOS Y OTROS)			
Contaminante	Uso Residencial mg/kg ppm	Uso Agricola mg/kg ppm	Uso industrial mg/kg ppm
CROMO TOTAL	375	75	750
CIANURO	50	5	500
ACRILAMIDA	0.2	0.02	2.4
ACRILONITRILO	1.4	0.02	4.8
PLOMO ORGANICO	0.5	0.1	1

Criterios Interinos de Calidad del Suelo (Profepa)

CRITERIOS INTERNOS DE RESTAURACION DE SU CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS			
Uso del suelo:	Agricultura forestal recreativo de conservación mg/kg (ppm)	Residencial Comercial	Industrial
Gasolina HC	200	200	500
Benceno*	20	20	50
Tolueno	40	40	100
Xilenos	40	40	100
Diesel HC	1,000	1,000	2,000

Criterios Interinos de Calidad del Suelo (Profepa)

CRITERIOS INTERNOS DE RESTAURACION DE SUELOS				
CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS				
<i>Uso del suelo:</i>	<i>Agricultura forestal recreativo de conservación mg/kg (ppm)</i>	<i>Residencial Comercial</i>	<i>Industrial</i>	<i>Método Analítico (EPA)</i>
Residuos Aceitosos HC recuperables	1,000	1,000	2,000	418.1
Benzopireno*	0.08	0.08	0.75	8310, 8100 u 8270
Benzoantraceno*	0.80	0.80	7.5	8310, 8100 u 8270
Benzofluoranteno*	0.80	0.80	7.5	8310, 8100 u 8270
Benzofluoranteno*	8.00	8.00	75.0	8310, 8100 u 8270
Criseno*	80.0	80.0	750.0	8310, 8100 u 8270
Contaminante (mg/kg, ppm) * compuestos cancerigenos				

Parámetros Indicadores

PARAMETRO INDICADOR	CONTAMINANTE
TPHs	Hidrocarburos
COVs Fotoionización	COVs
Inmunoanálisis	HPAs, TPHs

Métodos Analíticos para Suelos

- * Los métodos analíticos existentes para determinar contaminantes en suelos tienen requisitos importantes de QC, los cuales se deben exigir, sino se tienen altas probabilidades de tener resultados erróneos (Una variación alta entre varias muestras de un mismo sitio puede ser debida al sitio y no al análisis o viceversa).
- * Es muy importante utilizar en los parámetros regulados solo métodos estandarizados y validados.

Métodos Analíticos para Suelos

*NO SE DEBE USAR EL METODO 418.1 DE TPHs PARA JUZGAR EL GRADO DE CONTAMINACION O LA CALIDAD DE UNA RESTAURACION DE UN SITIO, SOLO COMO UN PARAMETRO INDICADOR.

*Solo se deben utilizar métodos analíticos que tengan QC intramuestras (estándares surrogados, estándares internos)

Métodos Analíticos (Profepa)

<i>Contaminante</i>	<i>Método</i>
Hidrocarburos base diesel	Cromatografía de gases-ionización de flama extraídos con cloruro de metileno (EPA 8015B)
Hidrocarburos base gasolina	Cromatografía de gases-ionización de flama extraídos con cloruro de metileno (EPA 8015B)
Hidrocarburos recuperables de petróleo	Espectrometría en infrarrojo, extraídos con tetracloruro de carbono (EPA 418.1)
Benzopireno	Cromatografía de gases-. Extraídos con cloruro de metileno (EPA 8310, 8100 u 8270) (hidrocarburos poliaromáticos)

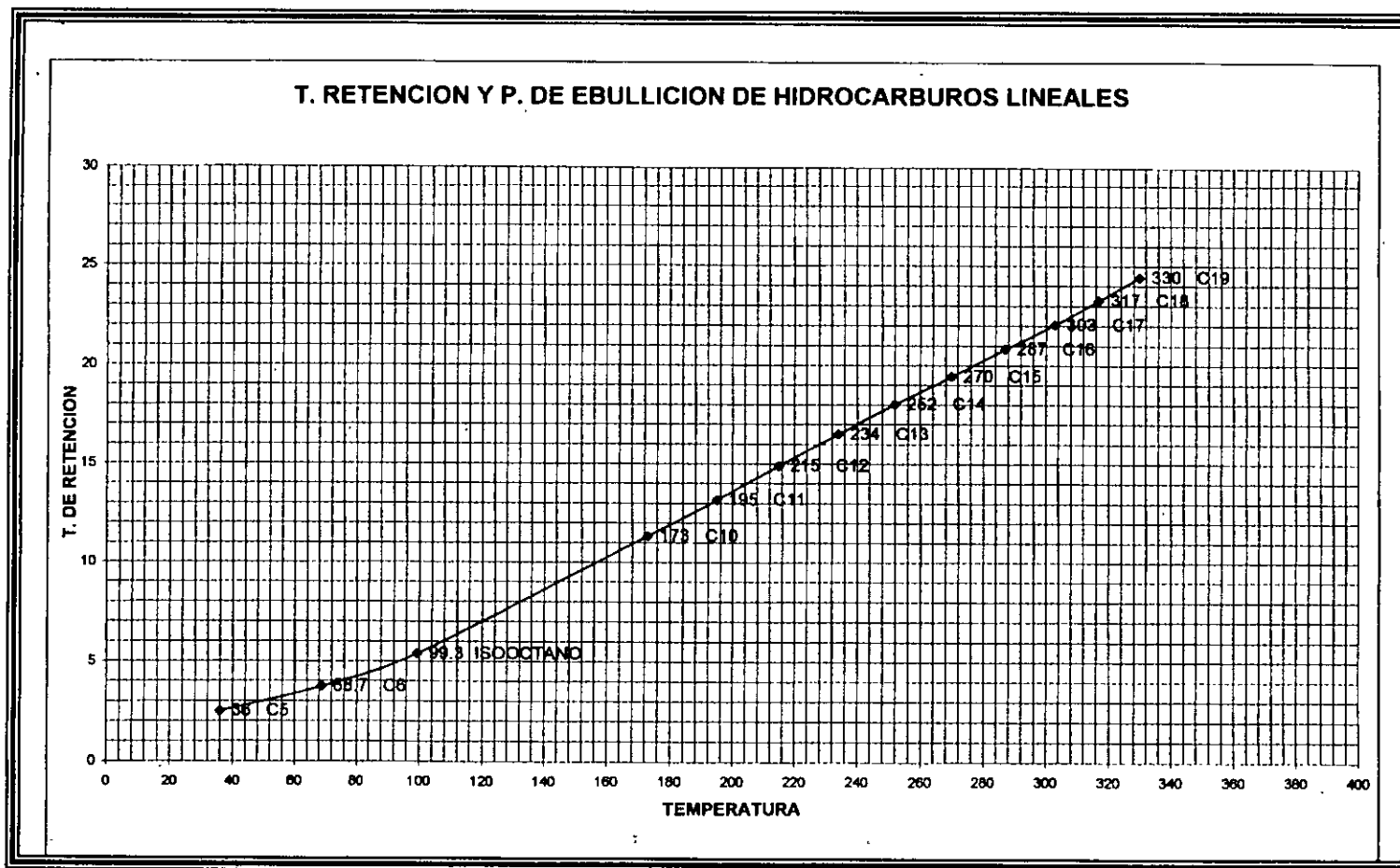
Métodos Analíticos (Profepa)

CONTAMINANTES	METODO
Acrilamida	Cromatografía de gases-espectrometría de masas con purga y trampa (EPA 8260C)
Acrilonitrilo	Cromatografía de gases-espectrometría de masas con purga y trampa (EPA 8260C)
Plomo orgánico	Pendiente
Hidrocarburos monoaromáticos totales (Aromina + otros disolventes)	Cromatografía de gases-espectrometría de masas con purga y trampa (EPA 8260C)
Plomo total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)
Arsénico total	Espectrofotometría de absorción atómica-generación de hidruros (EPA 7061)
Bario total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)

Métodos Analíticos (Profepa)

<i>CONTAMINANTES</i>	<i>METODO</i>
Cadmio total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)
Mercurio total	Espectrofotometría de absorción atómica-vapor frío (EPA 7471)
Niquel total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)
Selenio total	Espectrofotometría de absorción atómica-generación de hidruros (EPA 7061)
Zinc total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)
Cromo total	Espectrofotometría de absorción atómica-aspiración directa (EPA 7420)

Serie Homóloga de HCs



Relación entre PE, No. de Carbonos y Tr.

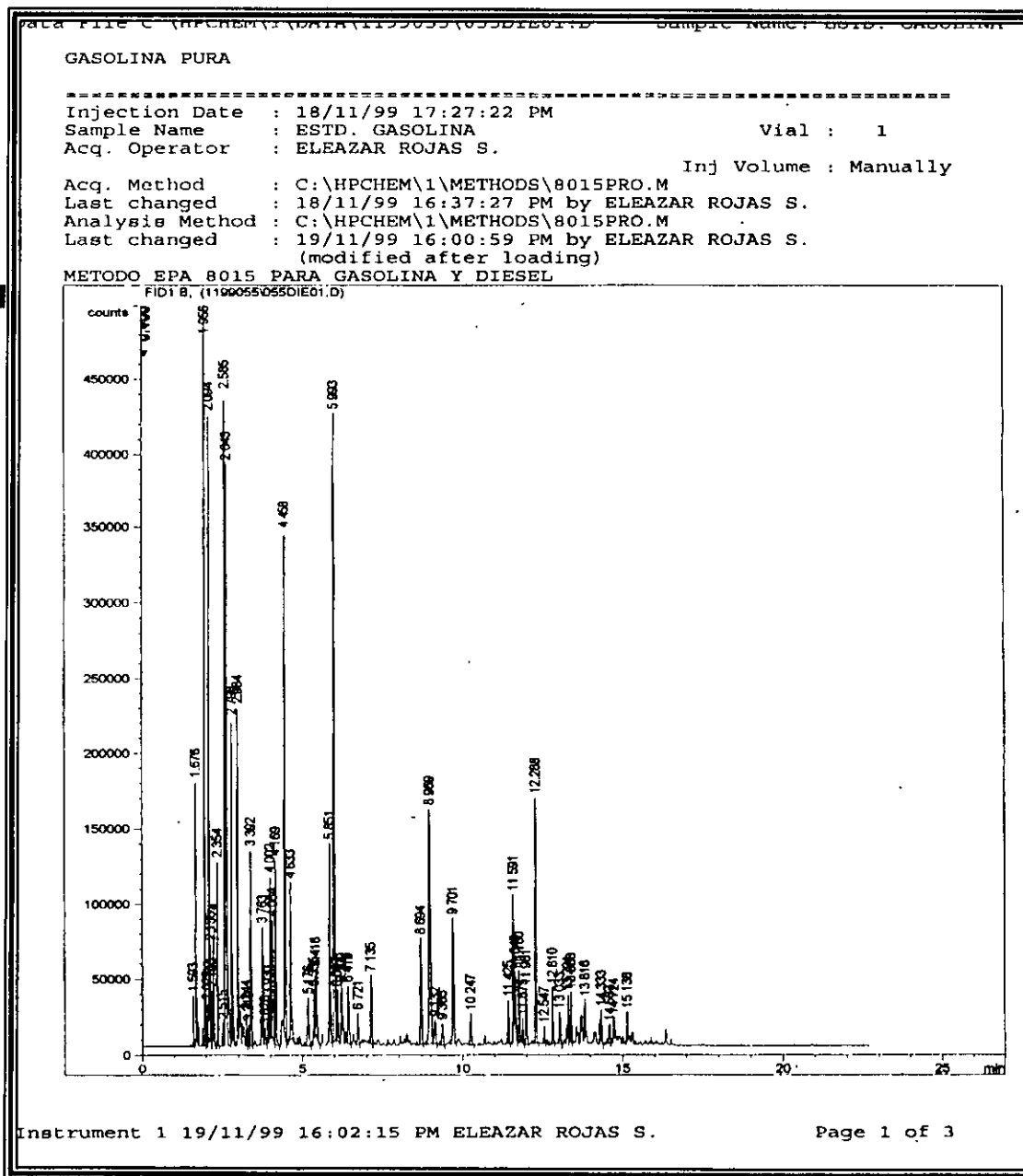
TIEMPOS DE RETENCION Y PUNTOS DE EBULLICION DE HIDROCARBUROS LINEALES

HIDROCARBURO	TIEMPO DE RETENCION	TEMPERATURA DE EBULLICION (BIBLIOGRAFIA)	TEMPERATURA DE EBULLICION (A PARTIR DE CURVA)	DIFERENCIAS ENTRE TEMPERATURAS
pentano (4)	2.484	38	51.8	15.8
hexano (4)	3.730	68.7	67.9	0.8
heptano	6.092 (1)	98.4	98.4	0.0
isooctano (4)	5.371	99.3	89.1	10.2
octano	8.215 (1)	125.8	125.8	0.0
nonano	10.144 (1)	150.7	150.7	0.0
decano (4)	11.330	173	166.0	7.0
undecano (4)	13.167	195	189.7	5.3
dodecano (4)	14.888	215	211.9	3.1
tridecano (4)	16.499	234	232.7	1.3
tetradecano (4)	18.012	252	252.2	0.2
pentadecano (4)	19.437	270	270.6	0.6
hexadecano	20.817 (2)	287	288.4	1.4
heptadecano (4)	22.088	303	304.8	1.8
octadecano (4)	23.268	317	320.1	3.1
nonadecano (4)	24.426	330	335.0	5.0
eicosano	25.425	(3)	347.9	(3)
heneicosano	26.576 (2)	(3)	362.8	(3)
docosano	27.567	(3)	375.6	(3)
tricosano	28.579 (2)	(3)	388.6	(3)
tetracosano	29.567	(3)	401.4	(3)
pentacosano	30.688	(3)	415.8	(3)

observaciones:

- (1) no se cuenta con este estandar, tiempo de retencion calculado a partir de la curva obtenida
- (2) no se cuenta con este estandar, tiempo de retencion obtenido del perfil del diesel
- (3) no se tienen datos del punto de ebullicion a condiciones normales (solo a bajas presiones)
- (4) hidrocarburos utilizados para la curva

Gasolina

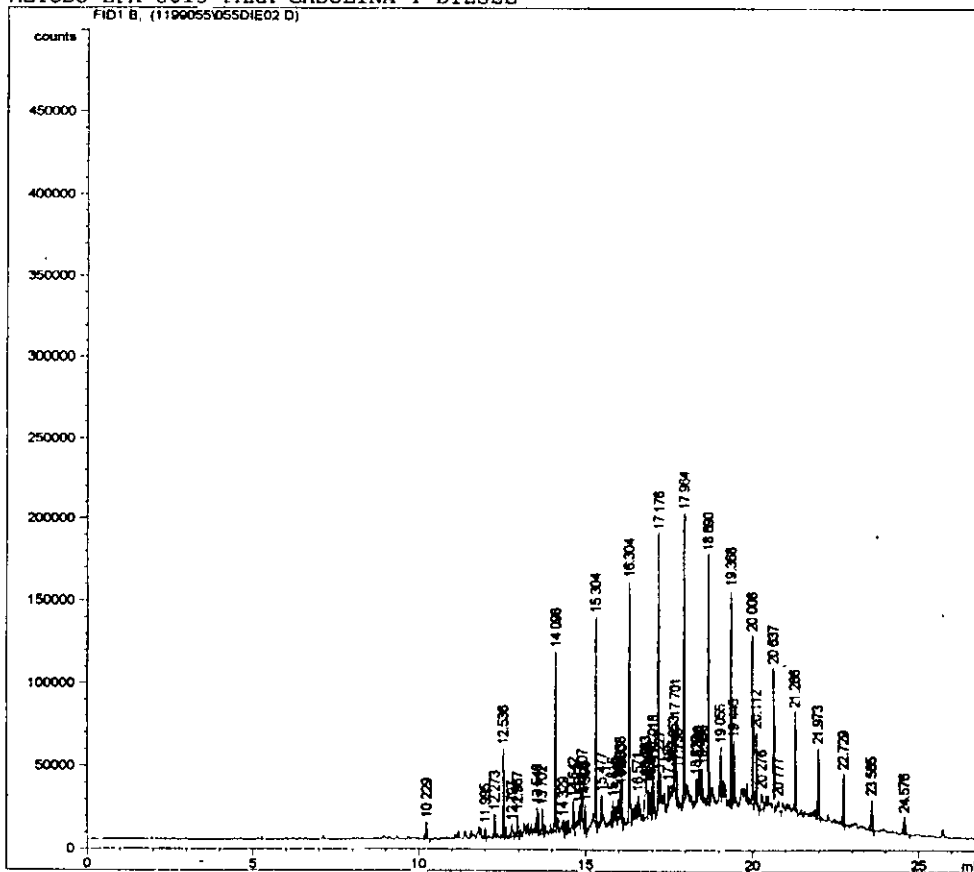


Diesel

DIESEL PURO

Injection Date : 18/11/99 18:01:31 PM
Sample Name : ESTD. DIESEL Vial : 1
Acq. Operator : ELEAZAR ROJAS S. Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\8015PRO.M
Last changed : 18/11/99 17:51:48 PM by ELEAZAR ROJAS S.
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\8015PRO.M
Last changed : 19/11/99 16:02:56 PM by ELEAZAR ROJAS S.
(modified after loading)

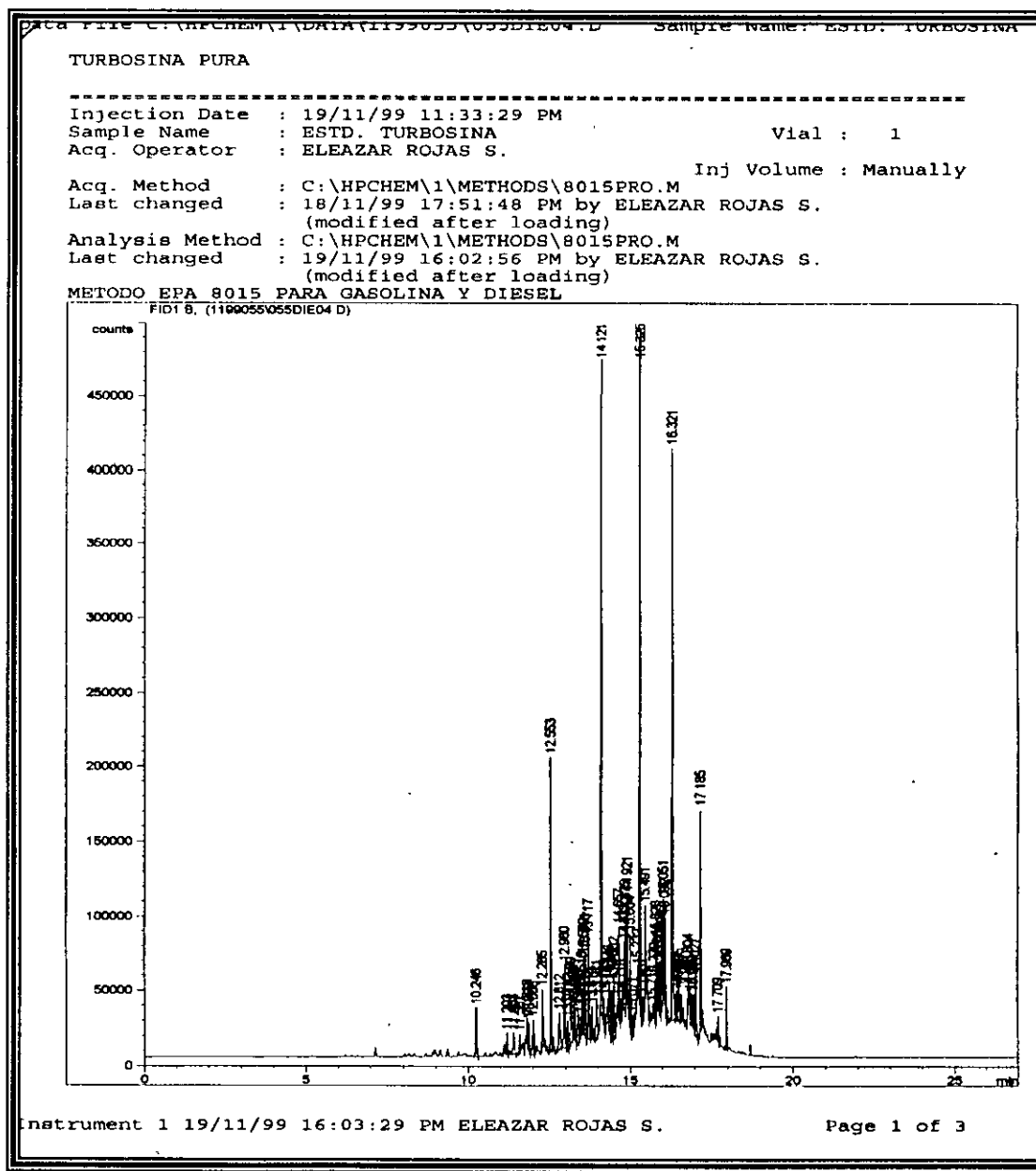
METODO EPA 8015 PARA GASOLINA Y DIESEL



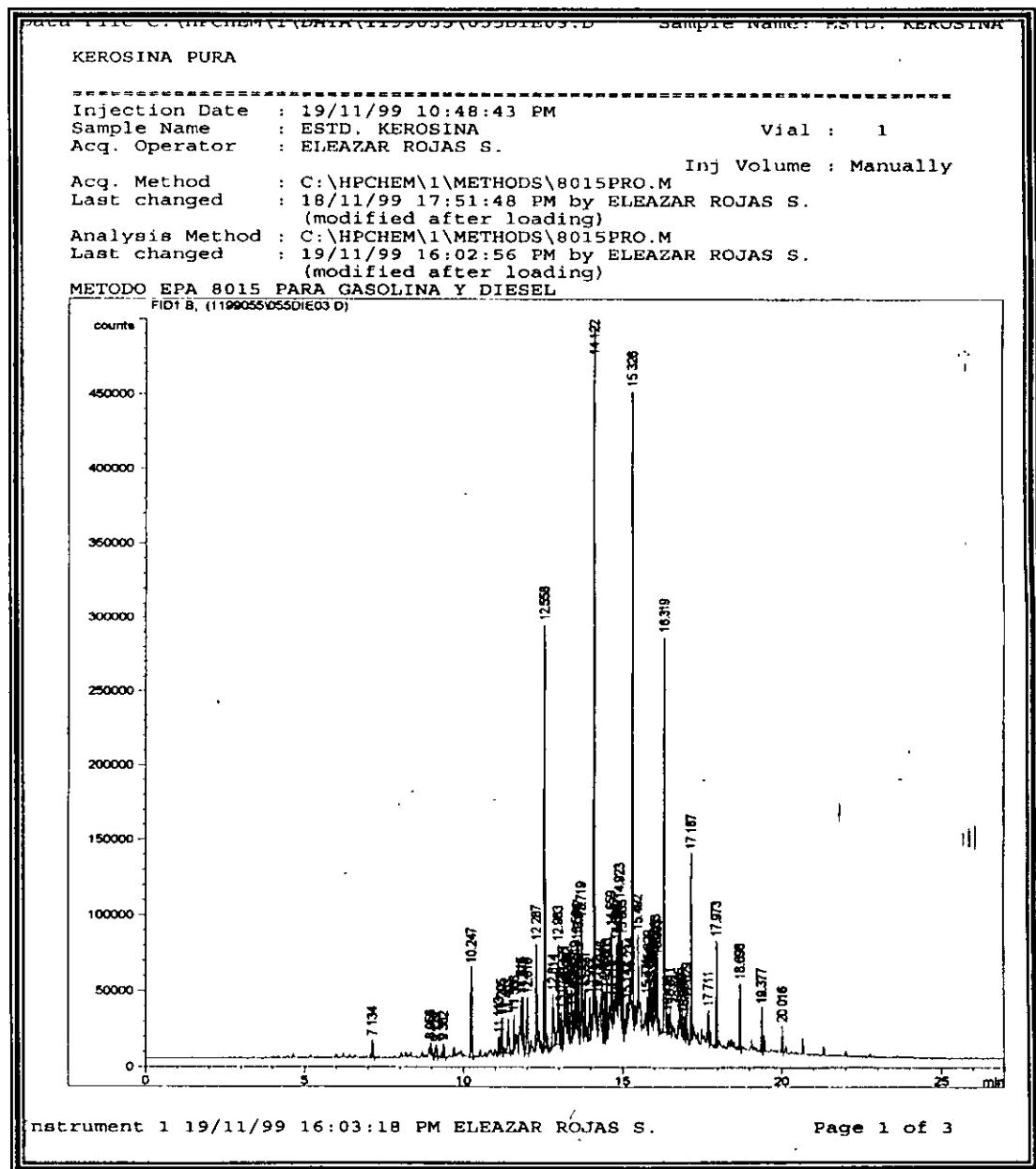
Instrument 1 19/11/99 16:03:05 PM ELEAZAR ROJAS S.

Page 1 of 3

Turbosina



Kerosina

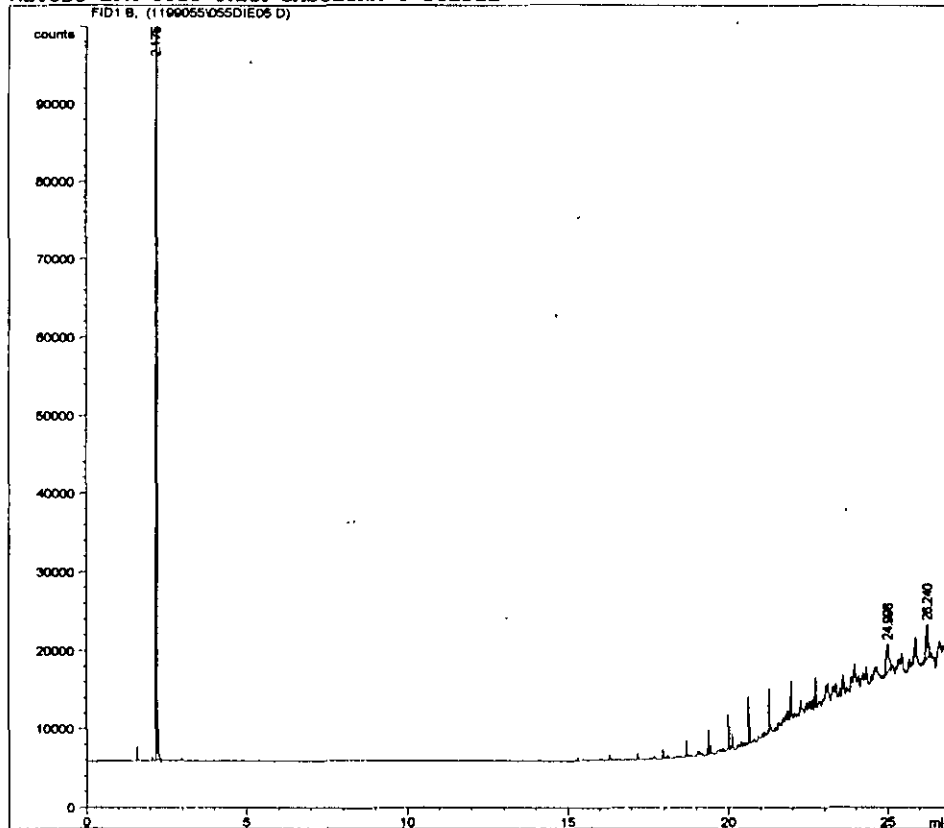


Aceite Lubricante

ACEITE MEXLUB SAE 40 PEMEX

Injection Date : 19/11/99 12:19:02 PM
Sample Name : ESTD. ACEITE LUB Vial : 1
Acq. Operator : ELEAZAR ROJAS S. Inj Volume : Manually
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\8015PRO.M
Last changed : 19/11/99 12:44:44 PM by ELEAZAR ROJAS S.
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\8015PRO.M
Last changed : 19/11/99 16:04:08 PM by ELEAZAR ROJAS S.
(modified after loading)

METODO EPA 8015 PARA GASOLINA Y DIESEL



Instrument 1 19/11/99 16:04:12 PM ELEAZAR ROJAS S.

Page 1 of 2

Problemática para la Identificación y Cuantificación de HCs en Suelos y Aguas Subterráneas

- * Los HCs de importancia ambiental son generalmente mezclas complejas como la gasolina, el diesel, el petróleo crudo, etc.
- * Por lo que al ingresar al suelo, sufren cambios importantes en su composición debido a los procesos de intemperización:
 - * Volatilización de compuestos ligeros
 - * Adsorción selectiva en componentes del suelo
 - * Biodegradación selectiva de componentes de las mezclas
 - * Solubilización y transporte selectivo

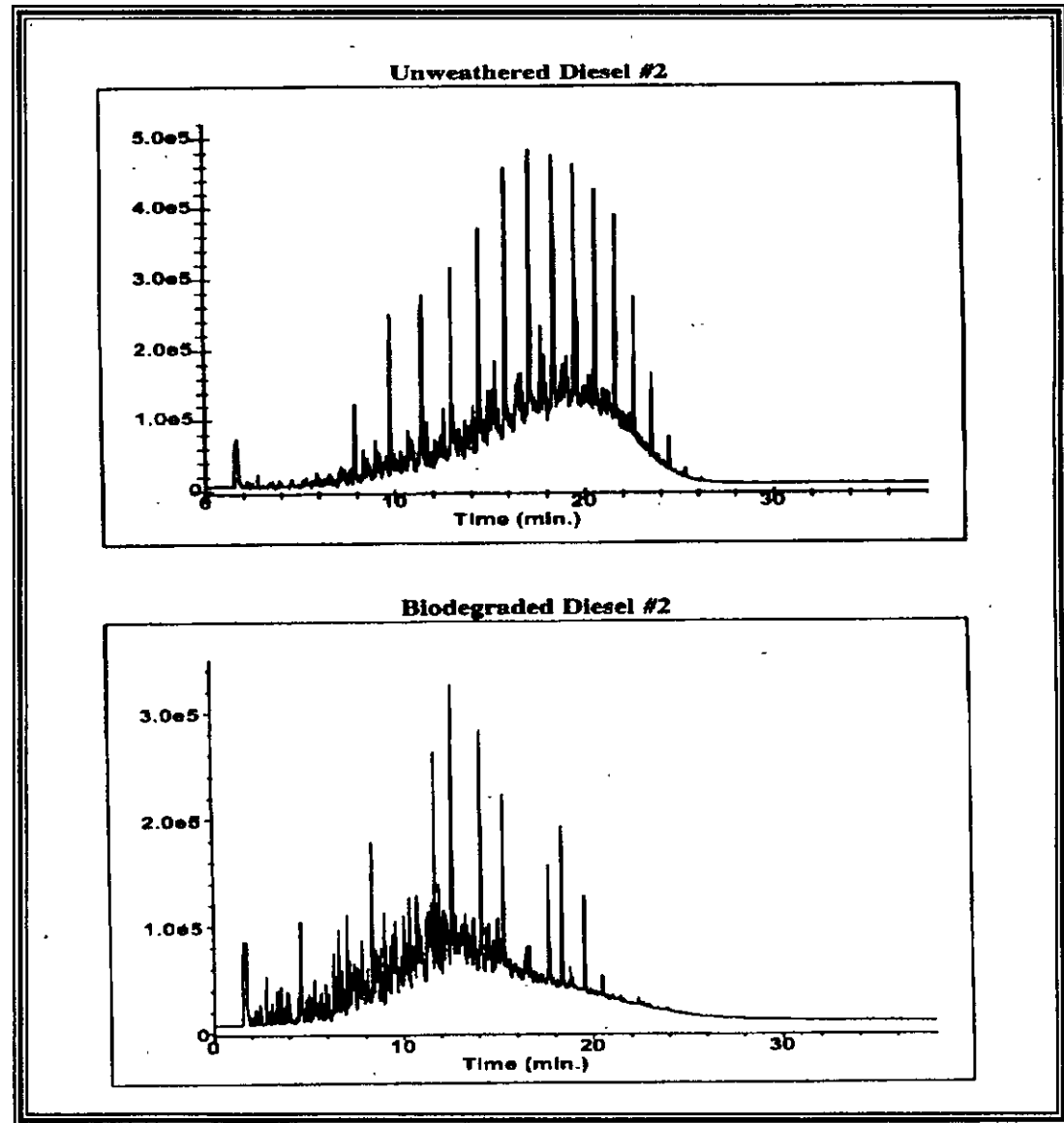
Problemática para la Identificación y Cuantificación de HCs en Suelos y Aguas Subterráneas

- *Lo anterior cambia los perfiles cromatográficos que sirven como base para su identificación.
- *Además, en el caso del método 418.1 cambia la respuesta cuantitativa del producto, por lo que en muchos casos, no es proporcional su disminución respecto a la pérdida real de HCs.
- *Como la cuantificación cromatográfica esta basada en estándares de productos comerciales "frescos", la cuantificación de muestras intemperizadas, no es exacta.

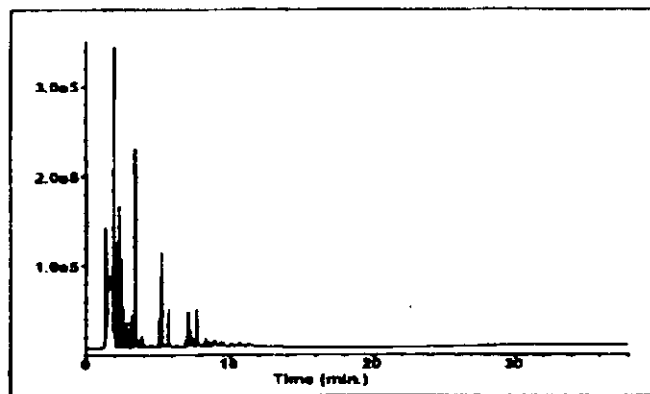
Problemática para la Identificación y Cuantificación de HCs en Suelos y Aguas Subterráneas

- *Lo anterior se evita al utilizar la cuantificación por medio de estándares internos y no relacionada a una mezcla de HCs comercial (como gasolina o diesel), sino a un producto puro.

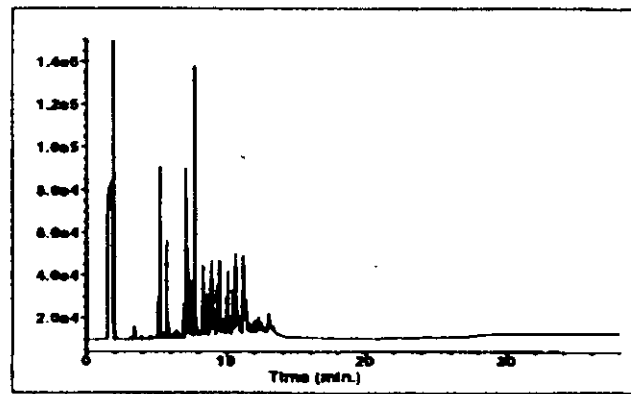
Intemperización del Diesel



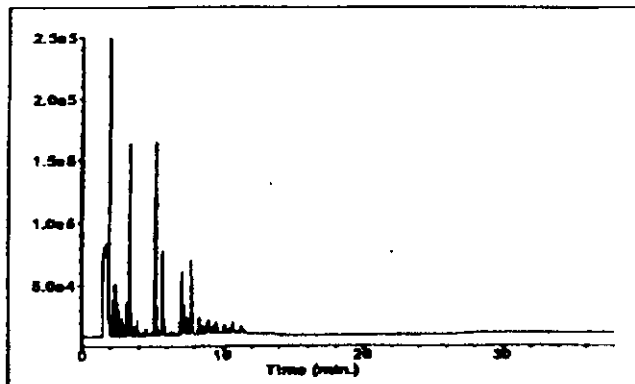
Intemperización de la Gasolina



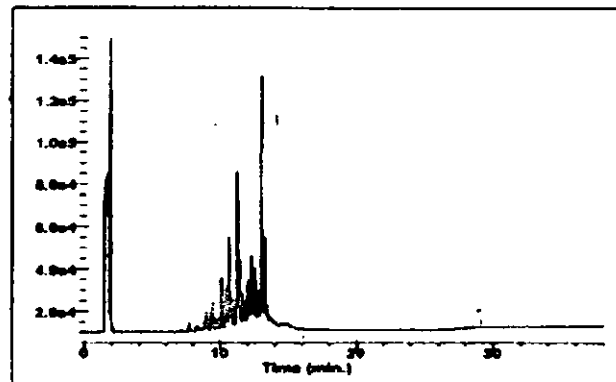
0% Evaporated Gasoline



86% Evaporated Gasoline



58% Evaporated Gasoline



98% Evaporated Gasoline

El Reporte de Resultados Analíticos (1)

- * El reporte de resultados de las mediciones efectuadas debe contener al menos:
 - * Resultados Analíticos en un formato que cumpla con los requisitos de la NMX CC 13 con los siguientes anexos:
 - * Cadenas de Custodia Internas
 - * Memorias de cálculo de los lotes analíticos, que sean rastreables.
 - * Documentos emitidos por los instrumentos de medición (Cromatogramas, espectros, gráficas, etc.)

El Reporte de Resultados Analíticos (2)

- * Reporte de Control de Calidad Estadístico
- * Reporte de Control de Calidad de las Muestras

**TODOS LOS ELEMENTOS ANTERIORES
DEBEN SER RASTREABLES CON LOS
REGISTROS BASICOS DEL LABORATORIO
(BITACORAS DE LOS ANALISTAS)**

La Auditoría Postanalítica

- * Después de haber recibido los resultados analíticos, el Cliente deberá regresar al Laboratorio y verificar que los resultados analíticos son rastreables y trazables y asegurarse que todo lo que el laboratorio dijo, este respaldado y sea legalmente defendible.

Conclusiones

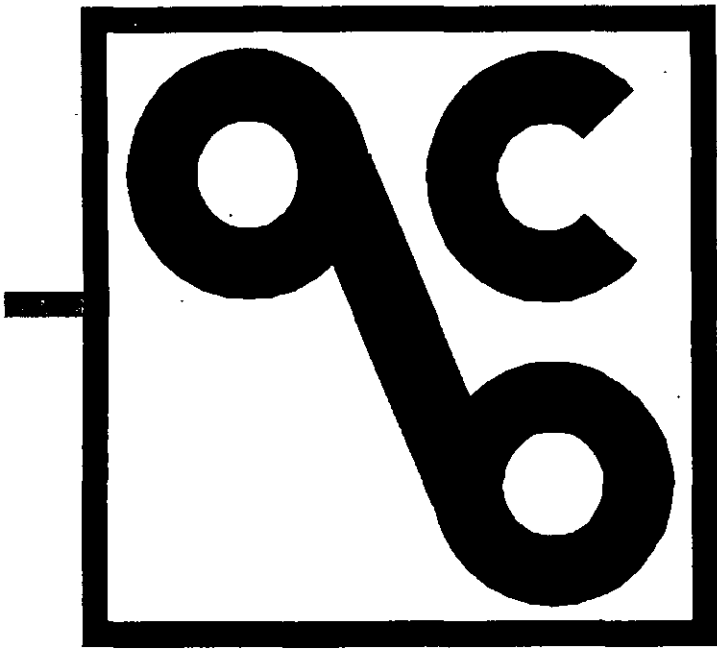
- * ANTES DE CONTRATAR A UN LABORATORIO, CONOZCANLO FISICAMENTE AL MENOS.
- * NUNCA SE DEBE INICIAR UN PROYECTO DE BIOREMEDIACION DE SUELOS O ACUIFEROS SINO SE HA ELABORADO UN PLAN DE QA/QC CON EL LABORATORIO SELECCIONADO.
- * EL TIEMPO INVERTIDO SERA AMPLIAMENTE RECOMPENSADO POR LA SEGURIDAD EN LOS DATOS ANALITICOS.

Conclusiones

- * CUANDO SE REALICEN ESTUDIOS DE BIORREMEDIACION, NUNCA SE DEBE UTILIZAR COMO PARAMETRO DE CONTROL LOS TPHs POR EL METODO 418.1 DEBIDO A SU POCA ESPECIFICIDAD.
- * SE DEBE UTILIZAR EL 8015B YA SEA EN SU MODALIDAD DE HRG O HRD Y PREFERENTEMENTE CUANTIFICAR POR MEDIO DE UN ESTANDAR INTERNO Y EXPRESARLO COMO EQUIVALENTES DE CARBON.

Conclusiones

- * UNA BIORREMEDIACION DE UN SUELO O AGUA CONTAMINADO CON HCs NO SERA COMPLETA SINO SE EVALUAN LOS PARÁMETROS DE RIESGO (BTEXs) Y LOS DE CONTAMINACION (HRG, HRD, TPHRH o TPHR).
- * SIEMPRE SE DEBE UTILIZAR EL MISMO METODO PARA EVALUAR EL ÉXITO DE UNA BIORREMEDIACION (EL MISMO ANTES Y DESPUES).



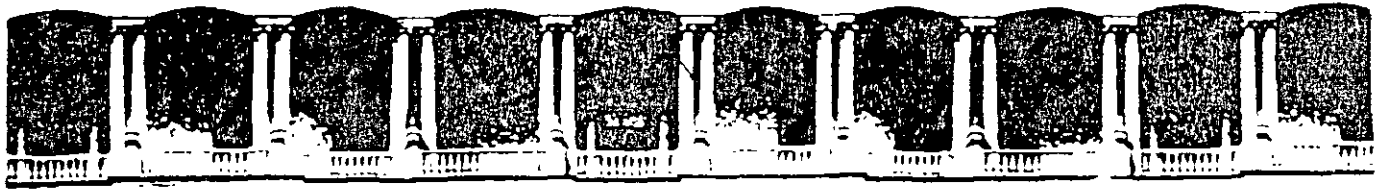
Para mayor información:

Q. Juan Ignacio Ustaran C.

Tels: 544 1362, 549 7202
544 5032, 544 2173

Fax: 544 1422

Email: jiustaran@spin.com.mx



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 19971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

**BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA
CONTAMINADA**

TEMA

ARTICULO TÉCNICO - TEORICO

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO 2001**

Aplicación de técnicas de biología molecular para la detección y monitoreo de bacterias degradadoras de contaminantes orgánicos

JASMINKA MILCIC-TERZIC* Y SUSANA SAVAL

Coordinación de Bioprocesos Ambientales, Instituto de Ingeniería, UNAM

RESUMEN

Los métodos tradicionales para el conteo de bacterias generalmente subestiman el número real debido a la dificultad de cultivar todas las poblaciones presentes. Del mismo modo, es difícil determinar la actividad microbiana de una muestra en el laboratorio sin que sufra alteraciones. Para resolver estos problemas se han desarrollado nuevos métodos basados en el análisis de ácidos nucleicos. En el presente trabajo se describen algunas técnicas de biología molecular para la detección, aislamiento y monitoreo de bacterias degradadoras de contaminantes orgánicos presentes en suelos y aguas, entre ellos hidrocarburos y compuestos clorados. Las técnicas incluyen la reacción en cadena de polimerasa (PCR), el uso de sondas genéticas y la hibridación de ácidos nucleicos.

PALABRAS CLAVE: biodegradación, biorremediación, genes catabólicos, hibridación de ácidos nucleicos, sondas genéticas

INTRODUCCIÓN

El mayor avance de la microbiología ambiental en la última década ocurrió con la aplicación de los métodos basados en el análisis de ácidos nucleicos para detectar genes catabólicos de bacterias y sus niveles de expresión en muestras ambientales. Los métodos de la microbiología clásica, que se basan en el aislamiento y cultivo de microorganismos, no necesariamente permiten reproducir en el laboratorio las condiciones que prevalecen en el ambiente de donde provienen los microorganismos. Se ha reportado que únicamente del 0.01 a 12% de los microorganismos presentes en una muestra ambiental, pueden ser cultivados en el laboratorio (Atlas, 1984). Los métodos microbiológicos clásicos requieren del orden de semanas o incluso meses para el aislamiento de los microorganismos, en comparación con los métodos moleculares en donde solo se requieren días, ya que se basan en la detección directa de genes catabólicos y ARNm (ácido ribonucleico mensajero) sin la necesidad de cultivos previos. Sin embargo, el bajo costo de los métodos microbiológicos clásicos comparado con los moleculares que requieren de equipo especializado, es el elemento que hasta la fecha, sigue manteniendo el uso de los primeros.

Los ácidos nucleicos se extraen de la mayor parte de los microorganismos presentes en las muestras de suelo o agua contaminados, incluyendo aquellos que son difíciles de cultivar en el laboratorio, de aquí que la respuesta que se obtiene es

muy representativa. Para los análisis, las muestras se congelan inmediatamente después de que se obtienen, con lo cual se previenen los cambios en la estructura y actividad metabólica de los microorganismos que podrían ocurrir durante la incubación. Los métodos moleculares representan una herramienta muy poderosa por su gran sensibilidad y especificidad. Por ejemplo, cuando se aplican bajo condiciones muy controladas, una sonda genética de 17 pares de bases (pb) es capaz de detectar un gen único dentro del genoma cuyo tamaño es de 3×10^9 pb (Berent *et al.*, 1985). Esta gran sensibilidad y especificidad proviene de los enlaces de hidrógeno entre los nucleótidos complementarios.

A través de las técnicas moleculares es posible conocer la estructura de una comunidad microbiana, la dinámica de cierta población y la frecuencia en la que se encuentran los genes catabólicos. Una vez que se ha detectado la capacidad degradativa, las bacterias de interés se pueden aislar y someter a un proceso de enriquecimiento, como una manera de incrementar la biomasa que posteriormente puede ser inoculada al sitio contaminado, por ejemplo, durante la biorremediación de suelos, y cuerpos de agua.

EXTRACCIÓN DE ACIDO DESOXIRIBONUCLEICO (ADN)

Cuando se trata de muestras de agua, se requiere partir de grandes volúmenes de muestra, la cual debe de concentrarse,

para ello la técnica más recomendada es la filtración. Posteriormente, las células se someten a una lisis celular para continuar con la extracción de ADN (Sambrook *et al.*, 1989). El ADN así obtenido generalmente es de alta pureza y está constituido por fragmentos de gran tamaño, entre 10 y 40 kilobases (kb).

En el caso de muestras de suelo existen varios métodos de extracción de ADN, para la elección del más adecuado se debe de considerar lo siguiente: tipo y cantidad de suelo, calidad y cantidad de ADN que se desea obtener, disponibilidad de equipos y reactivos, tiempo y costo requeridos. En la figura 1 se muestra el procedimiento general para la extracción y análisis de ADN proveniente de muestras de suelo, para la cual existen dos diferentes estrategias. La primera consiste en separar las bacterias del suelo para posteriormente, extraer su ADN (Holben *et al.*, 1988 y Steffan *et al.*, 1988) y en la segunda estrategia se utiliza la muestra completa de suelo, se provoca la lisis de las bacterias que están adheridas, para después extraer y purificar el ADN (Ogram *et al.*, 1987; Porteus y Armstrong, 1993, y Knaebel y Crawford, 1995).

Para la primera opción, la muestra de suelo se mezcla con polivinilpirrolidona (PVP) y se somete de tres a siete ciclos de homogenización y centrifugación con la finalidad de liberar las bacterias que se encuentran adheridas a las partículas de suelo. Aproximadamente, el 30% de las bacterias se liberan (Steffan *et al.*, 1988). Después se extrae el ADN de la biomasa mediante el método basado en la lisis alcalina (Sambrook *et al.*, 1989). En caso necesario, el ADN se puede purificar un poco más por centrifugación en un gradiente de cloruro de cesio o filtrando en una columna de hidroxapatita. El tamaño de los fragmentos de ADN extraído por la lisis directa está en el intervalo de 0.1 a 50 kb (Saano *et al.*, 1993). Cuando se utiliza la segunda estrategia, aplicando una lisis directa a la muestra de suelo, el principal problema es obtener el ADN de alta pureza. La presencia de contaminantes, la consistencia de las arcillas y las fracciones orgánicas constituidas por los ácidos húmicos y lúlvicos interfieren en la extracción y purificación del ADN. Las arcillas muestran cierta tendencia de adsorber ADN, mientras que los ácidos orgánicos tienden a coprecipitar con el ADN. Cuando el problema es alta concentración de contaminantes, la muestra se puede diluir, pero al mismo tiempo se disminuye la sensibilidad del método. En caso de elegir esta técnica, el proceso de purificación requiere ser optimizado y se recomienda disminuir los pasos de manipulación para evitar posibles contaminaciones. En el cuadro 1 se citan los métodos reportados para determinar la calidad y cantidad del ADN aislado.

EXTRACCIÓN DE ACIDO RIBONUCLEÍCO (ARN)

También se han desarrollado técnicas para la extracción de ARN a partir de muestras ambientales (Tsay y Olson, 1990). La ventaja de analizar el ARN en lugar de ADN es que permite determinar no únicamente la presencia de cierto gen, sino también su nivel de expresión. El ARNm se transcribe a partir de ADN en el proceso llamado transcripción, en donde el ARNm a su vez codifica para proteínas celulares (figura 2). Es mucho más fácil medir la expresión de ARNm que la concentración y cinética de la enzima correspondiente. El proceso de aislamiento

de ARNm a partir de muestras ambientales es todavía una tarea difícil, porque el ARNm representa únicamente el 5 % del ARN total de la célula.

La técnica de PCR (Polimerase Chain Reaction) se adaptó también para ARN (llamada RT-PCR) donde el ARN primero se transcribe a ADN con ayuda de transcriptasa reversa y posteriormente se aplica la PCR. El primer estudio ambiental donde se aplicó la medición del ARNm fue de Fleming *et al.* (1993), éstos autores determinaron la expresión del gen *nahA* que codifica para la dioxigenasa de naftaleno, en experimentos a nivel de microcosmos utilizando un suelo contaminado con hidrocarburos poliaromáticos. Ellos demostraron la correlación entre la biodegradación del naftaleno marcado radioactivamente (¹⁴C-naftaleno) y el aumento de la expresión del gen *nahA*.

REACCIÓN EN CADENA DE LA POLIMERASA (PCR)

La técnica de PCR fue desarrollada en 1985 y desde entonces se convirtió en el mayor avance tecnológico de la biología molecular (Saiki *et al.*, 1985). La técnica permite la amplificación *in vitro* de fragmentos específicos de ADN de interés, durante un proceso con la enzima termoestable de polimerasa de ADN. Después de 20 ciclos de amplificación, la "secuencia blanco" se amplifica un millón de veces (2^{20}) si la eficiencia es de 100%. El mecanismo de reacción, la concentración de reactivos y las condiciones de reacción han sido ampliamente reportadas en la literatura (Innis y Gelfand, 1990, Saiki, 1992). Al paso

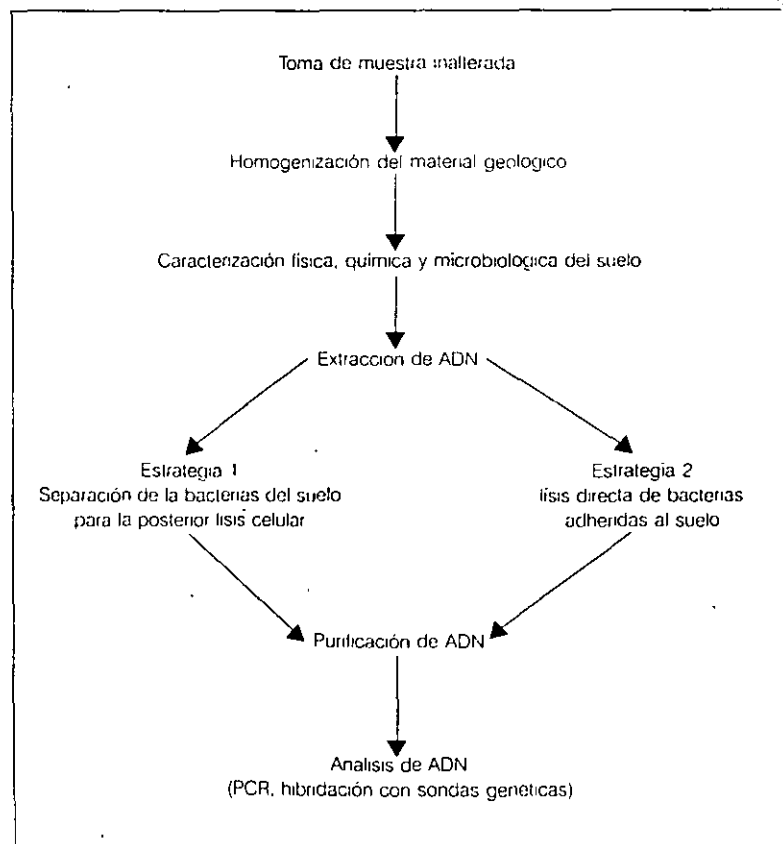


Figura 1. Procedimiento general para la extracción y análisis de ADN en muestras de suelo

CUADRO 1. MÉTODOS PARA EL ANÁLISIS DE ADN A PARTIR DE MUESTRAS DE SUELO Y AGUA CONTAMINADOS		
Método	Comentarios	Referencia
Desnaturalización térmica	Se determina % mol (G+C)	Torsvik (1980)
Absorbancia 260 / 230 nm	Se considera que el ADN es puro cuando la relación es mayor de 1.5	Ogram <i>et al.</i> (1987) Steffan <i>et al.</i> (1988)
Absorbancia 260 / 280 nm	Se considera que el ADN es puro cuando la relación está entre 1.8-2.0	Ogram <i>et al.</i> (1987) Steffan <i>et al.</i> (1988)
Fluorometría	Cuantifica ADN	Leung <i>et al.</i> (1995)
Electroforesis en gel de agarosa	Se determina tamaño y pureza de ADN	Sambrook <i>et al.</i> (1989)
Hibridación de Southern	Se detectan secuencias específicas de ADN	Holben <i>et al.</i> (1988)
Hibridación en colonia	Se determina el porcentaje de colonias degradadoras	Saylor <i>et al.</i> (1985)
Ultracentrifugación en el gradiente de Cs / EtBr	Separa el ADN cromosomal del plasmídico y se determina el contenido de G + C	Holben <i>et al.</i> (1988). Ogram <i>et al.</i> (1987)
PCR	Se amplifican secuencias específicas	Bej <i>et al.</i> (1990) Fleming <i>et al.</i> (1994)

Adaptado de Trevors, 1992

del tiempo, esta técnica ha mostrado ser una herramienta de gran utilidad para la detección de genes catabólicos involucrados en la degradación de contaminantes en muestras ambientales. Los principales componentes de la reacción de PCR son: la secuencia que se pretende amplificar, los "primers" preparados previamente, la enzima más común Taq DNA polimerasa y los nucleótidos, todo en una mezcla con la solución amortiguadora. Un ciclo de PCR consiste de 3 pasos: desnaturalización de las cadenas de ADN, alineamiento de los "primers" y extensión. Los "primers" son oligonucleótidos que reconocen los nucleótidos a los costados de la secuencia blanco y permiten que se le adhiera la enzima Taq polimerasa para que comience el proceso de polimerización.

Existen variaciones de la técnica de PCR, por ejemplo AP-PCR ("arbitrarily primed PCR") también llamado RAPD ("randomly amplified polymorphic DNA") y rep-PCR ("repetitive PCR"), donde se usa un solo "primer" para amplificar una región específica, pero no definida del genoma. De esta manera se obtiene un patrón de los fragmentos de ADN ("fingerprint") que permite identificar a un microorganismo específico. La ven-

taja de estas técnicas en comparación con la PCR clásica es que se pueden aplicar sin tener información previa sobre el sistema genético del microorganismo de interés.

DESARROLLO DE SONDAS GENÉTICAS

Las sondas genéticas se han desarrollado con el fin de detectar secuencias nucleotídicas específicas. Las sondas que más se utilizan en la práctica son los oligonucleótidos (menos de 40 pb) que se sintetizan químicamente en gran cantidad. Son de alta especificidad y se utilizan principalmente para detectar mutaciones en los ensayos de hibridación y como "primers" en la PCR. También, los productos de PCR de hasta 1000 pb se pueden marcar y servir como sondas genéticas. Los métodos de marcaje pueden ser radioactivos o inmunoenzimáticos. El marcaje radioactivo se utiliza cada vez menos por los problemas de generación de desechos, necesidad de personal calificado, así como instalaciones de seguridad. Los ensayos inmunoenzimáticos incluyen el uso de biotina y de colorantes bioluminiscentes.

Las sondas genéticas se diseñan con base en los genes

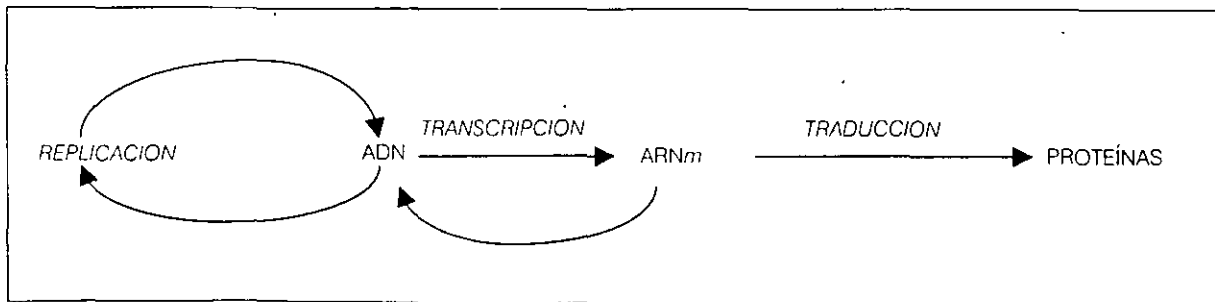


Figura 2. Preservaciones y transmisión de la información genética.

que codifican para enzimas clave de las rutas de biodegradación. Se preparan con ayuda de la PCR usando "primers" de 30 nucleótidos aproximadamente, cuya secuencia se toma de la literatura. En el cuadro 2 se presenta una lista de sondas genéticas que han sido diseñadas para detectar bacterias responsables de la degradación completa de hidrocarburos y de compuestos clorados.

La sonda *xylE* está diseñada para la enzima clave en la degradación completa de tolueno que es la catecol 2,3-dioxigenasa, la cual convierte el catecol a semialdehído 2-hidroximucónico. El gen *xylE* que codifica para la síntesis de la enzima, está situado en el plásmido TOL de la bacteria *Pseudomonas putida* ATCC 23973 (Nakai et al., 1983). Las bacterias que degradan hidrocarburos alifáticos de cadena corta (C₆ a C₁₂) poseen el plásmido OCT que contiene el gen *alkB*, el cual codifica para la enzima hidroxilasa de alcano. El gen *ndoB*, proveniente del plásmido NAH, codifica para una subunidad del sistema enzimático de la dioxigenasa de naftaleno. Se ha demostrado que este sistema enzimático es responsable de la degradación inicial del naftaleno catalizando la incorporación de dos átomos del oxígeno molecular al núcleo aromático de naftaleno. La enzima crucial en este sistema es el producto del gen *ndoB*, que cataliza la oxidación del naftaleno a *cis*-dihidrodiol naftaleno. Para amplificar los fragmentos de los genes *xylE*, *alkB* y *ndoB* se usan los "primers" cuyas secuencias se presentan en el cuadro 5, que una vez amplificados y marcados servirán como sondas.

Para la degradación de tricloroetileno (TCE) existen varias sondas, entre ellas, *pmoB*, *mmoX* y *mxoF*. Las bacterias metanótrofas oxidan el metano a metanol usando el complejo enzimático de monooxigenasa de metano (MMO). Estas bacterias tienen un interés particular por su capacidad para transformar

los compuestos alifáticos clorados incluyendo el tricloroetileno (TCE). Los metanótrofos poseen las oxigenasas catabólicas que catalizan la incorporación del oxígeno a sustratos orgánicos permitiendo la transformación de los compuestos alifáticos clorados. El gen *mmoX* codifica para la MMO que se encuentra en forma soluble (sMMO), mientras que el gen *pmoB* codifica para la MMO unida a la membrana celular (pMMO). Todos los metanótrofos y unos metilótrofos contienen el gen *mxoF* que codifica para la enzima dehidrogenasa de metano, responsable de la conversión de metanol a formaldehído.

Para la detección de las bacterias degradadoras del herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) se desarrollaron dos sondas *tfdA* y *tfdB* a base de los genes correspondientes que codifican para la síntesis de 2,4-D monooxigenasa y 2,4-D hidroxilasa. La sonda de *bphC* es la más utilizada en la detección de las bacterias con la capacidad degradativa de los bifenilos policlorados (BPCs). Deriva de la región conservativa del gen *bphC* aislado de varias bacterias degradadoras de BPCs. Este gen codifica la enzima dioxigenasa de 2,3-dihidrobifenilo que cataliza la ruptura del anillo aromático dihidroxilado del bifenilo clorado.

Las sondas genéticas se pueden aplicar también durante la detección, aislamiento y monitoreo de ciertos grupos de bacterias, como por ejemplo, las bacterias nitrificantes y sulfatorreductoras. El paso esencial en el proceso de nitrificación es la oxidación de amoníaco a nitrato a través del intermediario hidroxilamina por la monooxigenasa de amoníaco (AMO), enzima clave en el ciclo del nitrógeno. Las bacterias sulfatorreductoras utilizan el sulfato como aceptor final de electrones, reduciéndolo a sulfuro de hidrógeno durante su desarrollo. Estas bacterias poseen reductasas de sulfato y de sulfito.

Cuando ya se tienen preparadas las sondas genéticas, el

CUADRO 2. SONDAS GENÉTICAS DISEÑADAS PARA LA DETECCIÓN DE BACTERIAS DEGRADADORAS DE CONTAMINANTES ORGÁNICAS

Contaminante	Sonda genética	Enzima clave	Bacteria control
tolueno	<i>xylE</i>	catecol 2,3 dioxigenasa	<i>Pseudomonas putida</i> ATCC 23973
naftaleno	<i>ndoB</i>	dioxigenasa de naftaleno	<i>P. putida</i> ATCC 17484
n-alcanos (C ₆ -C ₁₂)	<i>alkB</i>	hidroxilasa de alcano	<i>P. oleovorans</i> ATCC 29347
tricloroetileno	<i>pmoB</i>	monooxigenasa de metano	<i>Methylococcus capsulatus</i>
tricloroetileno	<i>mmoX</i>	monooxigenasa de metano	<i>Methylococcus capsulatus</i>
tricloroetileno	<i>mxoF</i>	dehidrogenasa de metano	<i>Methylococcus capsulatus</i>
amoníaco	<i>amoA</i>	monooxigenasa de amoníaco	<i>Nitrosomonas europaea</i> ATCC 25978
ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	<i>tfdA</i>	2,4-D monooxigenasa	<i>Alcaligenes eutrophus</i> JMP134
ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	<i>tfdB</i>	2,4-D hidroxilasa	<i>Alcaligenes eutrophus</i> JMP134
bifenilos policlorados (BPCs)	<i>bphC</i>	dioxigenasa de 2,3 dihidrobifenilo	<i>P. putida</i> KF715

Adaptado de *Microbial Insights*, Inc. 1998

CUADRO 3. "PRIMERS" PARA LA AMPLIFICACIÓN DE GENES CATABÓLICOS POR PCR

Gen catabólico	Secuencia de los "primers"	Tamaño del fragmento de PCR (pb)	Bacteria control	Referencia
<i>xylE</i> forward reverse	5'-GTGTCTATCTGAAGGCTTGG-3' 5'-ATAGAAACCGAGCACCTTGG-3'	404	<i>P. putida</i> ATCC 23973	Nakai <i>et al.</i> , 1983
<i>alkB</i> forward reverse	5'-TGGCCGGCTACTCCGATGATCGGAATCTGG-3' 5'-CGCGTGGTGATCCGAGTGCCGCTGAAGGTG-3'	870	<i>P. oleovorans</i> ATCC 29347	Kok <i>et al.</i> 1989
<i>ndoB</i> forward reverse	5'-CACTCATGATAGCCTGATTCCTGCCCCCGGCG-3' 5'-CCGTCCACACACACCCATGCCGCTGCCG-3'	641	<i>P. putida</i> ATCC 17484	Kurkela <i>et al.</i> , 1988

siguiente paso es aplicar las técnicas de hibridación con el ADN total extraído de la muestra ambiental que se pretende analizar. Casi todas las técnicas de hibridación se basan en la desnaturalización de las cadenas de ADN, introducción de sondas genéticas y realineamiento de las bases complementarias formando los híbridos de doble cadena. El grado de complementariedad entre las cadenas es el factor más importante que influye a la hibridación, además de la longitud y concentración de la secuencia nucleotídica y de la sonda genética, así como la temperatura y la concentración de las soluciones amortiguadoras.

DETECCIÓN DE GENES CATABÓLICOS EN MUESTRAS DE SUELO CONTAMINADO

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos de algunas experiencias enfocadas a la detección de los genes catabólicos relacionados con la degradación de tolueno (*xylE*) y naftaleno (*ndoB*) en consorcios microbianos aislados de un suelo contaminado con diesel, mediante el uso de la técnica de PCR (Milic-Terzic *et al.*, 1999). Éstos fueron cultivados en medio mineral con diesel, naftaleno y tolueno como únicas fuentes de carbono. De cada biomasa recuperada se extrajo el ADN y fue examinado por PCR para detectar la presencia de los genes catabólicos. Los controles positivos fueron cepas de colección reportadas como degradadoras de tolueno (*P. putida* ATCC 23973) y naftaleno (*P. putida* ATCC 17484). En el ADN extraído del consorcio de diesel se pudieron detectar los dos genes catabólicos, *xylE* y *ndoB*, ya que el diesel es una mezcla de varios hidrocarburos, entre ellos el tolueno y naftaleno. En el ADN de consorcio de tolueno se pudo detectar únicamente el gen *xylE*, mientras que en el ADN de consorcio cultivado en naftaleno se detectó solamente el gen *ndoB*. Con estos resultados se demostró que en el suelo contaminado con diesel están presentes consorcios microbianos nativos que poseen los genes catabólicos involucrados en la degradación de tolueno y naftaleno, y que la secuencia nucleotídica es muy parecida a la de los genes de las bacterias control. Lo anterior sugiere que estos genes se pueden usar como marcadores universales para examinar el potencial biodegradativo de un suelo contaminado con hidrocarburos.

DISCUSIÓN

En los últimos años, las técnicas moleculares se han convertido en los países desarrollados, en procedimientos rutinarios para investigaciones con enfoque ambiental. La técnica de PCR tiene gran utilidad en la detección del potencial de biodegradación de especies microbianas sobre contaminantes de suelos y cuerpos de agua, o bien, en el monitoreo de las poblaciones degradadoras durante procesos de biorremediación.

La mayor limitación para aplicar los métodos moleculares es el conocimiento básico todavía incompleto de las vías biodegradativas de los diferentes contaminantes. En el presente, el conocimiento de la bioquímica y la genética de bacterias degradadoras es amplio, aunque todavía está limitado solamente a ciertos sistemas que se consideran modelo (cuadro 2). Su relevancia es también cuestionable, porque en un ambiente contaminado pueden existir otros sistemas biodegradativos que no se conocen todavía y tal vez podrían tener mayor participación en procesos de biorremediación. Un ejemplo de esto es el plásmido NAH7 que contiene información genética para la degradación de naftaleno, a través de otra vía biodegradativa en *Pseudomonas paucimobilis*, que no se basa en la enzima dioxigenasa de naftaleno (Ahn *et al.*, 1994). Probablemente, por esta razón la prueba genética *ndoB* no da la hibridación positiva con una cepa, aunque la bacteria tiene la capacidad de degradar el naftaleno. Debido a que las sondas genéticas pueden subestimar el potencial biodegradativo del ambiente particular, se recomienda que un proceso de biodegradación sea monitoreado con varias sondas, para obtener resultados más confiables.

CONCLUSIONES

Un continuo aporte de nueva información en bioquímica, genética y biología molecular de las vías biodegradativas microbianas expande las oportunidades de aplicación de técnicas moleculares a estudios ambientales. Sin embargo, la información por sí sola no puede resultar en la aplicación práctica de esos métodos, ya que el conocimiento de la biodiversidad de las secuencias catabólicas para los contaminantes más comunes e importantes es todavía incompleto. La necesidad

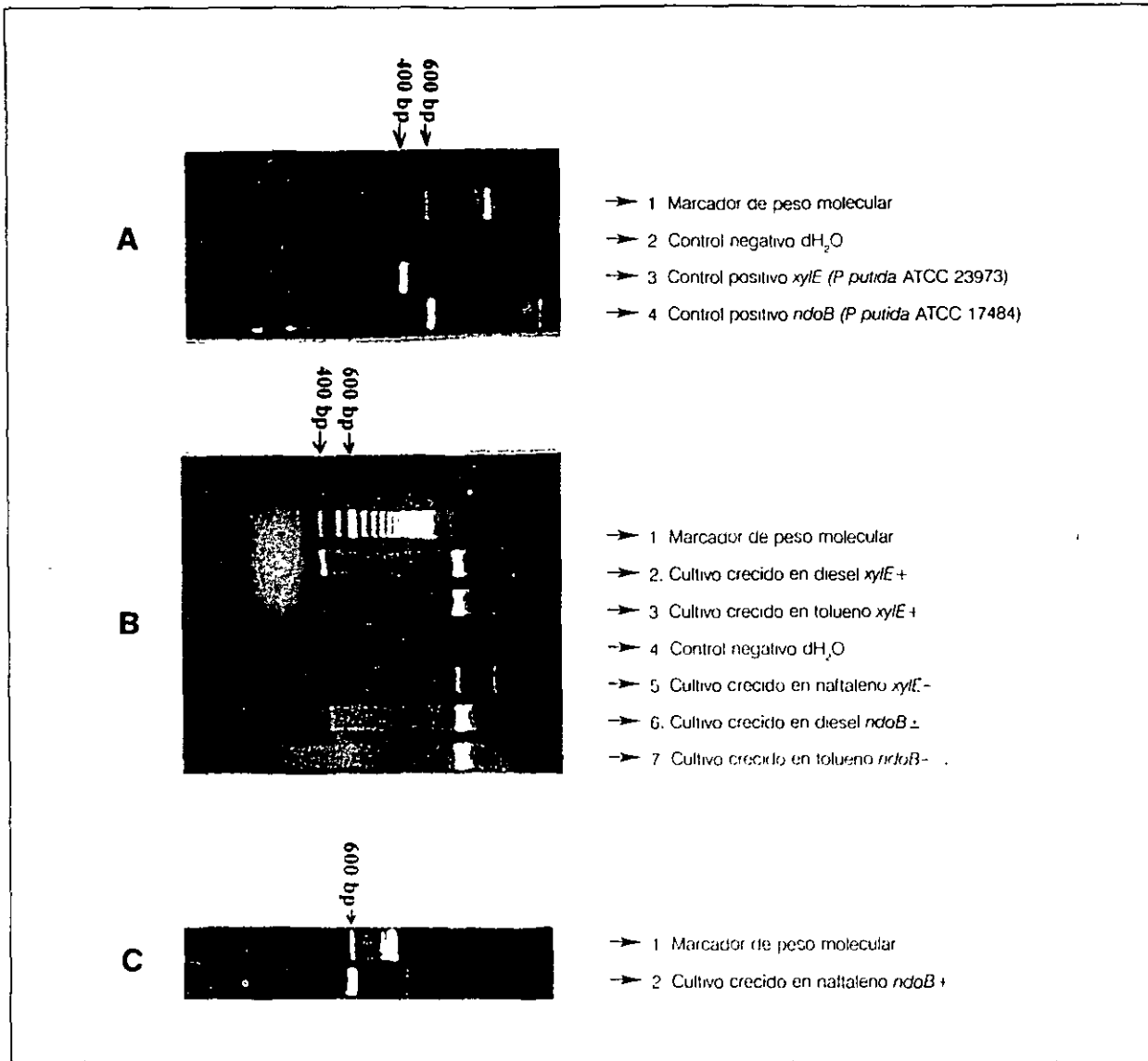


Figura 3. Detección de genes catabólicos en extractos o ADN obtenidos a partir de cultivos bacterianos crecidos en diesel, tolueno o naftaleno, como únicos substratos (Milic-Jezic et al., 1999)

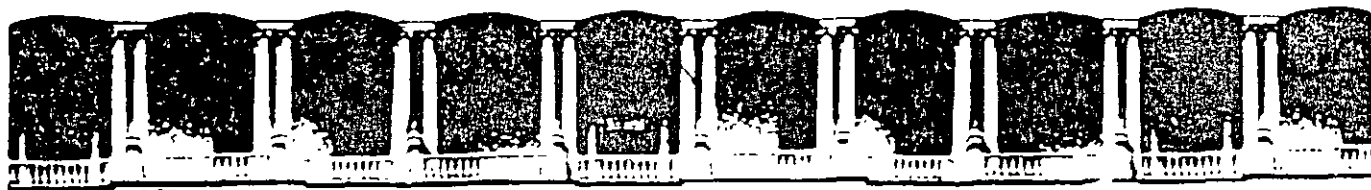
de resolver los problemas actuales aumentarán el uso de técnicas moleculares como herramientas valiosas en la práctica rutinaria □

REFERENCIAS

Ahn, Y., Sonesson A. and Saylor G.S. (1994) 94th General Meeting, Amer. Soc. Microbiol. May 23-27, Las Vegas, NV, p. 420
 Atlas, R.M. (1984) "Diversity of microbial communities." *Adv. Microbiol. Ecol.* 7: 1-48
 Berent, S.L., Mahmoudi, M., Torczynski, R.M., Bragg, P.V. and Bolton, A.P. (1985) "Comparison of oligonucleotide and long DNA fragments as probes in DNA and RNA dot, Southern, northern, colony and plaque hybridizations." *BioTechniques* 3: 208-220
 Bey, A.K., Steffan R.J., DiCesare J., Hall L. and Atlas R.M. (1990) "Detection of coliform bacteria in water by polymerase chain reaction and gene probes." *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 307-314
 Fleming, J., Sanseverino J., and Saylor G.S. (1993) "Quantitative relationship between naphthalene catabolic frequency and expression in predicting PAH degradation in soils at town gas manufacturing sites." *Env. Sci. Technol.* 27: 1068-1074

Fleming, C.A., Leung K.T., Lee H. and Trevors J.T. (1994) "Survival of *Lux* lac marked biosurfactant-producing *Pseudomonas aeruginosa* UG2L in soil monitored by nonselective plating and PCR." *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 1606-1613
 Holtken, W.E., Jansson J.K., Chelm B.K. and Tiedje J.M. (1988) "DNA probe method for the detection of specific microorganisms in the soil bacterial community." *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 703-711
 Innis, M.A. and Gelfand D.H. (1990) PCR protocols: A guide to methods and applications. New York, Academic Press, Inc. p. 3-12
 Knaebel, D.B. and Crawford R.L. (1995) "Extraction and purification of microbial DNA from petroleum-contaminated soil and detection of low number of toluene, octane and pesticide degraders by multiplex polymerase chain reaction and southern analysis." *Molecular Ecology* 4: 579-591
 Krok, M., Oldenhuis R., van der Linden M.P.G., Raatjes P., Kingma J., van Leeuwen P.H. and Wilhoit B. (1989) "The *Pseudomonas oleovorans* alkane hydroxylase gene." *J. Biol. Chem.* 264: 5435-5441
 Kurkela, S., Lehtvasilaini H., Palva E.T. and Teeri T.H. (1988) "Cloning,

- nucleotide sequence and characterization of genes encoding naphthalene dioxygenase of *Pseudomonas putida* strain NCIB 9816" *Gene* 73 355-362
- Leung, K., Cassidy M.B., Holmes S.B., Lee H. and Trevors H.T. (1995) "Survival of K-carrageenan-encapsulated and unencapsulated *Pseudomonas aeruginosa* UG2Lr cells in forest soil monitored by polymerase chain reaction and spread plating" *FEMS Microbiol Ecol* 16 71-82
- Microbial Insights, Inc (1998) Applying molecular techniques for solutions in microbiology Rockford, TN, USA
- Milic-Terzic, J., Lopez-Vidal Y., Vrvic M. y Saval S (1999) "Detection of catabolic genes in hydrocarbon microbial consortia degraders isolated from a diesel-contaminated soil" (Sometime a *Bioresource Technology*)
- Nakai C., Kugamiyama H. and Nozaki M (1983) "Complete nucleotide sequence the metapyrocatechase gene on the TOL plasmid of *Pseudomonas putida mt-2*" *Biol Chem* 258 (5) 2923-2928
- Ogram A., Sayler G.S. and Barkay T (1987) "The extraction and purification of microbial DNA from sediments" *J Microbiol. Methods* 7 57-66
- Porteus, L.A. and Armstrong J.L (1993) "A simple mini method to extract DNA directly from soil for use with polymerase chain reaction amplification" *Curr Microbiol* 27 115-118
- Saano, A., Kajalainen S. and Lindstrom K. (1993) "Inhibition of DNA immobilization to nylon membrane by soil compounds" *Microb Releases* 2 153-160
- Saiki, R.K., Scharf S., Faloona F., Mullis K.B., Horn G.T., Erlich H.A. and Arnheim N (1985). "Enzymatic amplification of b-globin genomic sequences and restriction site analysis for diagnosis of sickle cell anemia" *Science* 230 1350-1354
- Saiki, R.K. (1992) PCR technology Principles and applications for DNA amplification New York W.H. Freeman and Company, p 7-16
- Sambrook, J., Fritsch E.F. and Maniatis T (1989). Molecular cloning a laboratory manual, 2nd edn. Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor.
- Sayler, G.S., Shields M.S., Tedford E.T., Breen A., Hooper S.W., Sirotkin K.M. and Davis J.W (1985) "Application of DNA-DNA colony hybridization to the detection of catabolic genotypes in environmental samples" *Appl Environ Microbiol* 49 1295-1303
- Steffan, R.J., Goksoyr J., Buj A.K. and Aikis R.M. (1988). "Recovery of DNA from soils and sediments" *Appl Environ Microbiol* 54 2908-2915
- Torsvik, V. and Goksoyr J (1978) "Determination of bacterial DNA of soil bacteria" *Soil Biol Biochem* 10 7-12
- Trevors, J.T (1992) "DNA extraction from soil" *Microb Releases* 1 3-9
- Tsai, Y.L. and Olson B.H (1990) "Effects of Hg²⁺, CH₃-Hg⁺, and temperature on the expression of mercury resistance genes in environmental bacteria" *Appl. Environ Microbiol* 56 3266-3272



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 19971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

**BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA
CONTAMINADA**

TEMA

BIOSEGURIDAD EN MICROBIOLOGIA AMBIENTAL

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO 2001**

Bioseguridad en microbiología ambiental

Jasminka Milcic Terzic y Susana Saval*

Cuando los métodos de la biología molecular permitieron la manipulación genética de organismos, era de esperarse que la revolución científica repercutiera en los sectores agrícola, salud pública y calidad ambiental.

La aplicación comercial de la ingeniería genética es un proceso reciente, pero de muy rápida expansión

Es posible disponer en la actualidad de una variedad de productos novedosos, tales como semillas modificadas genéticamente, con altos rendimientos, especies vegetales resistentes a la sequía, control biológico de plagas, terapia para enfermedades de origen genético, tecnología de anticuerpos monoclonales (hibndomas) y microorganismos degradadores de contaminantes

De los campos del conocimiento involucrados en estos productos, la biotecnología vegetal y agrícola están a la vanguardia en el desarrollo y utilización masiva de organismos modificados genéticamente (OMG). En campos enfocados a la manipulación genética de microorganismos, invertebrados, animales superiores y peces el avance es menor

El poder de la ingeniería genética para crear nuevas características genéticas representa una gran promesa para resolver los problemas de suficiencia alimentaria, de salud y de control ambiental, pero también, como cualquiera nueva tecnología, provoca desconfianza y temor en la percepción social. La biotecnología, con su enorme potencial de afectar muy diversos sectores de las actividades humanas, no escapa a esta consideración; sin embargo, la experiencia demuestra que los riesgos de las nuevas tecnologías pueden ser llevados a un nivel aceptable para todos, mediante la formulación y el cumplimiento adecuado de ciertas normas genéticamente llamadas "bioseguridad". Este término des-



cribe las políticas y los procedimientos que se deben adoptar para asegurar que la aplicación de la biotecnología moderna no afecte negativamente a la salud pública o al ambiente en general. Lo anterior cobra mayor importancia al tomar como marco de referencia la globalización, en donde la biotecnología moderna actualmente forma parte de las políticas de libre comercio, lo que se traduce entonces en un interés meramente económico.

Las reacciones públicas ante la biotecnología moderna y sus productos van desde la oposición total apoyada en argumentos éticos e ideológicos, hasta su defensa incondicional como una solución libre de riesgos para satisfacer la demanda alimentaria. Mas allá de estos debates, el hecho es que muchos gobiernos han adaptado y creado reglamentos y normas, e incluso hasta instituciones enfocados a evaluar y manejar los riesgos asociados a la liberación al ambiente de OMG en sus territorios.

Regulación de la bioseguridad en México

Todo marco regulatorio debe estar en constante evolución como resultado de nuevos conocimientos o productos, así como de cambios en la política y en la percepción social. En los países en desarrollo existe en general una carencia de

mecanismos regulatorios formales de bioseguridad, los cuales deben basarse esencialmente en criterios para la evaluación del riesgo de acuerdo con fundamentos científicos y datos experimentales disponibles.

En México, en 1988 se recibió la primera solicitud de autorización para importar semillas de tomate transgénico portador del gen de la endotoxina de *Bacillus thuringiensis* (Bt). En ese tiempo existía el interés de una compañía transnacional de alimentos de realizar investigaciones en invernaderos y en campo. La entonces Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos dio la autorización de importación y las pruebas en campo se llevaron a cabo entre 1988 y 1989. El riesgo asociado con las pruebas del campo, especialmente la posibilidad de transferencia del material transgénico hacia especies silvestres y el desequilibrio potencial del ecosistema, llevaron a la necesidad de crear mecanismos regulatorios. En 1989, el gobierno federal constituyó el Comité Nacional de Bioseguridad Agrícola, integrado por especialistas de diferentes dependencias públicas, así como de instituciones de educación superior e investigación. Uno de los productos del trabajo de dicho comité fue integrar un documento que más tarde se convirtió en la Norma Oficial Mexicana, NOM-056-FTTO-1995,

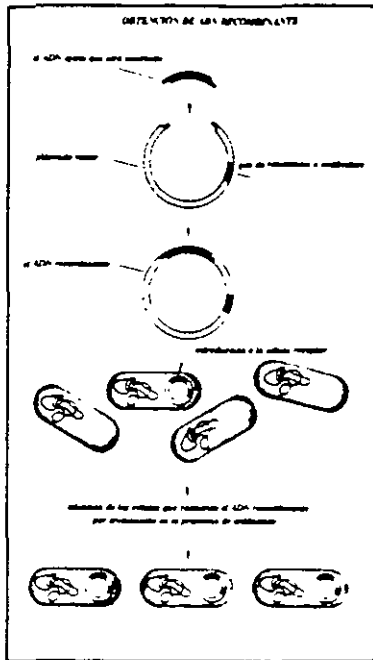
la misma que entró en vigor el 12 de julio de 1996.

A finales de 1999 se creó la Comisión Intersecretarial de Bioseguridad, mediante un Decreto en el *Diario Oficial de la Federación* el 5 de noviembre de 1999, como órgano desconcentrado del Ejecutivo federal, que representa la autoridad máxima en materia de bioseguridad, con el objeto de coordinar las políticas de la administración pública federal relativas a la bioseguridad y a la producción, importación, exportación, movilización, propagación, liberación, consumo y, en general, uso y aprovechamiento de organismos modificados genéticamente, sus productos y subproductos.

Un claro ejemplo del compromiso mundial de atender esta problemática es la negociación de un protocolo internacional de bioseguridad para la movilización transfronteriza de OMG en el marco del Convenio sobre la Diversidad Biológica. Este proceso inició en 1994 y sus primeras dos rondas tuvieron lugar en Montreal, Canadá (agosto de 1998) y Cartagena, Colombia (febrero de 1999), exitosamente concluyó con un consenso en enero del 2000 en Montreal, Canadá.

El objetivo de este protocolo fue construir un marco jurídico para regular el movimiento transfronterizo de OMG. En esas tres rondas México participó con una delegación intersecretarial con la coordinación técnica de la Comisión Nacional de la Biodiversidad (Conabio).

La delegación mexicana ha defendido la inclusión del principio precautorio en el protocolo, con base en aspectos importantes como la falta de certeza científica, la soberanía nacional y el derecho de rechazar la entrada de OMG a su territorio, siempre y cuando no se afecten los compromisos comerciales adquiridos con otros países.



El caso específico de bioseguridad en biorremediación

La utilización de microorganismos en el rescate del ambiente ha cobrado gran interés en el mundo. Entre las áreas de aplicación más prometedoras están la biorremediación y el tratamiento de aguas residuales complejas y emisiones a la atmósfera. En suelos y acuíferos contaminados la biorremediación es la técnica más prometedora y es la opción más segura cuando los microorganismos utilizan como alimento a los contaminantes presentes, ya que los convierten en bióxido de carbono durante el proceso de respiración. En los casos donde los microorganismos únicamente ocasionan la transformación química de los contaminantes se debe llevar una vigilancia muy cercana para asegurar que los productos de transformación sean menos dañinos que los compuestos que les dieron origen.

Los daños causados por la industria de petróleo en México, se han manifestado hacia los dos más importantes recursos naturales que son suelo y agua. Petróleo crudo y sus desechos de exploración y explotación han afectado principalmente suelo y cuerpos de agua superficiales, mientras que los combustibles destilados como gasolina y diesel han penetrado al subsuelo y en algunos casos incluso han contaminado mantos acuíferos.

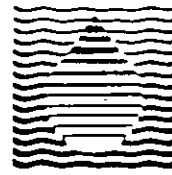
Después de la explosión en la ciudad de Guadalajara en 1992, ocasionada por la acumulación de vapores de combustibles en el drenaje, se iniciaron los primeros trabajos de prospección del subsuelo, y más tarde, hacia 1993, empezaron a llegar a México diversas empresas extranjeras provenientes principalmente de Estados Unidos, Canadá y algunos países europeos.

Esas compañías iniciaron la comercialización de productos microbianos para la biorremediación de suelos y acuíferos, los cuales se anunciaron como "mágicos" ya que eran capaces de atacar todo tipo de problemas de contaminación. Estos productos son patentados y se venden como concentrados líquidos o en polvo, la mayoría de ellos no describe su contenido, generalmente se aplican en mezcla con nutrientes y agentes de superficie (tensoactivos).

Debido a las presiones sociales y de las autoridades ambientales para solucionar los problemas de contaminación con rapidez, se han aplicado diversos productos desconocidos. Muchos de los trabajos realizados en campo no han tenido éxito y, extraoficialmente, se sabe de varios casos en los que se han generado mayores desastres ecológicos después de su aplicación.

Se dice en el medio que ciertos productos son *superbugs* por lo que se teme que muchas de las bacterias presentes en ellos sean provenientes de la ingeniería genética (MMG: microorganismos manipulados genéticamente). El desconocimiento del riesgo que ocasiona la aplicación indiscriminada de este tipo de productos, ha llevado a la necesidad de identificar su origen y la manera en que entran al país, pero la información obtenida hasta el momento ha sido insuficiente.

Las razones por las que en países desarrollados se han generado microorganismos útiles en biorremediación que incluyen MMG son, contar con bacterias que degraden contaminantes poco comunes o de difícil degradación, obtener bacterias que resistan altas concentraciones de contaminantes y



ATATEC

Servicios Analíticos Certificados
(ISO 9001)

Cumplimiento



El Laboratorio de Análisis Ambientales de ATATEC lo ayuda a resolver sus necesidades analíticas para cumplir con los requisitos normativos del INE, PFPA y la CNA.

Servicios



- Análisis CRETIB
- Muestreo y Análisis de aguas, sales y residuos industriales
- Estudios de tratabilidad fisicoquímica y biológica
- Análisis de potabilidad
- Monitoreo de medio ambiente laboral
- Medición de emisiones a la atmósfera y otros más

Certeza y Oportunidad



ATATEC tiene la infraestructura de Clase Mundial que le permite ofrecer el mejor servicio y tiempo de entrega del mercado.



Privada Libertad No. 6 Col. San Jerónimo Monterrey
64040 N.L. México Tels. 01 8 333 6551, 333 4507, 333 4877
y 333 3069 Fax 01 8 333 6026 E-mail: cydsa@cydsa.com
www.atatec.com.mx www.cydsa.com

alcanzar la degradación de contaminantes en tiempos muy cortos.

Las principales características de los MMG, en general, son las siguientes:

- Como marcadores poseen genes de resistencia a antibióticos
- Son estables en condiciones controladas en el laboratorio.
- Pueden multiplicarse en condiciones adecuadas
- Pueden intercambiar su información genética por medio de los mecanismos de recombinación genética.

- Pueden liberar la información genética al medio, cuando las condiciones son adversas para su desarrollo

Los MMG, al igual que cualquier microorganismo, no son visibles al ojo humano, se requiere de microscopios para advertir su presencia. Son partículas tan pequeñas que al liberarse en un espacio abierto, pueden movilizarse fácilmente con ayuda de vectores naturales como el viento, la lluvia y las corrientes de agua y con ello perder el control de su dispersión.

A pesar de las muchas investigaciones realizadas con MMG en el laboratorio, muy poco se conoce



de la sobrevivencia, comportamiento y destino que éstos pudieran tener en el campo, en condiciones muy diferentes a las de un laboratorio. Por ejemplo, una baja concentración de contaminantes específicos podría limitar su crecimiento, o bien, cambiar sus preferencias nutricionales hacia otros sustratos más favorables.

Las toxinas presentes en ambientes naturales, los organismos predadores y la competencia por los nutrientes son factores que pueden reducir la sobrevivencia de los MMG y como resultado no lograr la degradación de los contaminantes.

Sin embargo, la información genética que lleva consigo una re-

sistencia a antibióticos puede ser liberada al ambiente y ser transportada hasta otros seres vivos, plantas, animales o incluso el hombre, los que al recibir esta información genética por alguna vía de introducción corporal como ingestión, inhalación o contacto dérmico pueden hacerse resistentes a los antibióticos en cuestión y con ello ser más vulnerables a sufrir infecciones que no puedan ser tratadas. De hecho, se han detectado animales de granja con infecciones en vías respiratorias causadas por bacterias del género *Pseudomonas* resistentes a antibióticos de los que no existe un agente causal fácilmente identificable.

En realidad, en el ámbito científico, la liberación de MMG con fines de biorremediación, todavía está en fase experimental, y existe mucho escepticismo sobre su eficiencia. Lo cierto es que ante la gran cantidad de productos microbianos desconocidos nos debe preocupar su uso potencial en virtud del flujo de genes entre diferentes géneros.

Muchas plantas, animales y microorganismos mueren constantemente, y tras su descomposición se liberan sus componentes intracelulares, entre ellos los ácidos nucleicos (ADN) que pueden ser tomados por otros organismos e incorporados a sus células.

Esta es la manera como la transferencia de ADN ocurre normalmente en la naturaleza. Muchos mecanismos de recombinación genética, como conjugación, transformación y transducción, aumentan la variabilidad genética, y por mucho tiempo se pensó que estos fenómenos ocurrían únicamente en condiciones de laboratorio, pero ahora se consideran como sucesos ecológicamente importantes. Obviamente, ciertos ambientes como los sedimentos de lagos y los suelos, son más favo-

rables que otros como ríos, lagos, estuarios y océanos.

Así, la habilidad de liberar, movilizar o recibir genes no constituye un riesgo inherente de los organismos con estas capacidades, por el contrario son mecanismos normales de las bacterias durante su evolución y sobrevivencia. Sin embargo, existe una diferencia importante entre estos eventos y los que ocurren con la transferencia del ADN recombinante, que los MMG no han pasado por un proceso evolutivo y por lo mismo, la evolución de aquellos construidos en el laboratorio no está basada en la probabilidad, la capacidad de sobrevivencia o la selección natural.

Con estos antecedentes, durante la evaluación del riesgo de liberación de MMG al ambiente se debe hacer énfasis en considerar los peligros que surgen al asociar genes que nunca lo han estado, formando nuevas combinaciones genéticas de las que no se conoce su comportamiento. La necesidad de evaluar los riesgos se da por la falta de conocimiento sobre las consecuencias biológicas causadas por la liberación de nuevos genotipos. Esto es como "correr antes de caminar", porque se quiere explorar nuevas combinaciones genéticas antes de entender sus efectos biológicos.

Uno de los temas generales en debate es el uso de los marcadores genéticos en los OMG. Éstos son genes específicos y bien caracterizados, que se utilizan para identificar y seleccionar a las células modificadas con éxito tras un proceso de transformación genética. Como existe la probabilidad de la transferencia del gen de resistencia hacia humanos y animales, es sumamente importante que los biólogos moleculares sean alertados a desarrollar y utilizar otras alternativas diferentes a los marcadores de resistencia a antibióticos.

Riesgos asociados a la aplicación de MMG en biorremediación

A manera de un resumen integrativo, los riesgos asociados al uso de MMG en biorremediación están dados por:

- La falta de control durante la aplicación de preparaciones microbianas. Las preparaciones mi-

Consejo de Investigación de Alberta

Tecnologías del Medio Ambiente

Aire

- Tecnologías de cambio climatológico
- Conversión de energía, utilización y aliviamiento
- Aliviamiento y adaptación del efecto invernadero
- Tecnologías para el tratamiento de olores

Tierra

- Recuperación de tierras y restauración del hábitat
- Tratamiento de desechos sólidos y composting

Agua

- Tecnologías de tratamiento de aguas y aguas residuales
- Sistemas de recirculación de agua

Tel 780-450-5360

E-mail: envtech@arc.ab.ca

Web: www.arc.ab.ca/corpo/aboutus.asp

ALBERTA
RESEARCH
COUNCIL



erobianas son liberadas en grandes extensiones de terreno, en forma copiosa, de manera constante y sin ninguna protección para las personas encargadas de esta labor

- La diseminación en el ambiente. Las preparaciones se liberan al ambiente que presenta un sistema abierto y por lo tanto, es imposible controlar su diseminación e identificar su destino final. El aire, la lluvia y las corrientes de agua son los principales vectores

- La presencia de genes marcadores con resistencia a antibióticos en los MMG, que dependiendo de las rutas de exposición, pueden afectar la salud de humanos y animales

- Las rutas de exposición a humanos y animales, que se pueden dar por la inhalación, ingestión o contacto dérmico. Por inhalación el destino final es la implantación de bacterias en vías respiratorias, lo que ocasiona enfermedades de tipo infeccioso de difícil tratamiento. Incluso las bacterias pueden intercambiar su información genética con las bacterias normalmente presentes en las vías gastrointestinales

- La dificultad para hacer un seguimiento, debido al tamaño microscópico de las bacterias.

- Los efectos al ambiente natural, en el suelo los microorganismos ajenos pueden competir con los microorganismos nativos que constituyen la base de los ciclos biogeoquímicos del carbono, nitrógeno, fósforo y azufre. También pueden afectar la acción de las especies microbianas asociadas al desarrollo de especies vegetales

- Impacto sobre la conservación y la biodiversidad microbiana en el sitio de la liberación. La evaluación de los impactos a la microbiota durante la biorremediación con transgénicos no resulta trivial

Su uso está restringido en países desarrollados como Estados Unidos y Canadá, así como en la Comunidad Económica Europea

En México no hay experiencia, y la que existe en el extranjero está muy poco documentada

Tomando como base lo anterior, las evaluaciones del riesgo deben realizarse caso por caso, considerando el organismo parental, la modificación genética introducida, el medio receptor y la



capacidad de manejar los riesgos identificados. La evaluación de riesgos debe basarse en información obtenida por la investigación científica, es una forma de garantizar que se proceda con el mayor margen posible de seguridad al liberar al ambiente organismos que posean combinaciones novedosas de material genético

Cuando se trate de MMG destinados a biorremediación deben considerarse los siguientes aspectos antes de permitir su uso.

- Origen del producto.

- Efecto del microorganismo convencional y del MMG sobre los contaminantes blanco.

- Volumen de material modificado genéticamente que se pretende liberar, método, duración y frecuencia de aplicación

- Estabilidad genética del producto y factores que la afectan

- Características de patogenicidad e interacción con otros microorganismos

- Proximidad del sitio de liberación a zonas habitacionales, zonas de cultivo, criaderos de animales, zonas protegidas, así como flora y fauna nativas

- Localización geográfica del sitio de liberación y características del mismo, indicando tipo de suelo agrícola, forestal, recreativo, de conservación, residencial, comercial o industrial y tipo de cuerpo de agua, superficial de agua dulce o zona costera, acuífero subterráneo somero o profundo

- Capacidad de dispersión del MMG del sitio de liberación a los alrededores y sus consecuencias.

- Efecto de los MMG sobre suelos agrícolas y el desarrollo futuro de cultivos

En caso de que se permita el uso de MMG en biorremediación se debe contar con planes para la minimización de la dispersión, además de un sistema de emergencia en caso de liberación accidental

En caso de existir contingencia, contar con un dispositivo para su destrucción total.

Conclusiones

Es importante entender que los riesgos que se decida correr deben ser adecuadamente balanceados y superados por los beneficios productivos, económicos y ambientales para el país. México cuenta con una capacidad de investigación y desarrollo biotecnológico de alta calidad y con reconocimiento mundial.

Sin embargo, la infraestructura y los recursos humanos dedicados a la biotecnología moderna son pequeños en comparación con las

novedades actuales y futuras del país, por ello es de importancia primordial determinar y evaluar de manera constante e integral las políticas de bioseguridad, y en especial aquellas que estén relacionadas con la liberación al ambiente de OMG en el territorio nacional.

Por ello es indispensable contar no sólo con las metodologías moleculares para la detección de transgénicos, sino con una organización gubernamental y académica capaz de realizar las evaluaciones de riesgos necesarias para responder ante una fuerte responsabilidad.

También es importante considerar que la regulación que se emita al respecto no genere una parálisis o una moratoria indefinida, sino trabajos concertados de investigación y evaluación, tanto para aprovechar las oportunidades de desarrollo, como para evitar o enfrentar adecuadamente los riesgos que estas tecnologías y productos pueden representar para México cuando verdaderamente se justifica su uso o aplicación.

* Instituto de Ingeniería, UNAM
 jaca@servidor.unam.mx
 sssb@pumas.iingen.unam.mx



Limpieza y control del agua y fluidos

Ofrece soluciones integrales a problemas ambientales. Representando tecnologías de punta con liderazgo internacional.

Dragas. De succión y cortadoras para:

- Restauración de lagunas y marismas.
- Criaderos de peces • Petroquímicas
- Plantas de tratamiento de agua

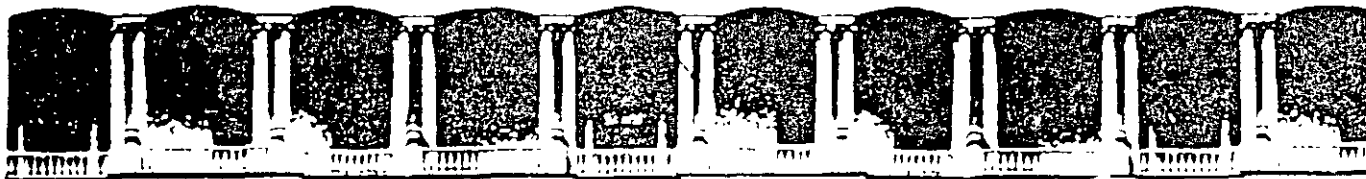
Equipo para Tratamiento de Agua

Medición de Flujo: Aplicaciones para tubería y canales abiertos.

- Electromagnéticos • Ultrasonicos
- De desplazamiento positivo • Venturi
- Tipo turbina, presión diferencial

Geosintéticos

- Geomembrana • Geotextil
- Geomalla • Geostera • Geodrén
- Polietileno para rehabilitación de tuberías



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 19971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

**BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA
CONTAMINADA**

TEMA

**BIORREMEDIACION DE UN SUELO CONTAMINADO CON
DIESEL**

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO 2001**

Biorremediación de un suelo contaminado con diesel

Susana Saval

Coordinación de Bioprocesos Ambientales
Instituto de Ingeniería UNAM,
AP 70472, CU, 04510 Mexico, DF

Resumen

Se presenta una experiencia de biorremediación en campo, la cual se realizó mediante bioestimulación de la flora microbiana autóctona. Con el muestreo inicial se evaluaron las características del suelo y el grado de contaminación. De manera simultánea, se iniciaron actividades en una superficie de 2,625 m², para remover el suelo manualmente y con maquinaria, con el fin de aflojar y homogeneizar la capa superior. Posteriormente, se aplicaron fertilizantes y riego constante. Después de dos meses, la concentración de diesel se redujo en 80 por ciento y a los seis meses alcanzó 98 por ciento de eliminación, quedando una concentración residual en el suelo de 10.24 mg/kg. Durante la temporada de lluvias, se observó crecimiento masivo de especies vegetales autóctonas, además de las que se habían sembrado. Con la bioestimulación se proporcionó al suelo una actividad biológica que no tenía, por lo cual se considera lograda la biorremediación del suelo y la restauración del sitio.

Palabras clave: biorremediación, bioestimulación, biorrestauración, saneamiento de suelos

Introducción

La industria petrolera contribuye de manera importante a la economía de México, razón por la cual las actividades de exploración, explotación, refinación, transporte y consumo de productos del petróleo se ven incrementadas cada día. Los malas prácticas de manejo de los hidrocarburos, los accidentes durante el transporte de combustibles y otros productos procesados, así como la toma clandestina de combustibles han traído como consecuencia problemas ambientales en los que se ha hecho evidente la contaminación de grandes extensiones de suelo superficial y la afectación de cuerpos de agua superficiales y subterráneos.

Como una alternativa de solución para el saneamiento de suelos y acuíferos contaminados, a nivel mundial se ha dado un gran impulso a las tecnologías de biorremediación, las cuales se basan en la utilización de microorganismos capaces de transformar contaminantes orgánicos en compuestos químicamente más sencillos, e incluso lograr una completa mineralización llevándolos hasta bióxido de carbono. En los suelos existe una importante diversidad microbiana autóctona que se aclimata de manera natural a los contaminantes, dando como resultado una actividad biodegradadora que se ve estimulada cuando están presentes

otros nutrientes básicos para el metabolismo, como son las fuentes de nitrógeno y de fosfatos.

El objetivo de este trabajo es presentar una experiencia de biorremediación en campo, la cual se realizó mediante bioestimulación de la flora microbiana autóctona, de un suelo contaminado con diesel.

Antecedentes

El suelo que fue sometido a bioestimulación, había sido contaminado como consecuencia de la ruptura accidental de ductos que pasaban debajo de una calle pavimentada. Como una medida de emergencia el suelo contaminado fue excavado y transportado a un predio ubicado a varios kilómetros de la población. Se extendió en una superficie aproximada de 2,625 m², con un espesor promedio de 23.5 cm, se mezcló con cal viva, y se dejó a la intemperie. Algunos meses después, se invitó al Instituto de Ingeniería a desarrollar este proyecto cuya meta fue sanear y regenerar el suelo afectado.

Metodología

Las características del suelo se evaluaron a través de la cuantificación de materia orgánica, nitrógeno total, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, capacidad de retención de agua, densidad y textura. Una muestra de suelo no contaminado obtenida de un sitio cercano a donde ocurrió la fuga, se utilizó como control. Los análisis se realizaron de acuerdo a Velázquez y León (1974), Jackson (1982), Kute y Lee (1986) y Carter (1993).

El grado de contaminación del suelo se evaluó mediante dos aná-

lisis diferentes, la determinación de hidrocarburos totales de gasolina y diesel a través del método EPA 8015 M por cromatografía de gases con detector de ionización de flama y la cuantificación de hidrocarburos totales del petróleo por el método EPA 418 I M por espectrometría en infrarrojo (Baugh y Lovegreen, 1993; Potter, 1993).

De manera simultánea, se iniciaron actividades en campo para remover el suelo manualmente y con maquinaria, con el fin de aflojarlo y homogeneizarlo. Posteriormente, se aplicaron nutrientes, nitrógeno y fosfatos en forma de fertilizantes, además de agua para estimular la actividad microbiana. Estas actividades se realizaron siguiendo las recomendaciones de Autry y Ellis (1992), Riser-Roberts (1992) y Rogers *et. al.*, (1993).

Para el seguimiento de la biorremediación se prepararon muestras compuestas de diferentes puntos, retirando material geológico de los primeros 24 cm a partir de la superficie. Las muestras fueron almacenadas en frascos de vidrio con tapa de sello hermético y cubierta de teflón hasta su transportación al laboratorio. Se tomaron muestras a mayor profundidad para comprobar que no había migración de los contaminantes hacia estratos más profundos. Adicionalmente, se tomaron muestras de agua de las norias aledañas al lugar.

Resultados y discusión

Características fisicoquímicas del suelo

La determinación de textura del suelo indicó que se trataba de una mezcla de arcilla y arena (57 y 43 por ciento, respectivamente), con

una densidad real de 1.0526 kg/l, densidad aparente de 1.2113 kg/l, y una porosidad del 15 por ciento. Las características del suelo y los parámetros determinados durante la biorremediación se resumen en la tabla 1.

El pH del suelo control fue de 7.53 y el pH del suelo afectado fue más alto, de 8.14. Esto fue consecuencia de la adición de cal viva durante la disposición del suelo contaminado en el lugar.

El contenido de materia orgánica fue similar en el suelo afectado y el control, alrededor de 2 por ciento, aquí no se reflejó la aportación de los contaminantes al contenido de materia orgánica, porque el suelo control había tenido un aporte natural de materia orgánica.

Las concentraciones de nitrógeno amoniacal y total, así como los fosfatos no fueron detectables en el suelo contaminado. Los bicarbonatos estuvieron presentes como componentes naturales del suelo, en una concentración ligeramente superior a 170 mg/kg.

La capacidad de retención de agua fue 393 y 358 ml/kg para los suelos control y contaminado, respectivamente. Esto indicó que en condiciones de saturación, el suelo contaminado podía alcanzar una humedad de 35 por ciento.

Caracterización microbiológica del suelo

A pesar de las malas prácticas a las que fue sometido el suelo, el conteo de bacterias heterótrofas no fue tan bajo como se esperaba, 2.5×10^5 ufc (unidades formadoras de colonias)/g suelo, tres órdenes de magnitud por debajo de lo comúnmente encontrado para suelos típicos, que es del orden de 10^8 ufc/g

Tabla 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y MICROBIOLÓGICAS DEL SUELO

Parámetro (resultados en base seca)	Suelo control	Suelo contaminado		
		Antes del tratamiento	Después de 2 meses de tratamiento	Después de 6 meses de tratamiento
pH	7.53	8.14	7.87	7.87
Materia orgánica (%)	2.17	1.96	1.44	1.39
Carbono orgánico (%)	1.25	1.14	0.84	0.81
Nitrógeno total (mg/kg)	ND	ND	1,420	650
Nitrógeno amoniacal (mg/kg)	ND	ND	146.2	11.07
Fosfatos (mg/kg)	0.42	ND	8.33	2.66
Carbonatos (mg/kg)	ND	ND	ND	ND
Bicarbonatos (mg/kg)	175.1	172.3	-	185.8
Capacidad de retención de agua (ml/kg)	393	358	-	-
Cuenta de bacterias heterótrofas aerobias (ufc/g suelo)	9.8 E6	2.5 E5	3.2 E6	5.6 E6
Cuenta de bacterias degradadoras de gasolina (ufc/g suelo)	ND	D	-	2.35 E4
Cuenta de bacterias degradadoras de diesel (ufc/g suelo)	ND	D	-	3.89 E4
Consumo de oxígeno (mg O ₂ /g suelo)	-	0.31	-	0.56
Generación de bióxido de carbono (lg CO ₂ /g suelo)	-	80.33	166.32	596.64

ND:

D:

suelo. Aún en el suelo control, el contenido de bacterias fue bajo, seguramente debido a la ausencia de nutrientes y a la reducida humedad.

Las mediciones de consumo de oxígeno y generación de bióxido de carbono, los cuales son parámetros que reflejan la actividad biológica del suelo, indicaron una baja actividad, pero con posibilidad de ser incrementada por la adición de nutrientes.

La presencia de bacterias degradadoras de los hidrocarburos en el suelo antes de tratar fue detectable, pero difícil de cuantificar porque el crecimiento fue difuso. El desarrollo de un cultivo en medio líquido,

en presencia del contaminante, sugirió las posibilidades de aumentar la proporción de microorganismos degradadores.

Características de los hidrocarburos contaminantes

En el momento que ocurrió el derrame se habló de una fuga de gasolina. Los análisis realizados por cromatografía de gases indicaron la presencia de diesel, en gran proporción, mezclado con los hidrocarburos pesados de la gasolina. En las figuras 1A y 1B se presentan los cromatogramas obtenidos para es-

tándares de gasolina y diesel, respectivamente. En ellos se observa que los hidrocarburos contenidos en la gasolina son más ligeros y volátiles, por lo que presentan tiempos de retención cortos (figura 1A). Por el contrario, los hidrocarburos del diesel tienen mayor peso molecular y consecuentemente, presentan mayor tiempo de retención comparado con la gasolina. En el caso del diesel, estos tiempos de retención son muy cercanos entre sí, razón por la que la línea base presenta una forma de campana (figura 1B). La figura 1C corresponde al cromatograma obtenido para la muestra de suelo contaminado en la que se observa la presencia de los hidrocarburos pesados de la gasolina; además de los hidrocarburos del diesel. Seguramente, los hidrocarburos ligeros de la gasolina ya habían sido volatilizados de manera natural a causa del intemperismo.

La concentración de hidrocarburos de gasolina y diesel en el suelo contaminado fue de 992.64 mg/kg, de los cuales 485.72 mg/kg correspondían a gasolina intemperizada, y 506.92 mg/kg a diesel (tabla 2).

La determinación de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs) por espectrometría en infrarrojo es inespecífica, sin embargo, se realizó para tener un control adicional. La concentración de HTPs obtenida fue de 4,460.78 mg/kg (tabla 2).

Seguimiento de la biorremediación del suelo

Meses después de la adición de nutrientes se realizaron muestreos para el seguimiento de la biorremediación. El pH del suelo afectado, después del tratamiento se redujo a 7.87, y se mantuvo en esa cifra. A

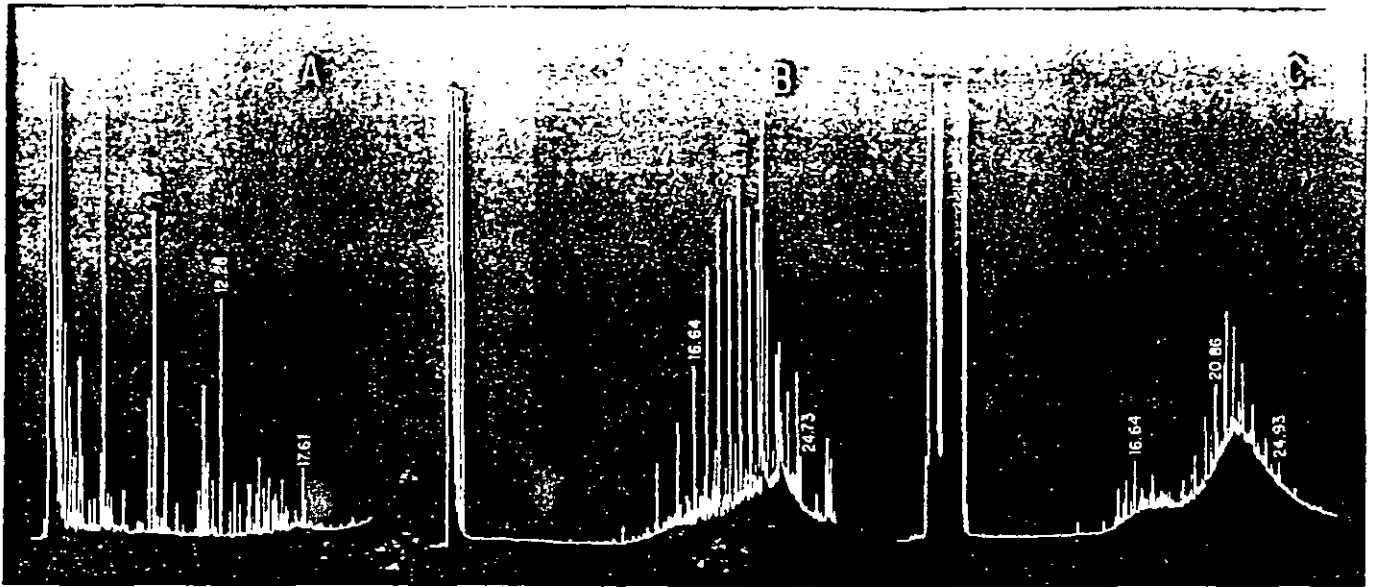


Figura 1. (A) Cromatograma de gasolina estándar (B) Cromatograma de diesel estándar (C) Cromatograma de la muestra de suelo contaminado antes del tratamiento

los 2 meses, el contenido de materia orgánica disminuyó como un reflejo de la reducción de contaminantes, y más aún a los 6 meses.

La concentración de nitrógeno total al momento de la adición de nutrientes fue de 2,000 mg/kg y los fosfatos quedaron en 12 mg/kg. Estas concentraciones corresponden a suelos ricos en nutrientes. Después de 2 meses de tratamiento se había consumido el 29 por ciento del nitrógeno total y a los 6 meses 67.5 por ciento. En cuanto a los fosfatos, a los 2 meses se había consumido el 30 por ciento y a los 6 meses el 77 por ciento. Esta reducción fue producto de la actividad microbiana autóctona.

Por lo que respecta a la cuenta de bacterias heterótrofas, a los 2 meses de tratamiento se incrementó en un orden de magnitud como una respuesta a la estimulación de la actividad biológica del suelo. Después de la aplicación de nutrientes, la generación de bióxido de carbono y el consumo de oxígeno también aumentaron notablemente, con lo cual se confirmó que

la actividad biológica del suelo había sido estimulada.

Después de 2 meses de tratamiento, la concentración de hidrocarburos totales de gasolina y diesel en el suelo se redujo en 89.97 por ciento, que correspondía 99.6 por ciento a gasolina y 80.76 por ciento a diesel. A los seis meses la concentración de diesel se redujo en un 97.98 por ciento, quedando únicamente 10.24 mg/kg de hidrocarburos residuales. La presencia de hidrocarburos de gasolina ya no fue detectada.

En la figura 2A, se presenta el cromatograma obtenido para el suelo después de 2 meses de tratamiento. Aquí se observan picos con tiempos de retención cortos que corresponden a hidrocarburos de bajo peso molecular y de menor complejidad química, los cuales corresponden a los productos de biodegradación constituidos por menos de 10 átomos de carbono. En la figura 2B se presenta el cromatograma de diesel estándar para facilitar la comparación.

Tabla 2. ANALISIS DE HIDROCARBUROS

Método de análisis	Suelo contaminado				
	(Resultados en base seca)	Antes del tratamiento	Después de 2 meses de tratamiento	Después de 6 meses de tratamiento	
	(mg/kg)	(mg/kg)	% Eliminación	(mg/kg)	% Eliminación
Gasolina EPA 8015 M	485.72	2	99.60	ND	100
Diesel EPA 8015M	506.92	97.54	80.76	10.24	97.98
Hidrocarburos totales de gasolina y diesel EPA 8015M	992.64	99.54	89.97	10.24	98.97
Hidrocarburos totales del petróleo EPA 418.1M	4,460.78	454.86	89.80	87.64	98.04

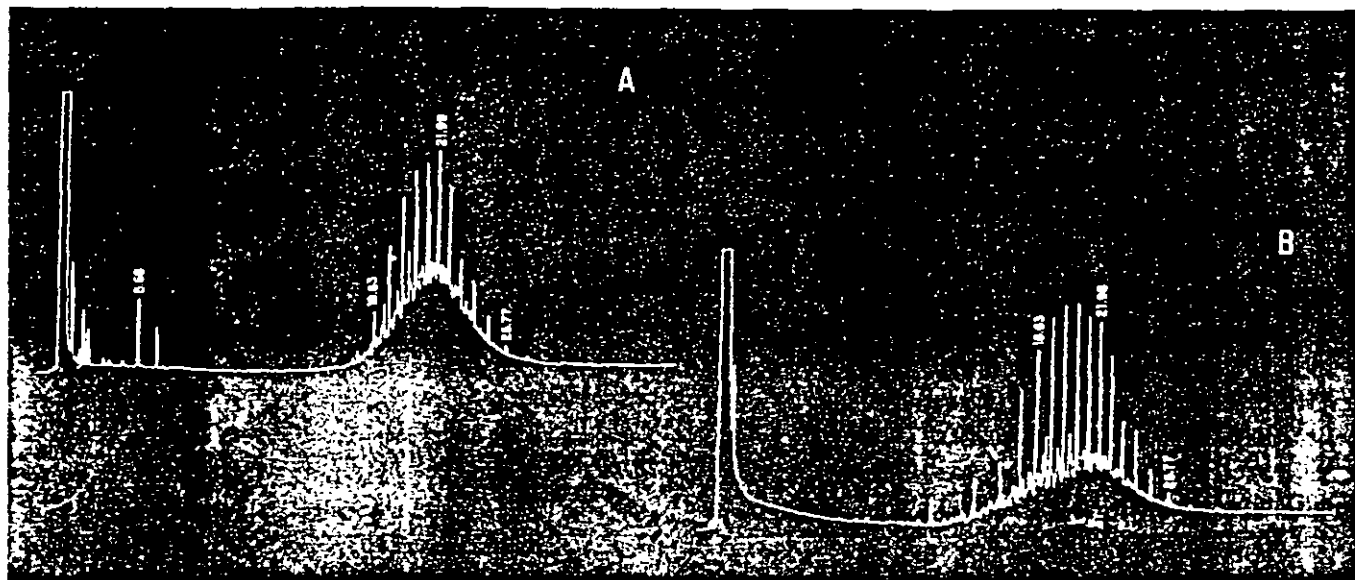


Figura 2. A. Cromatograma de la muestra de suelo contaminada después de 2 meses de incubación biológica. B. Cromatograma de diesel estándar.

En el cromatograma obtenido con la muestra de suelo a los 6 meses de tratamiento (figura 3A) se observa una notable reducción en la incidencia y tamaño de los picos, así como de la forma de campana que presentaba la línea base, esto se debe a una reducción en la concentración de los hidrocarburos de diesel. También se observa

un mayor número de picos con tiempos de retención cortos, que corresponden a los productos de la biodegradación con menor peso molecular. Nuevamente se hace la comparación con diesel estándar obtenido para la misma fecha del análisis, en la figura 3B.

Mediante el método EPA 418.1, la concentración de HTPs a los 2

meses de tratamiento se redujo en un 89.80 por ciento, y a los 6 meses en un 98 por ciento. Estas cifras coinciden con los porcentajes de reducción reportados para la concentración de diesel por el método EPA 8015 M.

A los 4 meses de tratamiento se empezó a observar el desarrollo natural de algunas especies vegetales

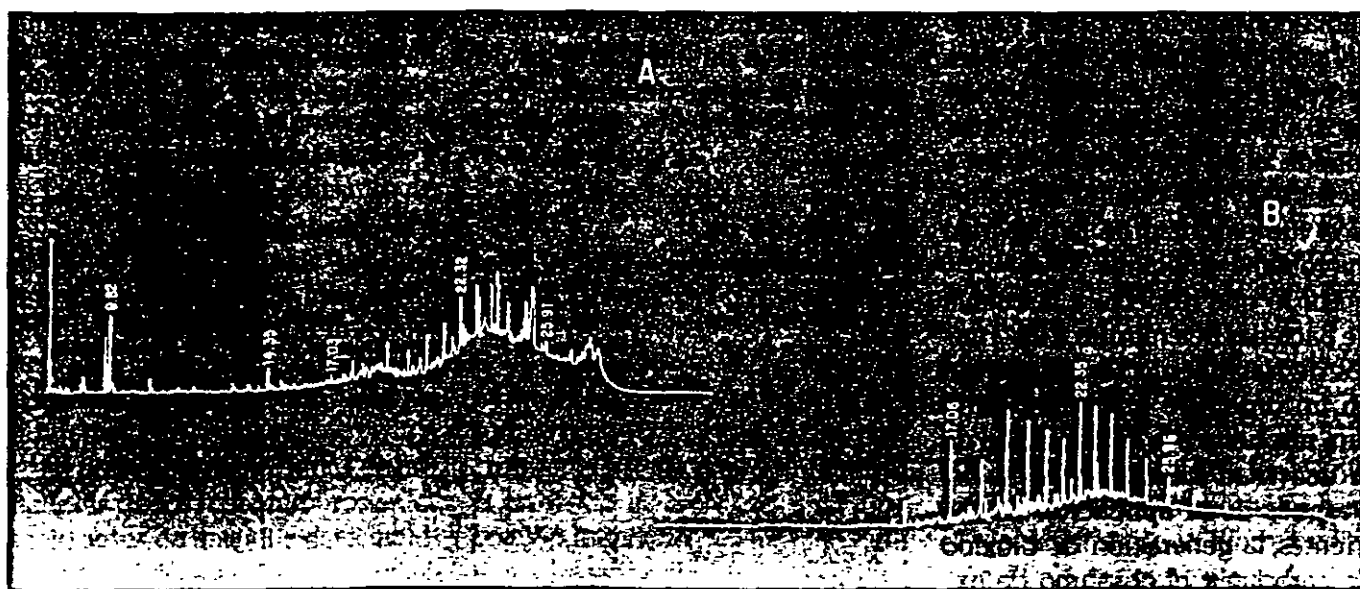


Figura 3. A. Cromatograma de la muestra de suelo contaminada después de 6 meses de biodegradación. B. Cromatograma de diesel estándar.

propias de la región, por lo que al siguiente mes, se sembraron otras especies más, las cuales empezaron a crecer y a desarrollarse, rápidamente. Después de la temporada de lluvias, a 8 meses de la bioestimulación, se observó el crecimiento masivo de especies autóctonas, que incluso invadieron las que habían sido sembradas con anterioridad. En las figuras 4A y 4B se presentan fotografías del sitio antes y después de la biorremediación.

Después de un año de haber iniciado la bioestimulación con nutrientes, se tomó otra muestra de suelo para realizar un análisis cromatográfico. El perfil obtenido se presenta en la figura 5A, donde se puede apreciar con mucha claridad la desaparición de los hidrocarburos del diesel y una mayor incidencia de productos de la biodegradación. La figura 5B corresponde al diesel estándar correspondiente al análisis de la misma fecha.

De los análisis realizados, se puede establecer que el método más confiable para el seguimiento de la concentración de hidrocarburos, fue el EPA 8015 M, dado que se pudo determinar que se trataba de una mezcla, además, de que se pudo constatar la transformación de algunos hidrocarburos en otros de menor peso molecular.

Los resultados obtenidos demostraron que se alcanzó la limpieza del sitio, en virtud de que no solamente se eliminaron del suelo los hidrocarburos contaminantes, sino que además, la concentración residual es tan baja que podría incluso considerarse como insignificante. En virtud de que en México no existe una normatividad que establezca los límites de limpieza para suelos, en el caso particular de este trabajo se hizo referencia al límite inferior de lo establecido por las

normatividades de los estados de Arkansas, Delaware e Idaho en los Estados Unidos de Norteamérica, que es de 100 mg/kg, en virtud de que se utilizó el mismo método analítico para la cuantificación de los hidrocarburos (Saval, 1995).

Si bien la concentración de contaminantes en el suelo contaminado no era muy alta, si representaba un problema de contaminación al cual había que darle una solución. Con el trabajo realizado se demostró el gran potencial de los microorganismos autóctonos para ser utilizados en la degradación de contaminan-

tes. La experiencia del trabajo en campo, combinada con el seguimiento analítico en el laboratorio, permitió demostrar claramente cómo fue ocurriendo la transformación de los hidrocarburos. La estrategia establecida podría servir como referencia para futuros proyectos de biorremediación.

El procedimiento realizado, sencillo y económico, permitió dar a un suelo una actividad biológica que no tenía antes de haber sido contaminado, por lo cual se considera haber logrado la remediación de suelo y la restauración del sitio.

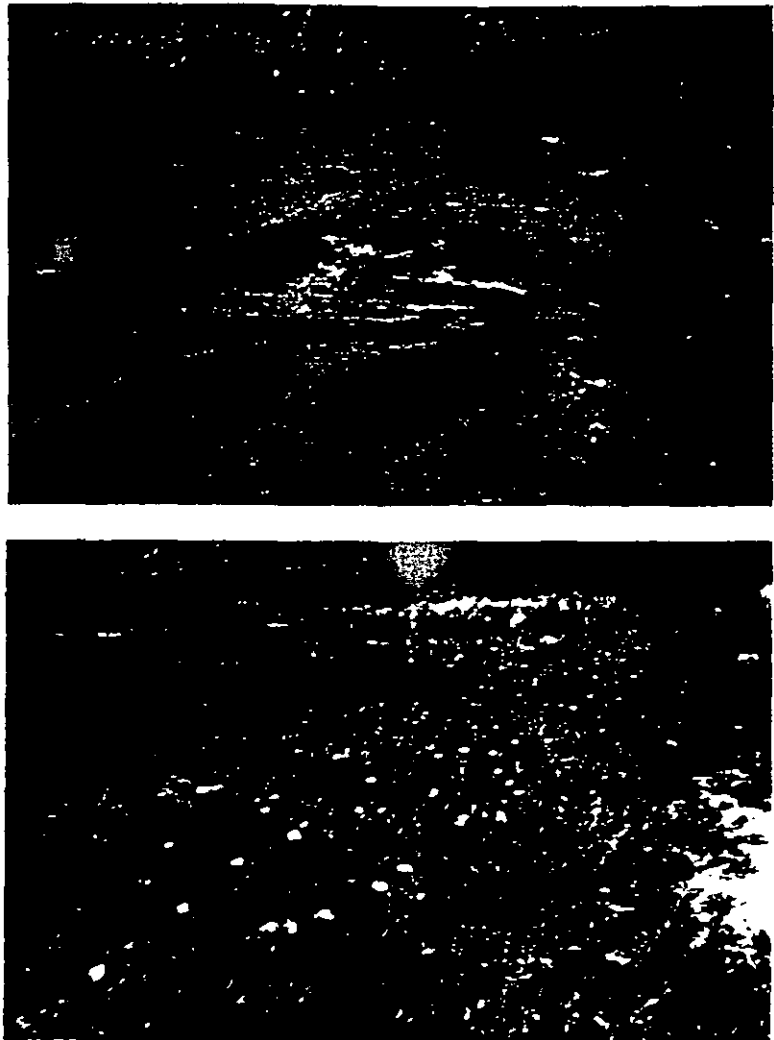


Figura 4. Vista del sitio donde se realizó el estudio: antes del tratamiento (arriba); ocho meses después de la bioestimulación (abajo)

Conclusiones

Se demostró una reducción de hidrocarburos muy cercana al 100 por ciento, mediante los métodos de análisis EPA 8015 M y EPA 418.1 M.

Se demostró la transformación de hidrocarburos de diesel en unidades con peso molecular de menos de 10 átomos de carbono.

Los hidrocarburos residuales de gasolina con peso molecular más alto, fueron completamente eliminados.

El suelo tratado fue capaz de soportar el desarrollo y crecimiento de especies vegetales típicas de la zona.

Después de seis meses del tratamiento, en el suelo se confirmó la presencia de bacterias heterótrofas con características degradadoras de diesel y gasolina.

Se confirmó que el suelo tiene actividad biológica propia, la cual se estimuló por la adición de nutrientes y el desarrollo de especies vegetales.

El procedimiento realizado, sencillo y económico, permitió dar a un suelo una actividad biológica que no tenía antes de haber sido

contaminado, por lo cual se considera haber logrado la remediación del suelo y restauración del sitio.

Reconocimientos

Este proyecto fue patrocinado por la Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Industrial, la Gerencia de Ductos y la Superintendencia de Ductos Pacífico de Pemex Refinación. Adriana Domínguez, Alma Guadalupe Guzmán y Martha Carrasco participaron en el trabajo de laboratorio en el Instituto de Ingeniería. Miguel Ángel Juárez y Eleazar Rojas realizaron los análisis de hidrocarburos.

Bibliografía

- Autry A.R. and Ellis G.M., 1992. *Bioremediation: an effective remedial alternative for petroleum hydrocarbon-contaminated soil*. Environ. Progress 11(4): 318-323
- Baugh A.L. and Lovegreen J.R., 1993. "Differentiation of crude oil and refined petroleum products in soil", en *Principles and practices for petroleum contaminated soils*. Calabrese E.J. and Kostecki PT Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 25-47.

- Carter M., 1993. *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- Dragun J., 1989. "Recovery techniques and treatment technologies for petroleum and petroleum products in soil and groundwater", en *Petroleum contaminated soils*, vol. I, Calabrese E.J. & Kostecki PT eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 211-217
- Jackson M. L., 1982. *Análisis químicos de suelos*. Ediciones Omega, 4a. edición, Barcelona, España.
- Kute A. and Lee A., 1986. "Methods of soil analysis", en *Agronomy*. No. 9. Society of Agronomy, Soil Science Society of America, USA, 545-567.
- Potter T., 1993. "Analysis of petroleum contaminated soil and water", en *Principles and practices for petroleum contaminated soils*. Calabrese E.J. and Kostecki PT eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 1-14.
- Riser-Roberts E., 1992. *Bioremediation of petroleum contaminated sites*. C.K. Smoley, Boca Raton, FL, USA.
- Rogers J.A., Tedaldi D.J., and Kavanaugh M.C., 1993. "A screening protocol for bioremediation of contaminated soil". *Environ. Progress* 12(2): 146-156.
- Saval S., 1995. "Remediación y restauración" en *PEMEX: Ambiente y energía. Los retos del futuro*, co-edición UNAM-Petróleos Mexicanos, Instituto de Investigaciones Jurídicas, UNAM, México, 151-189.
- Velázquez A. y León R., 1974. "Comparación de métodos en la determinación de textura". VI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, Chapingo, México.

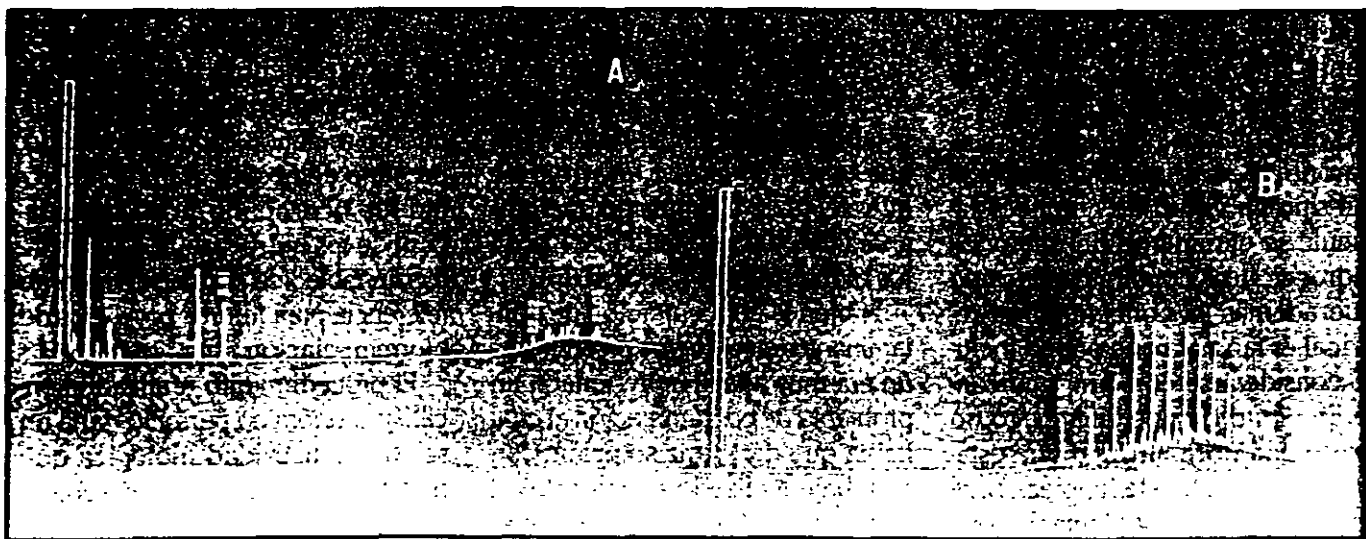


Figura 5.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 19971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

**BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA
CONTAMINADA**

TEMA

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y ACUIFEROS

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO 2001**

Las técnicas de biorremediación han surgido en el mundo como una alternativa atractiva para el saneamiento de suelos y acuíferos contaminados, por ser económicas, limpias, efectivas y seguras.

Los problemas de contaminación con hidrocarburos que en la actualidad se han hecho evidentes en México, han promovido la llegada de una gran variedad de ofertas de biorremediación de todo tipo; sin embargo, se percibe un vacío en su manejo y en el conocimiento de sus bondades y limitaciones. En este artículo se plantea la situación actual de la biorremediación en México desde su perspectiva como un proceso biotecnológico de aplicación a gran escala.

Situación

Las modificaciones a la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, que se dieron a finales de 1996, incluyeron la figura de la responsabilidad ambiental. Con ello se hizo evidente la existencia de un gran número de sitios contaminados que fueron el resultado de muchos años de malas prácticas de operación y manejo de productos, particularmente los hidrocarburos. De esta forma, se abrió un importante mercado para la remediación de suelos contaminados, y en especial para la biorremediación.

Lo anterior, ha favorecido la creciente aparición de negocios, nacionales y extranjeros, interesados en colocar sus productos o servicios de biorremediación en México. Algunas firmas extranjeras lo han hecho de manera directa y otras por medio de representantes en nuestro país con quienes se han establecido alianzas estratégicas.

Entre las firmas nacionales están empresas de servicios ambientales, de estudios en geofísica y mecánica de suelos o que simplemente cuentan con equipo de perforación. Lo más común y al mismo tiempo preocupante, es que estas compañías no cuentan con profesionales en microbiología o biotecnología; su actividad primordial

Situación y perspectivas

Biorremediación de suelos y acuíferos

Susana Saval*

importar formulaciones extranjeras para venderlas en México como productos cuya descripción del contenido es mínima.

Algunas de las firmas venden el servicio completo, en el que van incluidos el movimiento del suelo, el suministro de productos y su aplicación. En estos casos, los contratistas siguen las instrucciones del fabricante para la aplicación de los productos en campo sin entender las bases de cada paso del procedimiento. Desgraciadamente, a esto le llaman tecnología, sin entender la esencia de lo que es una verdadera tecnología.

Los tipos de productos que pueden encontrarse en el mercado de la biorremediación son muy variados, entre ellos están:

- concentrados bacterianos líquidos
- concentrados bacterianos en polvo con harina de salvado como soporte
- concentrados enzimáticos líquidos
- concentrados líquidos de nutrientes

- fertilizantes en polvo
- agentes tensoactivos líquidos
- mezclas de agentes tensoactivos y nutrientes

El uso de estos productos comúnmente va dirigido a aquellos suelos contaminados que han sido excavados para realizar el tratamiento fuera del sitio (*off site*) mediante una técnica de biolabranza, mejor conocida como *land farming*. La venta de estos productos se hace por paquete y para su aplicación no se requiere información previa respecto al tipo de contaminantes, su concentración, tipo de suelo o humedad, por decir algunos de los parámetros más importantes. La receta es única y si no se utilizan los productos que vienen en el mismo paquete, no se asegura su buen funcionamiento. También recomiendan la adición de productos, principalmente de bacterias, por lo menos dos o tres veces por semana. La razón de esto último es que los microorganismos contenidos en las preparaciones no se adaptan a las condiciones del suelo contaminado o son desplazados por las comuni-

dades nativas que ya están aclimatadas, lo que da como resultado que las bacterias exógenas mueran.

Ciertas empresas ofrecen servicios que además llevan incluido el uso de equipo diseñado para funciones específicas. Ejemplos de éstos son los biorreactores mezclados con aireación y los aireadores para inyectar microburbujas de aire comprimido a la zona saturada, a través de pozos. Esta última opción tiene aplicación cuando la contaminación ha alcanzado el manto freático y el tratamiento necesariamente se debe realizar *in situ*. Muy pocos ejemplos como éste son los que se han puesto en marcha en México.

Con esta gran variedad de opciones, los costos en el mercado son también muy variados, van del orden de 40 a 600 pesos el metro cúbico de suelo (considerar aproximadamente 4.5 a 70 dólares por metro cúbico de suelo), pero sin que exista un parámetro de referencia en virtud de que cada problema es específico.



PROSI - PVS CHEMICALS, S.A. DE C.V.

Productos Químicos para Tratamiento de Aguas

CLORURO FÉRRICO
SULFATO DE ALUMINIO
SULFATO FERROSO
SULFATO FÉRRICO
PAC
POLÍMEROS FLOCULANTES
HIDRÓXIDO DE AMONIO
CLORURO DE CALCIO

MÉXICO
AV. DE LAS TORRES NO. 13
COLONIAS SAN AGUSTÍN
C.P. 53490 NAHUICAPAN, ENL. DE MEL.
TELS. (51) 300 5276, 300 5873, 300 3796, 300 5879
300 3955, 300 4173 FAX: (51) 300 3580

HAVERMONT
AV. SAN MARCEL DE ALLENDE
ESQ. SALAMANCA
C.P. 36541 (GUIL)
TEL. Y FAX: (442) 250 57 250 58

USA
10990 HARPER AVENUE
MC 482713 USA
TEL. (313) 921 1280
FAX: (313) 921 1378

Ecológica Profesional
de México

Impacto Ambiental:
Auditorías,
Estudios de Riesgo

Bio-Remediación de Suelos.

Tel.:
5 2 5 3 9 4 5
6 5 8 0 3 3 4

Por lo que respecta a los concentrados bacterianos en polvo, las instrucciones del fabricante indican que se deben someter a un proceso de reactivación algunas horas antes de su aplicación.

Esta reactivación consiste en hidratar las bacterias en un determinado volumen de agua que incluso puede contener sales minerales como nutrientes, de los mismos que vienen dentro del paquete de productos. Para esta actividad, que se hace sin un razonamiento lógico, utilizan cualquier cubeta y mezclan con una pala o incluso con la mano.

No ha sido fácil investigar la bondad de los productos, todos los proveedores consideran que son muy buenos y que su tecnología es la mejor. Lo más seguro es que con la adición de los nutrientes se active la flora nativa y sea ésta la que lleva a cabo la biodegradación de los contaminantes.

También conviene señalar que varios productos comerciales contienen bacterias transgénicas, es decir, que han sido manipuladas genéticamente (GEM: Genetically Engineered Microorganisms) y que han sido utilizados en México en proyectos de biorremediación.

Al respecto, es importante comentar que este aspecto se ha mantenido en discusión entre los países más desarrollados y que aún no se ha aprobado su aplicación en campo, en virtud del riesgo ambiental y para la salud, que implica su manejo y dispersión en sitios abiertos.

Detalles adicionales relacionados con la práctica de la biorreme-



diación en campo, son la adición de fertilizantes y de agentes tensoactivos. Los fertilizantes que vienen en polvo, se arrojan al suelo sin disolverlos previamente y sin asegurarse de su buena distribución. Mientras que los tensoactivos, conocidos también como surfactantes, se riegan al suelo o a cuerpos de agua, sin una dosificación y control que evite problemas ambientales secundarios como es la disolución y dispersión de los hidrocarburos en el agua.

También se han observado casos en los que el suelo contaminado se mezcla con suelo limpio como una forma de dilución para reducir la concentración de contaminantes, y con ello facilitar la biorremediación.

Otros ejemplos que reflejan los vacíos de conocimiento de la biorremediación, son la aplicación de reactivos químicos al suelo para la oxidación de los contaminantes, el simple movimiento del suelo para ventilar y transferir a la atmósfera contaminantes volátiles adsorbidos en el suelo, así como la adición de materiales celulósicos que sirven

como absorbedores específicos de hidrocarburos. Estas actividades son llevadas a la práctica bajo el nombre de biorremediación, sin que haya participación alguna de microorganismos.

La imagen que ha quedado con el desarrollo de proyectos en escala real, ejecutados por varias empresas nacionales y extranjeras, invita a la reflexión. Más aún cuando se sabe la atención que requiere todo proceso biotecnológico, en el que los actores principales son entidades biológicas, microorganismos y enzimas, los cuales son susceptibles de ser afectados negativamente por condiciones microambientales extremas.

Pero no todo el panorama es negativo, también hay empresas muy responsables que conocen bien el área. Algunas se encargan de formular sus propios productos y dosificarlos, e incluso preparan sus propios inóculos. Este pequeño grupo de empresas sí saben cuando es conveniente aplicar un proceso de biorremediación, y que está en función del tipo de contaminante y de las características del sitio. Otras empresas aprovechan la diversidad microbiana nativa con capacidad degradadora y solamente la estimulan con adición de fertilizantes. Mientras que otras más han descubierto un gran potencial de atenuación natural en ciertos sitios y únicamente le dan seguimiento.

Dada la diversidad de técnicas para la biorremediación y algunas malas prácticas que se han detectado, durante 1997 autoridades ambientales establecieron programas para la revisión curricular de cada una de las empresas de remedia-

ción con el apoyo de grupos de académicos.

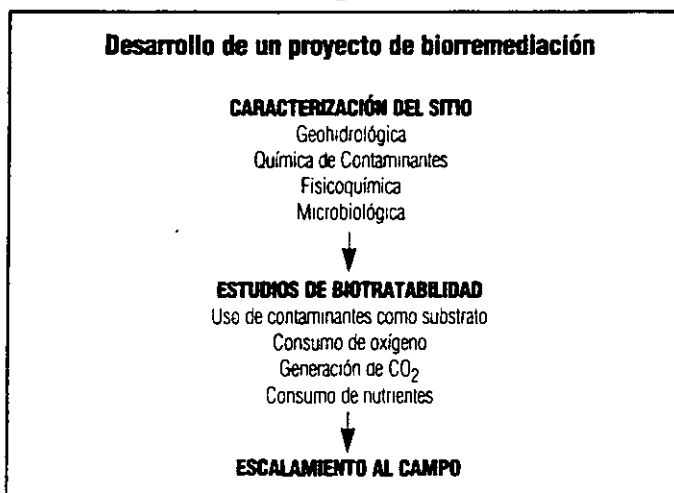
Sin embargo, el trabajo fue muy largo y no se obtuvieron beneficios esperados. En la actualidad la tendencia es poner en marcha los trabajos de biorremediación en campo con una vigilancia muy cercana desde su inicio y darle seguimiento hasta llegar a las concentraciones máximas permisibles. El problema es que debido a los mínimos conocimientos que se tienen en el campo de la biorremediación y en la forma adecuada para darle seguimiento, es muy probable que la información que se obtenga sea limitada, en el sentido de que no es bien conocida la forma de demostrar que se llevó a efecto una auténtica biorremediación.

Por parte del sector académico, durante los últimos dos años, han surgido en México muchos grupos de diversas universidades y centros de investigación que realizan estudios sobre biodegradación del petróleo, sus derivados y subproductos. El mayor número de investigación se realizan en laboratorio mediante modelos ideales bien controlados que, aunque se alejan de la realidad, son la única manera de responder a las muchas interrogantes. En otros casos, las investigaciones se realizan a escala real, donde se enfrentan los mayores retos para llevar los resultados del laboratorio a los sitios contaminados.

La biorremediación como proceso biotecnológico

Dado que la práctica de la biorremediación se realiza en campo, su ejecución debe ser vista como un problema ingenieril de escalamiento. Tomando como base lo anterior, se podría hacer énfasis sobre la forma deseable para desarrollar un proyecto de biorremediación, en 3 etapas como lo muestra el cuadro anexo, caracterización del sitio, estudios de biotratabilidad y escalamiento al campo.

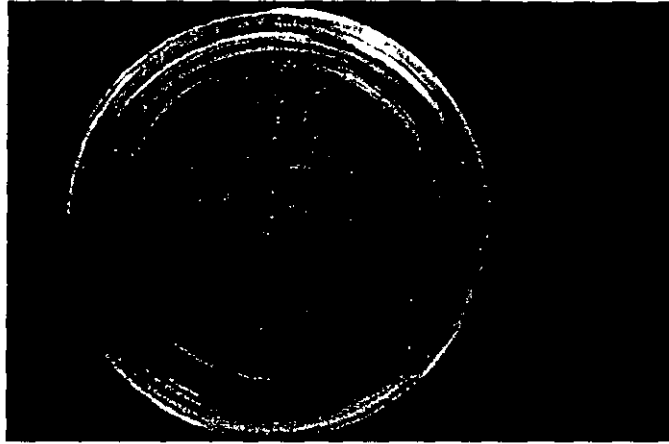
Por lo que respecta a la caracterización del sitio, incluye 4 enfoques básicos: geohidrología, química de contaminantes, fisicoquímica y microbiología del suelo



Por lo general, en México la caracterización no se hace de manera exhaustiva, únicamente se cubren algunos aspectos geohidrológicos requeridos para calcular el volumen de suelo a tratar y con ello establecer el costo de saneamiento. Con esto, ya se tiene un problema de entrada porque no se conoce verdaderamente el sitio contaminado antes de iniciar la biorremediación. De la experiencia en campo se sabe que, mientras mayor énfasis se ponga en la caracterización del sitio, es más fácil entender el problema en campo y con ello gran parte de la remediación está resuelta.

Si la caracterización se hiciera completa, se entendería que el trabajo geohidrológico permitirá conocer el tamaño y forma de la mancha de contaminación, la cual habrá de convertirse en un biorreactor, que por naturaleza será heterogéneo. Además, el trabajo geohidrológico será útil para definir las diferentes opciones de funcionamiento del biorreactor que conduzcan a reducir la heterogeneidad del sistema y la presencia de zonas muertas, mediante la colocación de pozos, que es la forma de estar en contacto directo con el subsuelo. Con esto, se podrá aumentar la transferencia de masa y con ello el biorreactor podrá ser dinámico.

Por medio de la caracterización química de los contaminantes se podrá conocer la amplia variedad de los hidrocarburos que servirán como sustratos y otros compuestos que podrían inhibir la actividad metabólica. Mientras que la caracterización fisicoquímica del suelo permitirá co-



nocer el microambiente donde los microorganismos llevarán a cabo su acción metabólica dirigida específicamente a la degradación de los contaminantes.

Por lo que respecta a la caracterización microbiológica, consiste en cuantificar la población total, la heterótrofa y la degradadora. Un aspecto novedoso de aplicación es la detección directa de genes catabólicos involucrados en vías metabólicas de hidrocarburos conocidos, por ejemplo, tolueno (*xylE*), naftaleno (*ndoB*) y dodecano (*alkB*). Una caracterización microbiológica se puede realizar en muestras de suelo para evaluar los microorganismos nativos o incluso en las preparaciones comerciales que van a ser aplicados.

Perspectivas

Tomando como base lo anterior, se puede establecer que la biorremediación en México debe ser llevada a la práctica con un mayor conocimiento de los factores involucrados y con una mayor responsabilidad para mantener su característica co-

mo un proceso biotecnológico verdaderamente limpio. Para ello se requiere de la integración de las diferentes disciplinas involucradas.

Lo ocurrido con los procesos para el tratamiento biológico de aguas residuales sirve de ejemplo para mencionar que es cuestión de voluntad y de tiempo. Por ejemplo, las primeras plantas de tratamiento biológico de aguas residuales fueron construidas por ingenieros civiles con especialidad en ingeniería sanitaria, ellos manejaron estos procesos como una caja negra y sin conocer las virtudes y limitaciones de los microorganismos involucrados.

Muchas de las plantas que se pusieron en marcha no tuvieron el éxito esperado, y fue a partir de la generación de conocimiento y de la participación de microbiólogos y biotecnólogos en el área, que el funcionamiento de las plantas mejoró considerablemente y ahora se conoce la forma para controlar las plantas de tratamiento. Una situación similar a ésta tendrá que darse para la biorremediación en los años futuros.

Trabajo por hacer hay mucho, todavía se puede decir que la bio-

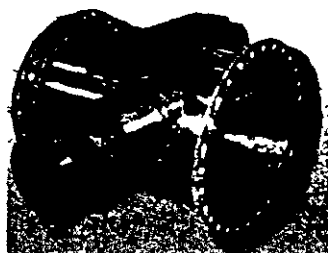
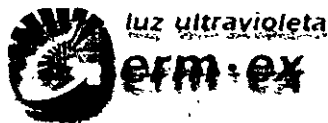
remediación de suelos y acuíferos en México está empezando, lo que se requiere es voluntad para conformar grupos verdaderamente interdisciplinarios.

Conclusiones

En el marco del desarrollo sustentable, la biorremediación presenta importantes perspectivas para resolver muchos de los problemas de contaminación con hidrocarburos que aquejan a México. Lo que hace falta es una integración de los biotecnólogos con el resto de las disciplinas involucradas y una participación más decidida del sector académico con las empresas prestadoras de servicios ambientales, para hacer de la biorremediación una práctica ambientalmente responsable.

Para finalizar, conviene mencionar que este artículo (cuya versión original aparece en *BioTecnología*, órgano de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería, A.C. Vol. 3, pp. 71-76, 1998) no se preparó para dar estadísticas, porque el número de empresas que ofrecen productos o servicios de biorremediación es muy cambiante día con día. El interés de integrarlo ha surgido de la experiencia adquirida durante varios años dedicados a la evaluación del desempeño de empresas de servicios ambientales y a la ejecución de proyectos de biorremediación en campo, en los que el Instituto de Ingeniería ha participado con diferentes entidades de los sectores público y privado. **T**

* Instituto de Ingeniería, UNAM



TECNOLOGIA AVANZADA
DESINFECCION POR LUZ
ULTRAVIOLETA
AGUA POTABLE Y RESIDUAL

**AQUIONICS
BERSONINLINE**

SISTEMA COMPACTO EN LINEA
SISTEMA "MULTIWAVE" DE
ALTA INTENSIDAD

TEL. 578 2498 FAX 358 8829

adferi

CONSULTORES
AMBIENTALES

**UNA EMPRESA DEDICADA A LA
INTEGRACION DEL DESARROLLO CON EL MEDIO AMBIENTE**

- Estudios de Impacto y Riesgo Ambiental.
- Auditorías Ambientales y de Seguridad.
- Inscritos al Sistema de Identificación de PROFEPA
- Programas de Prevención de Accidentes
- Planes de Contingencia
- Evaluación y Diseño de Planes de Protección Civil
- Remediación y Rehabilitación

OFICINAS
• MEXICO, D.F.
01 (5) 786 04 14 • 784 44 25
• TAPACHULA, CHIS. 01(962)616 59
• GUADALAJARA, JAL. 01(3)636 56 09
• PACHUCA, HIDALGO 01(771)34 171
E-mail: adferi@mpsnet.com.mx

ECOREVISTA

REVISTA ESPECIALIZADA EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL

CALIDAD

Secofi recibe certificado ISO;
desarrolla mejora regulatoria

ENERGÍA

Gas natural en Valle de México
modernizará servicio energético

ECONOMÍA

Sugiere IP reforma fiscal con
gravámenes a la contaminación

RESIDUOS

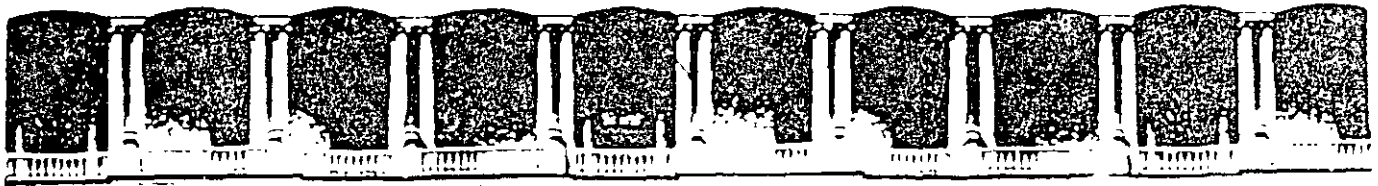
Modifican norma para controlar
desechos biológico-infecciosos

POLÍTICA

Precandidatos priistas compiten.
revelan propuestas ambientales

Lic. Eugenio Clariond





**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

RIESGOS Y EFECTOS A LA SALUD

**EXPOSITOR: M. EN I. HECTOR ZEGARRA
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Análisis de Riesgo

Entendemos por **riesgo** a:

" La posibilidad de sufrir un daño por exposición a un peligro "

Esta posibilidad comúnmente se evalúa por un valor de probabilidad de ocurrencia del evento con consecuencias dañinas. Para el presente caso de riesgo toxicológico o a la salud, el daño está determinado tanto por efectos cancerígenos como por tóxicos no cancerígenos, mientras que el peligro lo establece la sustancia emitida. Como indica la definición propuesta, el peligro es la fuente del riesgo, pero solamente existe la probabilidad de ocurrir si hay exposición. Esta simple definición es suficiente para un curso introductorio, aunque se han propuesto varias definiciones más elaboradas (ver recuadro 1).

Recuadro 1. Definiciones de riesgo

El potencial para la realización de consecuencias adversas e indeseables para la vida humana, la salud, la propiedad o el ambiente. La estimación del riesgo usualmente se basa en el valor esperado de la probabilidad condicional de que ocurra un evento ocasionando la consecuencia del evento dado (Society for Risk Analysis, 1999).

Posibilidad de sufrir un daño por un peligro. Probabilidad que algo cause daño combinado con el potencial de severidad del daño (Cohrssen y Cello, 1989)

Probabilidad de ocurrir un evento con efectos nocivos (Suter, 1993)

La probabilidad o oportunidad que una acción, circunstancia o evento indeseable o deseado resulte en pérdidas y daños (EPA, California Comparative Risk Project Report)

Una medida de la oportunidad de que un daño a la vida, salud, propiedad o al ambiente ocurra (EPA, glosario de Software for Environmental Awareness, Great Lakes National Program Office, 1997 y Office of pollution prevention and toxics)

El análisis de riesgo es una disciplina que involucra la interacción de distintas especialidades para favorecer la identificación, evaluación, control y reducción de riesgos. Su desarrollo involucra el uso de distintas herramientas de la ingeniería y de la ciencia, diferenciándose cuatro fases principales:

- I. Identificación del peligro
- II. Evaluación del riesgo
- III. Manejo del riesgo
- IV. Comunicación del riesgo

Aunque el análisis de riesgo tiene un sentido más amplio, para fines del presente curso se relacionará con el riesgo de la salud humana.

I. Identificación del peligro

En esta primera etapa se intenta responder la pregunta: ¿Existe un peligro?. Para contestarla se emplean distintas técnicas las cuales incluyen a los estudios toxicológicos y epidemiológicos, bioensayos con animales *in vivo*, pruebas en cultivo de tejidos y celulares *in vitro*, así como la relación estructura actividad. Para el caso de derrames de hidrocarburos se deben considerar a todos los constituyentes que se encuentran presentes en la mezcla de hidrocarburos y sus aditivos, aquellos que por sus propiedades se consideren *peligrosos* se denominarán *constituyentes de*

preocupación potencial. Es importante recordar que a través del tiempo los distintos derivados del petróleo han cambiado su composición en cuanto a la presencia de sus fracciones (monoaromáticos, polinucleo aromáticos, alifáticos, etc.) como de sus aditivos (tetra etilo de plomo, MTBE, TAME, etc.).

Un ejemplo de algunos compuestos derivados del petróleo que se han identificado como compuesto de preocupación potencial se muestra en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Ejemplo de posibles sustancias peligrosas

HIDROCARBUROS POLINUCLEOAROMÁTICOS	HIDROCARBUROS MONOAROMÁTICOS	Aditivos
acenafteno	benceno	MTBE
fenantreno	etilbenceno	Tetra etilo de
fluoreno	tolueno	plomo
fluoranteno	xilenos	
antraceno	MTBE	
pireno		
benzo(a)antraceno		
metilnaftaleno		

II. Evaluación del riesgo

El objetivo de esta fase es estimar la severidad y probabilidad del daño a la salud humana por la exposición a determinada sustancia. Cuatro distintas, pero relacionadas, etapas se emplean en esta fase:

1. Evaluación de la contaminación
2. Evaluación de la toxicidad
3. Evaluación de la exposición
4. Caracterización del riesgo

1. Evaluación de la contaminación: En esta etapa se estima la concentración, ubicación y el área de la contaminación en ambientes abiertos, residenciales, recreativos, industriales o comerciales.

Con la finalidad de evaluar la contaminación se debe realizar una adecuada recolección y evaluación de los datos.

1.1. Recolección de datos: Esta se basa en un plan adecuado de muestreo que considera el área afectada, la cual puede ocupar parte o todo el predio e incluso un área exterior a las fronteras del predio. Como se explicará más adelante, el muestreo fuera del área contaminada (muestras en áreas no contaminadas) puede afectar al análisis de riesgo. A menudo, la determinación del área contaminada requiere para determinar su profundidad del muestreo representativo de la contaminación a varias profundidades.

Se debe considerar en la selección del método de laboratorio determinado para cuantificar a la contaminación, que la cuantificación debe realizarse por especie y no en

grupos. Las prácticas más usuales indican el uso de métodos cromatográficos acoplados a espectrómetros de masa y no así los métodos que agrupan a los compuestos como en el Método EPA 418.1 que cuantifica Hidrocarburos Totales del Petróleo o en el método de Grasas y Aceites.

1.2 Evaluación de datos: La evaluación de los datos requiere de la participación de especialistas en la determinación del área contaminada y de su profundidad. A los valores reportados como "No Detectados" - menores al nivel de detección del método analítico - se le asigna un valor igual a la mitad del límite de detección reportado por el laboratorio (recomendado por EPA, 1992).

A juicio del especialista, se recomienda el empleo de este valor en vez del *nivel de detección* o *cero*, por considerar la posible presencia del compuesto en una concentración por debajo de la del límite de detección, pero que debido a las características de la contaminación en el sitio no se le puede asignar *cero*. La designación para los compuestos "No detectados" afectará el valor de exposición como se detallará más adelante en la *Evaluación de la exposición*.

2. Evaluación de la toxicidad: En esta fase se presenta y discute por cada compuesto la información de dosis de respuesta cuantitativa para cada constituyente de preocupación potencial. Las fuentes de información de la toxicidad de cada *constituyente de preocupación potencial* debe basarse en estudios científicamente comprobados.

Para tóxicos sistémicos (no - cancerígenos) se requiere la información de la dosis de referencia (RfD) que comúnmente va acompañada del efecto crítico en el cual se basó la RfD, factor de incertidumbre (UF), Factor de Modificación (FM) y del nivel de confianza, así como de la referencia de la fuente de información. Los valores de RfD se basan en periodos de exposición crónicos, debido a que los periodos de tiempo de exposición en los escenarios, la exposición subcrónica en cambio considera periodos de dos semanas a siete años. Un escenario en el cual se pueden emplear RfD subcrónicos es en el de trabajadores de la construcción.

Por otro lado, para los cancerígenos se requiere el factor de la pendiente de cáncer que puede complementarse con información del tipo de cáncer observado, la especie animal empleada en el estudio y la clasificación del peso de la evidencia.

Tanto para tóxicos sistémicos como para los cancerígenos los valores deben estar referidos dependiendo de la ruta evaluada (por inhalación, dérmica u oral). Debido a que la toxicidad dérmica se reporta como dosis adsorbida, es necesario ajustar la toxicidad oral. Se ha recomendado emplear un 5% de eficiencia de adsorción aunque otros valores incluyen 80% para compuestos orgánicos volátiles, 50% para compuestos orgánicos semivolátiles y 20% para inorgánicos.

Otra forma común de evaluar a los cancerígenos es a través de los Factores de Equivalencia de Toxicidad. (TEF, por sus siglas en inglés). Por ejemplo para los hidrocarburos polinucleoaromáticos se puede fijar la concentración equivalente del Benzo(a)pireno como 1 y fijar para el Benzo(a)antraceno el valor TEF de 0.1, por el potencial relativo diez veces menor del Benzo(a)antraceno con respecto al Benzo(a)pireno.

Otro aspecto importante de considerar es la biodisponibilidad del compuesto. Aunque esta característica puede considerarse irrelevante debido a que los estudios en animales se reportan en dosis administrada y no en dosis biodisponible, se debe tener en cuenta los efectos de la matriz del medio.

3. Evaluación de la exposición: La exposición es el contacto de un organismo con uno o varios constituyentes de preocupación potencial en las fronteras de intercambio (p. ej. piel, pulmones e hígado). El objetivo de la evaluación de la exposición es determinar o estimar la magnitud, frecuencia, duración y ruta de la exposición en el área contaminada o fuera de ésta. La evaluación de la exposición incluye las siguientes secciones:

3.1. Caracterización de la exposición: En esta sección se incluye información de las características físicas del sitio y de la población. Las características de la población que se consideran son las que influyen en la exposición, como su ubicación y patrones de las actividades que realiza. Se deben considerar a los receptores actuales y a los futuros receptores. Adicionalmente, se puede incluir a subpoblaciones sensibles.

3.2. Identificación de las vías de exposición: La vía de exposición de un compuesto es el curso que el compuesto toma del área fuente al organismo. Una vía de exposición describe un único mecanismo por el cual un individuo o población esta expuesto a un *constituyente de preocupación potencial* originado en el sitio contaminado. Cada vía de exposición incluye una fuente, un punto de exposición y una ruta de exposición. Si el punto de exposición difiere de la fuente, entonces un medio de transporte/exposición (p. ej. el aire) o un medio debe incluirse. La *ruta de exposición*, es la manera por la cual un *constituyente de preocupación potencial* entra en contacto con el organismo (p. ej. la ingestión, inhalación y el contacto dérmico).

En esta sección se identifican las vías por las cuales las poblaciones previamente identificadas pueden estar expuestas. Un modelo conceptual del sitio puede desarrollarse. Este modelo puede incluir a la(s) fuente(s) de contaminación, el(los) tipo(s) de contaminante(s), el(los) medio(s) afectado(s), las rutas de migración y los potenciales receptores. También se debe considerar el uso del suelo actual y futuro. Algunos escenarios que se pueden incluir son: residencial, comercial/industrial, visitantes y trabajador de la construcción.

3.3. Cuantificación de la exposición: La exposición para cada compuesto en específico por cada vía de exposición identificada se presenta en términos de la masa de la sustancia en contacto con el cuerpo por unidad del peso del cuerpo por unidad de tiempo (mg del compuesto/ kg de peso del cuerpo por día).

Para la evaluación de la exposición es necesario tener para cada especie química una *concentración de referencia* de la exposición. Esta *concentración de referencia* debería ser la concentración promedio real del sitio. Sin embargo, debido a la incertidumbre asociada con la estimación del promedio de la concentración real del sitio se debe emplear un límite estadístico adecuado, con base en la distribución de la concentración de cada constituyente de preocupación potencial. Un método común recomendado por la EPA es el empleo del límite de confianza superior con un percentil del 95 % (UCL95) sobre el promedio aritmético para una distribución normal o log-normal. Existe evidencia contundente que la distribución de la contaminación en el suelo es log-normal. Además, no debe de perderse de vista que la concentración de referencia para la evaluación de la exposición se emplea para cuantificar riesgos a futuro, la cual va a disminuir a través del tiempo. Son estas las razones por las que no se recomienda el empleo del valor máximo reportado, incluso un valor alejado de los demás puede ser representativo de una singularidad.

La cuantificación de la exposición se realiza en dos etapas, primero se estima la concentración de la exposición y después la administración por vía de exposición.

3.3.1 Determinación de las concentraciones de exposición: Para determinar la concentración del constituyente de preocupación potencial en cada punto de exposición se deben emplear modelos de transporte y destino de cada compuesto (ver Tabla 2). Algunas estimaciones de la concentración se deben realizar para el punto de exposición en agua subterránea, suelo, aire, agua superficial, sedimentos o alimentos.

Tabla 2. Modelos requeridos para calcular factores de transferencia entre medios

Medio fuente	Factores de transferencia entre medios	Medio destino	Transporte lateral
Superficie del suelo	Volatilización Emisión de partículas	Aire (exterior)	Si
Subsuelo	Volatilización	Aire (exterior)	Si
Subsuelo	Volatilización a espacios cerrados	Aire en interiores	
Agua subterránea	Volatilización	Aire (exterior)	Si
Agua subterránea	Volatilización a espacios cerrados	Aire en interiores	
Suelo	Lixiviación / Atenuación / Dilución	Agua subterránea	Si
Mancha (disuelta o en producto libre)	Dilución	Agua subterránea	Si

3.3.2. Estimación de la administración: La administración (I , mg/kg peso del cuerpo al día) es cantidad del compuesto en la *ruta de exposición* (p. ej. la ingestión, inhalación y el contacto dérmico). Para determinarla se debe conocer la *concentración de exposición* C (p. ej. mg/l), la tasa de contacto (CR , p. ej. l/d), la frecuencia de exposición (EF , días/año), la duración de la exposición (ED , años), el peso promedio del individuo (BW , kg) y el tiempo promedio de la exposición (AT , días) y se calcula con la siguiente ecuación genérica:

$$I = C * \frac{CR * EF * ED}{BW} * \frac{1}{AT}$$

Para la estimación de la administración se puede emplear - dependiendo del nivel incertidumbre manejada en la evaluación del riesgo - valores supuestos establecidos para varios parámetros por agencias internacionales o valores reales del sitio. Los supuestos para la estimación del riesgo se basan en los parámetros establecidos como *Exposición Máxima Razonable* (RME, por sus siglas en inglés), aunque su empleo ha sido duramente criticado. Otra opción es el empleo de los supuestos de la *Exposición de Tendencia Central* (CTE).

4. Caracterización del riesgo: Es la última sección de la *evaluación del riesgo*, en ésta se integra los resultados de las fases previas. Esta fase cuantifica el *riesgo del sitio* y determina las concentraciones máximas para garantizar que no se rebase el *riesgo aceptado*, a esta concentración se le denomina *Límite de Limpieza*. Parte de la información generada sirve para la siguiente fase de *manejo del riesgo*.

La información usualmente se presenta por compuesto, vía y receptor, permitiendo la observación de valores acumulados de riesgo de cáncer e índice de peligro (toxicidad). En algunos casos se determina la incertidumbre del proceso, una de las alternativas más empleadas es el simulador Monte Carlo.

III. Manejo del riesgo

Emplea la información de la identificación del peligro y la de evaluación del riesgo junto con información técnica, social, económica, política y opciones de control y respuesta para determinar que acciones se deben realizar para reducir el riesgo.

Es importante destacar la relación entre la *Evaluación del Riesgo* y el *Manejo del Riesgo*. La *Evaluación del Riesgo* tiene un sentido más "técnico" y "puro" sin la influencia de valores sociales, económicos y políticos, mientras que el Manejo del riesgo si los puede considerar. Un ejemplo práctico, suponga que usted esta realizando una *Evaluación del Riesgo* de un sitio contaminado con hidrocarburos, al seleccionar los escenarios uno puede incurrir en el error de considerar las medidas de mitigación, como sería en el caso de considerar las tecnologías de limpieza (no la atenuación natural), por lo cual se reduciría el *riesgo real del sitio contaminado*.

IV. Comunicación del riesgo

En esta fase las partes interesadas transmiten e intercambian información sobre los niveles de riesgo a la salud humana y los *Límites de Limpieza* determinados para asegurar un riesgo aceptable. Así como las medidas de acción necesarias para alcanzar dicho riesgos.

A menudo la comunicación del riesgo involucra al generador del riesgo y/o a las autoridades competentes.

Límites de Limpieza Basados en Riesgo

La metodología denominada por EPA como RBCA por sus siglas en inglés de Risk-Based Corrective Action, se utiliza ampliamente en la Unión Americana. Anteriormente los límites de limpieza se basaban en comparaciones directas con los límites establecidos por otras agencias. Un ejemplo claro era el límite de limpieza basado en las concentraciones máximas permisibles en agua potable que se aplicaba para derrames de derivados del petróleo en el suelo con contacto con el agua subterránea. Este límite denominado MCL - por sus siglas en inglés - es siempre más bajo que el basado en riesgo debido a que considera más vías de exposición y no contempla los factores reales de atenuación del sitio. Los MCL, aunque se basen en riesgo a la salud - entre otros valores como el olor, color, sabor y frecuencia de aparición - consideran más escenarios y vías de exposición del contaminante en el entorno del receptor, como la ingestión por alimentos, contacto con materiales, etc.

A partir de 1994, la American Society for Testing and Materials publica una guía para la realización de acciones de corrección para sitios con derrames de petróleo. Esta guía permitió determinar el riesgo real de los derrames y permitió - tanto al gobierno, consultores, responsables del derrame, etc. - tener una herramienta que permitiera determinar un límite de limpieza real de la contaminación bajo el escenario del sitio. Este incremento en el límite de limpieza tuvo fuertes repercusiones en la disminución de los costos de tratamiento.

La guía RBCA no solamente considera a la evaluación del riesgo, sino que involucra a un proceso de tomas de decisiones para la evaluación y respuesta a los derrames, basado en la protección a la salud y al ambiente. Aunque recomienda para determinados casos un análisis más detallado, el riesgo ecológico de acuerdo con RBCA sólo se cualifica y no se cuantifica, considerando sólo posibles impactos de los hábitats o recursos sensibles, como las especies económicamente más relevantes y especies en vías de extinción. Como antecedentes al RBCA para la evaluación del riesgo a la salud humana se encontraban los lineamientos del Superfund, desde 1989. Mientras que para la evaluación de riesgos ambientales, recién se han desarrollado hace un par de años.

De acuerdo con la guía RBCA se realiza como primer paso una **evaluación inicial del sitio** que involucra la determinación de los *constituyentes de preocupación potencial* (I. *Identificación del peligro*), extensión del medio afectado (II.1. *Evaluación de la contaminación*) y rutas potenciales de migración y *receptores* (II.3.1. *Caracterización de la exposición*; y II.3.2. *Identificación de las vías de exposición*). De acuerdo con esta información se puede obtener una **clasificación del sitio** basándose en cuatro escenarios los cuales van de mayor a menor severidad requiriendo una inmediata o mediata acción. La clasificación de los escenarios se basa en efectos a la salud y a los recursos sensibles, si el efecto es inmediato se considera la primera clasificación, si el efecto es a corto plazo (menor de dos años) se consideran la segunda clasificación, si

el efecto es a largo plazo (mayor de dos años) es de clasificación 3 y si no se demuestran efectos a largo plazo pertenece a la cuarta clasificación.

Posteriormente se pasa a la primera etapa de evaluación (**Tier 1**) en la que se realiza una *evaluación del riesgo* con varios supuestos y se determina los *límites de limpieza* preliminares (RBSL). Si las concentraciones de exposición del sitio son mayores a las del límite de limpieza preliminares, entonces se puede implementar un plan de acción (IV. Manejo del Riesgo) o si se considera adecuado se puede realizar una segunda *evaluación del riesgo* (**Tier 2**) con datos más representativos del lugar. Otra opción es realizar acciones provisionales y volver a clasificar el sitio para continuar con las etapas de evaluación.

Después de la segunda *evaluación del riesgo*, puede seguir una tercera (**Tier 3**). Esta secuencia de evaluaciones implica cada vez un análisis más detallado con información cada vez más cercana a la realidad (ver Tabla 3). Para la *evaluación de riesgos* esto implica parámetros más reales del lugar y modelos más avanzados, pero que supuestamente repercute en un incremento del *límite de limpieza* - con su consiguiente disminución en los costos del saneamiento. Este incremento en el *límite de limpieza* se debe a que los parámetros generales son muy conservadores, por lo que "inflan" el riesgo cuando es de suponerse que los valores reales son menores. Se debe recalcar que no se recomienda que las vías de exposición, ni los escenarios, ni los receptores se incrementen, lo que debe variar son algunos de los parámetros supuestos y los modelos cada vez más avanzados y también menos conservadores. Por otro lado la incertidumbre se reduce con cada secuencia de evaluación, pero también se incrementan los costos de la *evaluación del riesgo* - que comparativamente deben ser menores al ahorro en el saneamiento por el incremento en el *límite de detección*.

Tabla 3. Secuencia de las etapas de evaluación del riesgo en RBCA

ETAPA	Límite de la concentración	Información requerida	Análisis	Característica	Si la concentración del suelo* es mayor al límite.
1a	RBSL (Risk-based screening levels)	Tipo de contaminante y rutas potenciales de exposición	Simple Preliminar Varios supuestos	No específica Conservadora (posiblemente mayor concentración de las tres etapas) Evaluación preliminar	(1) Remediar hasta RBSL. (2) Etapa 2
2a	SSTL (Site-specific target level)	Modelos simples de transporte y destino	Medio Algunos supuestos	Específica Poco conservadora Evaluación del sitio	(1) Remediar hasta SSTL. (2) Etapa 3
3a	SSTL (Site-specific target level)	Modelos avanzados de transporte y destino	Complejo Pocos supuestos	Específica Muy poco conservadora	Remediar hasta SSTL

* La concentración del suelo debe ser la concentración más representativa de la concentración promedio real (no la de la muestra) del suelo a futuro. Esto debido a que el análisis se basa en efectos a la salud en los siguientes años de la población expuesta.

NOTA: El avanzar de etapa presume un límite de concentración menos conservador, esperando que aumente el límite al avanzar de etapa, por lo que se espera un menor costo de saneamiento. Todas las etapas tienen el mismo "nivel" de protección a la salud humana (riesgo aceptable), el aumento del límite y la disminución del costo se debe a la información utilizada.

Criterio de expertos

Las metodologías de cuantificación del riesgo y la determinación del nivel de limpieza con base en éste son herramientas invaluable para la evaluación del riesgo. Sin embargo los supuestos metodológicos que conllevan todo el paradigma del riesgo así como los supuestos involucrados en el escalamiento de los valores toxicológicos de animales a humanos, los supuestos en todos los modelos del transporte y destino de los contaminantes y en general de todos los parámetros empleados así como su incertidumbre asociada hace necesario que a través del criterio de expertos se complemente el análisis e interpretación de la información generada.

La aplicación del criterio de expertos va más allá del requerido para la cuantificación del nivel del riesgo y los niveles de limpieza, como es el caso en la determinación de los escenarios. Involucra además, un análisis más global que considera toda la información que se obtuvo o generó del sitio real y la experiencia y antecedentes observados por el experto. Algunos análisis que permiten complementar la evaluación del riesgo toxicológico incluyen la determinación del riesgo por explosividad, determinación de la vulnerabilidad del acuífero e impacto al suministro del agua potable, riesgos ambientales y daños a los bienes, entre otros.

El riesgo por explosividad es necesario considerarlo para evitar muertes súbitas y daños a los bienes. La mezcla de oxígeno con compuestos volátiles, como los hidrocarburos, aunado con una fuente de ignición pueden provocar una explosión. Por esto los niveles de limpieza no se pueden basar sólo en criterios riesgos de toxicidad y cáncer, debido a que la detección de un alto riesgo de explosividad sobre la base de los monitoreos realizados en el sitio puede dictaminar un criterio de limpieza distinto al de toxicidad, requiriendo acciones de remediación inmediatas y distintas a las involucradas en la disminución del riesgo a la salud humana.

En mezclas de hidrocarburos los criterios de limpieza a menudo se fijan con base en el riesgo a la salud para determinadas sustancias que han demostrado su toxicidad y carcinogenicidad y no necesariamente se incluyen a todas las explosivas. Debido a la gran complejidad de sustancias involucradas en las mezclas de hidrocarburos (gasolinas, queroseno, diesel, etc.) se evalúan sólo algunas sustancias prioritarias como los BTEX y determinados hidrocarburos polinucleoaromáticos y no toda la mezcla de compuestos que pueden ser explosivos (p. ej. hexanos). Aunado a esto se conoce que las explosiones se realizan no forzosamente por una elevada concentración de compuestos orgánicos volátiles, basta con una cantidad adecuada que sature un sistema cerrado (p. ej. un ducto del drenaje) con una mezcla adecuada de oxígeno y un detonante para producir una explosión.

Los acuíferos, debido a su alta calidad, son y/o pueden ser a futuro una fuente prioritaria de suministro de agua potable. Debido a que la contaminación del suelo puede involucrar el deterioro de la calidad del agua del acuífero es importante realizar

estudios que permitan evaluar el **riesgo potencial de contaminación hidrogeológica**. Un método sistemático empleado muy a menudo es DRASTIC (Aller et al., 1987). DRASTIC es un método que permite evaluar y conformar gráficas de la vulnerabilidad¹ del acuífero por contaminación a través de la designación de unidades hidrogeológicas y emplea un sistema de graduación de acuerdo con los siguientes factores principales de vulnerabilidad que conforman sus siglas en inglés:

- Depth: profundidad del agua subterránea
- Recharge: Recarga por lluvias
- Aquifer media: medio del acuífero
- Soil media: suelo
- Topography: topografía
- Impact of the vadose zone media: impacto de la zona vadosa
- Conductivity, hydraulic: conductividad hidráulica

DRASTIC, emplea un esquema de graduación relativa que utiliza una combinación de “pesos” y “grados” para producir el índice DRASTIC (valor numérico). Con base en este índice se despliega gráficas de las unidades hidrogeológicas. DRASTIC permite dar prioridad a los esfuerzos de protección, monitoreo y limpieza (algunos supuestos y limitaciones se encuentran en el Recuadro 2). Una herramienta útil para el manejo de la información y visualización de la información son los Sistemas de Información Geográfica (SIG). Para el empleo del SIG es común emplear la paquetería ARC/INFO Y ARC/VIEW. De acuerdo con los críticos de DRASTIC uno de sus mayores desventajas en el uso por individuos sin experiencia. DRASTIC, emplea un es-

Recuadro 2. Supuestos y limitaciones de DRASTIC

Aunque algunas publicaciones emplean el método DRASTIC como fue publicada en su fuente original, existen reportes de adecuaciones (Secunda, 1998) y modificaciones (NAWQA, 1999) para disminuir sus limitaciones y salvar sus supuestos:

Supuestos:

- Área mayor a 0.4 km² (20x20)
- Contaminación en la superficie de la tierra
- El contaminante fluye con el agua subterránea por precipitación (transporte por infiltración)
- El contaminante presenta la movilidad del agua

Las mayores **limitaciones** son por **no considerar:**

- La actividad humana en agua subterránea
- Fracturas y fallas. El lecho fracturado es característica de mayor vulnerabilidad que incluso las gravas y las arenas.
- Efectos significativos de precipitación (duración e intensidad).
- Reactividad del suelo
- Diferente movilidad entre contaminantes
- Anisotropía y heterogeneidad del suelo
- Zona vadosa
- Conductividad hidráulica del acuífero
- Dilución

quema de graduación relativa que utiliza una combinación de “pesos” y “grados” para producir el índice DRASTIC (valor numérico). Con base en este índice se despliega gráficas de las unidades hidrogeológicas. DRASTIC permite dar prioridad a los esfuerzos de protección, monitoreo y limpieza (algunos supuestos y limitaciones se encuentran en el Recuadro 2). Una herramienta útil para el manejo de la información y visualización de la información son los Sistemas de Información Geográfica (SIG). Para

¹ La vulnerabilidad es la tendencia o probabilidad de los contaminantes de alcanzar una posición específica en el sistema de agua subterránea después de su introducción en algún lugar superior del acuífero (NCR, 1993).

el empleo del SIG es común emplear la paquetería ARC/INFO Y ARC/VIEW. De acuerdo con los críticos de DRASTIC uno de sus mayores desventajas en el uso por individuos sin experiencia.

Los **riesgos ambientales** se realizan para evitar impactos irreversibles. El escenario del sitio y el conocimiento del analista establecerá criterios de limpieza para protección de los ecosistemas sensibles (p. ej. presencia de especies protegidas, en peligro de extinción, etc.) o que permitan una actividad económicamente rentable (pesca en algún cuerpo de agua, fuentes de agua para el ganado, para uso industrial u otro ajeno al potable, etc.). En estos casos los criterios no sólo se deben basar en impactos en la salud humana, sino que se deben designar animales o plantas blanco para determinar su riesgo.

ACEPTACIÓN DEL RIESGO

Aceptación del riesgo, límites de limpieza y costos

Un aspecto prioritario es la determinación de la aceptación del riesgo. A finales de los años setenta y comienzo de la década de los ochenta, varias agencias de los EEUU adoptaron el criterio de “uno en un millón” como un nivel de riesgo insignificante a escala social. De acuerdo con la FDA – la primera agencia que estableció el nivel de aceptación del riesgo – el nivel de “uno en un millón” se estableció por la necesidad de fijar un número necesariamente finito que fuese la referencia que permitiera la realización de evaluaciones de riesgo. Este nivel significa un incremento del riesgo de un efecto adverso en “uno en un millón” para un periodo de vida de 70 años. La filosofía de este nivel se basó en brindar la seguridad que el riesgo humano virtualmente no existiera. Es necesario considerar que aunque para efectos de cálculos matemáticos e interpretación de datos se fija para una persona con cáncer en un millón, en realidad el riesgo es menor debido a los parámetros usualmente conservadores en los supuestos científicos del análisis del riesgo (ASTM).

El riesgo de “uno en un millón” se fijó con base en el concepto “De Minimis” - el riesgo a un nivel tan bajo que sea usualmente ignorado (ver más adelante *Opciones para determinar el riesgo aceptable*). Resulta razonable su empleo, considerando que el riesgo de “uno en un millón” es 200 veces menor con respecto al riesgo de “2 en 10 000” de morir en un accidente de automóvil y sin embargo los estadounidenses continúan manejando carros.

En EEUU, la FDA y posteriormente la EPA emplearon el límite de “uno en un millón” (1×10^{-6}) para toda la población norteamericana, sin embargo se ha empleado el valor de “uno en 10 000” (1×10^{-4}), para poblaciones pequeñas.

El nivel de aceptación del riesgo tiene por característica ser universal, pues se fija independientemente de la sustancia y afecta directamente al nivel de limpieza calculado. Por ejemplo, en un ejercicio de estimación del nivel de limpieza presentado en la siguiente tabla se obtiene para el benceno una concentración de limpieza de 10 ppm con un nivel de riesgo de “uno en un millón” y de 1 000 ppm para “uno en 10 000”, es decir 100 veces más elevado. En términos de costos, alcanzar un nivel de limpieza cien veces menor equivale a incrementar los costos de forma exponencial.

Tabla 4. Ejemplo del efecto del riesgo aceptable en el límite de limpieza

	Riesgo de cáncer	Concentración en suelo (ppm)
1×10^{-4}	“uno en 10 000”	1 000
1×10^{-6}	“uno en un millón”	10

Para un escenario de receptor industrial/comercial considerando las vías de exposición dérmica, por ingestión e inhalación.

Participación en la definición del nivel aceptable

No se debe de perder de vista, que en México no se ha dictaminado aún un valor de aceptación del riesgo y que compete a las autoridades y el concurso de la sociedad participar en su desarrollo.

Debido a que toda tecnología, actividad o sustancia conlleva un riesgo, es prácticamente imposible eliminarlo. Incluso la prohibición de la fuente generará otra sustituta para satisfacer la necesidad que la primera cubría. Por esto usualmente se identifica como nivel de riesgo aquel que sea tolerable o "suficientemente seguro". Para tomar esta decisión se debe considerar los costos de reducción del riesgo, la percepción del riesgo, los beneficios y la posibilidad de sustituir la fuente de riesgo. Algunos casos erróneos se muestran en el Recuadro 3.

Recuadro 3. Casos erróneos en determinar el nivel del riesgo aceptable

Un ejemplo claro de carencia de efectividad en el manejo de recursos dedicados al manejo de riesgos es la legislación de limpieza de residuos peligrosos del Superfund que dicta a la EPA establecer "riesgo cero" en vez de "riesgo razonable", por lo que se han saneado completamente muy pocos sitios, mientras que hay muchos sin saneamiento (Gowda, 1999).

En 1958 la Cláusula Delaney en el Acta de Alimentos, Fármacos y Cosméticos ("Food, Drug, and Cosmetic Act" de la "Food and Drug Act" prohibía aditivos sintéticos carcinógenos en alimentos ("riesgo cero"). Esta cláusula produjo un mayor riesgo a la salud por la falta de aditivos y la introducción, en algunos casos, de sustancias más peligrosas. En 1996 la ley fue enmendada.

La determinación del nivel de riesgo es una tarea que aún requiere la participación de las distintas esferas sociales. Las autoridades requerirán la participación equilibrada de expertos técnico-científicos como de la ciudadanía en general. Desde los años setenta la experiencia internacional en materia de riesgo ha observado reiteradamente la gran brecha que existe entre la percepción del riesgo del ciudadano común con respecto a la cuantificada con respaldo científico (Gowda, 1999; Tesh, 1999; Slovic, 1999; Slovic, 1987, Viscusi, et. al., 1997, Langford, et. al. 1999). Por ejemplo, en la unión norteamericana los ciudadanos perciben un riesgo mayor que el verdadero calculado para pesticidas y plantas de energía nuclear (Tesh, 1999). Es por esto que para optimizar los recursos limitados de una nación y atender reales necesidades de reducción de riesgos se debe equilibrar la participación ciudadana por las distintas subpoblaciones que conforman la sociedad, debido a la presión social que la población ejerce en las autoridades locales y estatales con base en la percepción del riesgo para la determinación del riesgo aceptable (Tesh, 1999; Gowda, 1999). En EEUU se critica el mayor recurso dedicado a la compensación de riesgos "visibles" que a riesgos que en realidad "salven" más vidas, algunas veces como consecuencia de la cobertura de los medios de comunicación (Gowda, 1999).

Por otro lado, es importante considerar la percepción del riesgo de la nación y no "importarla" de modelos extranjeros, debido a la diferencia de percepción del riesgo entre naciones o culturas (Bian y Keller, 1999). Del mismo modo se debe considerar los

costos que involucran la reducción de riesgos para que se alcance el nivel aceptable de acuerdo con las necesidades de la sociedad (Gowda, 1999). Un ejemplo claro es el sacrificio histórico que la unión norteamericana realizó: por más de un siglo algunos mineros de carbón de origen indígena con sus familias y comunidades estuvieron expuestos a enormes riesgos para que el resto del país disfrutara los beneficios de una sociedad industrializada, pero ahora ellos tienen minas más seguras, compensación por "pulmón negro", reclamo a la mina y otros programas.

La EPA con la finalidad de determinar las prioridades ambientales realizó un estudio técnico con base en riesgo de 31 problemas ambientales en EEUU. Para los especialistas de la EPA, los derrames de hidrocarburos y la contaminación de la fuente de agua potable se percibieron como medio o bajo, mientras que para los ciudadanos estadounidenses se percibieron como término medio (moderado), en especial por daños en la salud humana. Sin embargo la EPA ha realizado grandes esfuerzos para el saneamiento de sitios contaminados brindando una de las más altas tasas esfuerzo/riesgo (alto esfuerzo y mediano riesgo) para este rubro (Cohrssen y Covello, 1989). Otros estudios indican que los ciudadanos estadounidenses perciben estos riesgos como moderado - alto (Slovic, 1999).

Opciones para determinar el riesgo aceptable

Existen dos corrientes para formalizar la decisión del riesgo aceptable. La primera emplea técnicas de **análisis costo-beneficio**, **análisis costo-efectivo** y **análisis de tomas de decisiones**, pero su empleo ha sido muy criticado. Por ejemplo, calcular los valores de algunos beneficios como la salud humana resulta difícil o imposible (¿cuánto pagaría por su salud?) (Cohrssen y Covello, 1989). Otro punto débil en la técnica es que considera que los beneficios los gozarán las mismas personas que cedieron beneficios, lo cual no siempre ocurre (Cohrssen y Covello, 1989). Este nivel se debe basar con criterios de equidad (proteger a las subpoblaciones más sensibles) y no sólo de eficiencia (eficiencia de maximizar beneficios/costo) (Morgan, 2000).

La otra corriente se basa en métodos comparativos con precedentes. Compara el riesgo de la tecnología, actividad o sustancia con los riesgos que las personas están dispuestas a aceptar. Una opción dentro de esta corriente es identificar los niveles de **riesgo anteriormente aceptados** y emplearlo como nivel aceptable; otra es considerar los **peligros naturales** como base de la aceptación, ambas opciones fueron muy criticadas (Cohrssen y Covello, 1989). Una muy reciente propuesta basada en **términos de equidad** (que incluye a toda la población) propone que se debe abatir cualquier riesgo en el que un sólo individuo este expuesto a un riesgo mayor a "uno en 35 000" valor aproximado al riesgo que enfrenta un estadounidense de morir en un lodazal o tornado (Morgan, 2000). Sin embargo la opción, actualmente, más empleada es la "**De Minimis**"²: el riesgo a un nivel tan bajo que sea usualmente ignorado. Esta

² El término *De Minimis* se deriva de la doctrina legal "de minimis non curat lex" "la ley no se interesa en

se basa en considerar un riesgo que a escala social sea insignificante comparado con los riesgos asociados a las actividades usuales de la población.

Aunque el riesgo fijado a través de “**De Minimis**” es el más empleado, se ha criticado por:

I. El riesgo fijado no considera otros factores, como el riesgo a futuras generaciones o al ecosistema

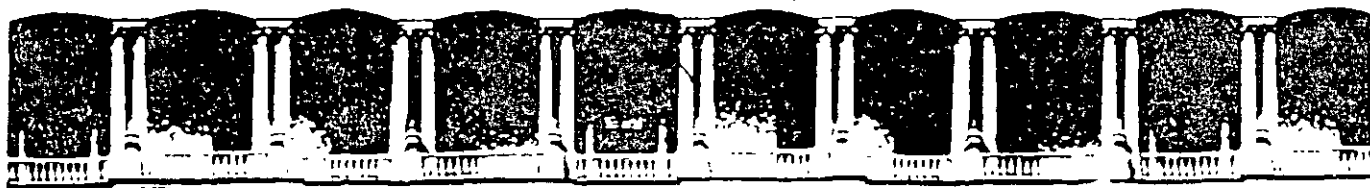
II. No sólo una probabilidad (“uno en tantos”) define al riesgo. Por ejemplo, para el riesgo de morir es de “uno en un millón”, si la población expuesta es de 100 personas, entonces la percepción del riesgo es muy baja, pero si la población es de 100 000 000, entonces el riesgo se torna más significativo.

III. Por no considerar riesgos acumulativos. Por ejemplo, imagine que un nuevo peligro presenta un riesgo de “uno en un millón” por una vida de 70 años, si le adicionamos un nuevo riesgo de “uno en un millón” cada año, entonces el riesgo total de toda la vida será aproximadamente “1 en 29000”!

IV. El nivel está fijado con riesgos aceptables actuales que pueden cambiar en un futuro.

Referencias

- Aller, L., Bennet, T., Lehr, J.H. y Petty, R. 1897. DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution using hydrogeological settings. US EPA Report 600/2-85/018
- Bian, W-Q y Keller, L. R. 1999. Chinese and Americans agree on what is fair, but disagree on what is best in social decisions affecting health and safety risks. *Risk Analysis*. 19 (3): 439 – 452
- California Comparative Risk Project Report 1997 en Regional and State Planning Division <http://www.epa.gov/opperspd/futures>
- Cohrssen, J. J. y Cello, T. 1989. Risk Analysis. U.S. Council on Environmental Quality, Executive Office of the President.
- Gowda, M. V. R. 1999. Heuristics, biases, and the regulation of risk. *Policy Sciences*. 32: 59 – 78
- Langford, I. H., Marris, C. McDonald, A-L., Goldstein, H., Rashbash, J. y O'Riordan, T. 1999. *Risk Analysis*. 19 (4): 675 –683
- Morgan, M. G. 2000. Risk Management should be about efficiency and equity. *Environmental Science and Technology*. 34(1):32A-34A
- National Research Council. 1993. Groundwater vulnerability assessment: predicting relative contamination potential under conditions of uncertainty. National Academy Press, Washington, D.C. USA citado por Lynch, S.D., Reynders, A.G. y Schulze, R.E. 1994. Preparing input data for a national-scale groundwater vulnerability map of Southern Africa, *Water S.A* 20, 239-246
- National Water-Quality Assessment Program-NAWQA 1999. Improvements to the DRASTIC Ground-Water Vulnerability Mapping Method. U.S. Department of the Interior y U.S. Geological Survey. USGS Fact Sheet FS-066-99. Marzo 1999.
- Office of pollution prevention and toxics. 2000 en <http://www.epa.gov/opptintr/index.html>
- Secunda, S., Collin, M. L., Melloul, A. J. 1998 Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon region. *Journal of Environmental Management*. 54 (1): 39-57
- Slovic, P. 1987. Perception of risk. *Science*. 236: 280 –285
- Slovic, P. 1999. Trust, emotion, sex, politics, and Science: Surveying the Risk – Assessment Battlefield. *Risk Analysis*. 19(4): 689 - 701
- Society for Risk Analysis. 1999 en <http://www.sra.org>
- Software for Environmental Awareness, Great Lakes National Program Office. 1997 en <http://www.epa.gov/glnpo/software.html>.
- Suter, S. 1993. Ecological risk assessment. Lewis Publishers. Michigan
- Tesh, S. 1999. Citizen experts in environmental risk. *Policy Science*. 32: 39 – 58
- Viscusi, W. K. , Hakes, J. K. y Carlin, A. 1997 Measures of mortality risks. *Journal of Risk and Uncertainty*. 14: 213 – 233



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

**EN BUSCA DE CRITERIOS DE LIMPIEZA PARA SITIOS
CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS**

**EXPOSITOR: DRA. SUSANA SAVAL BOHORQUEZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

EN BUSCA DE CRITERIOS DE LIMPIEZA PARA SITIOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS

Susana Saval
Instituto de Ingeniería, UNAM
ssb@pumas.iingen.unam.mx

En ausencia de normatividad propia que establezca niveles de limpieza a alcanzar durante el saneamiento de sitios contaminados, se han venido utilizando normatividades extranjeras sin criterios fundamentados para elegir entre un valor y otro. Por lo tanto, es difícil establecer si una concentración fijada antes de algún tratamiento es tan rigurosa que difícilmente podrá alcanzarse, o bien, es tan alta que aún representará un riesgo a la salud.

La experiencia documentada en la materia sugiere la necesidad de realizar estudios de evaluación de riesgo para cada caso particular; sin embargo, nos enfrentamos nuevamente a la falta de una normatividad propia que establezca un procedimiento uniforme para realizar dichos estudios. Además, la aplicación de los diversos enfoques de evaluación de riesgo reportados en la literatura pueden dar como resultado un intervalo muy amplio en las concentraciones permisibles, situación que es igualmente preocupante.

Según estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, el mayor número de emergencias ambientales con afectación a suelo son las ocasionadas por derrames de hidrocarburos tales como: petróleo crudo, gasolinas, diesel, combustóleo, residuos aceitosos y tolueno. Por tanto, este documento se elaboró con la finalidad de reunir información útil durante el establecimiento de niveles de limpieza en sitios contaminados con hidrocarburos.

En los Estados Unidos de Norteamérica existen una normatividad por cada estado. Los límites de limpieza reportados con más claridad se resumen en la Tabla 1 se presentan los límites permisibles entendidos como niveles de limpieza, en ella se pueden apreciar dos aspectos principales. Uno es el correspondiente al **parámetro indicador** que puede ser el propio producto contaminante o alguno de sus componentes tóxicos, el otro aspecto se refiere al **método analítico** empleado para su cuantificación, situación que es de fundamental importancia, más aún cuando se trata de productos muy complejos.

Tabla 1. Límites permisibles de contaminantes en suelos y aguas subterráneas en algunos estados de los Estados Unidos de Norteamérica

ESTADO	PRODUCTO CONTAMINANTE	PARAMETRO INDICADOR	LÍMITE PERMISIBLE (NIVEL DE LIMPIEZA)		MÉTODO ANALÍTICO RECOMENDADO		
			SUELO (mg/kg)	AGUA SUBTERRÁNEA (µg/l)	SUELO	AGUA SUBTERRÁNEA	
Alabama	gasolina	benceno		5		EPA 602,624	
		tolueno		1000		EPA 602,624	
		etilbenceno		700		EPA 602,624	
		xilenos		10,000		EPA 602,624	
	gasolina diesel aceite gastado	HTP	100		EPA 9071 EPA 418.1		
Arizona	gasolina	HTP		1		EPA 418.1	
		benceno	0.13	5	EPA 8020	EPA 502.2	
		tolueno	200	1000	EPA 8020	EPA 502.2	
		etilbenceno	68	700	EPA 8020	EPA 502.2	
		xilenos	44	10,000	EPA 8020	EPA 502.2	
Arkansas	gasolina diesel aceite gastado	HTP	100-1000		EPA 418.1 EPA 8015M		
		BTEX	0-400		EPA 8020		
California	gasolina	benceno	0.3-1		EPA 8020		
		tolueno	0.3-50		EPA 8020		
		etilbenceno	1-50		EPA 8020		
		xilenos	1-50		EPA 8020		
Delaware	gasolina diesel	HTP	100		EPA 418.1M EPA 9071 EPA 8015M		
		BTEX	10		EPA 3010+8020		
Florida	gasolina	benceno		1		EPA 602	
		BTEX		50		EPA 602	
		diesel		100		EPA 610	
Georgia	gasolina	benceno		5-71		EPA 8020	
		tolueno		1000-200,000		EPA 8020	
		etilbenceno		700-28,718		EPA 8020	
		xilenos		10,000		EPA 8020	
		BTEX	20-100		EPA 8020		
		gasolina diesel aceite gastado	HTP	100-500		California M	
		diesel	benzopireno		0.03-0.2		EPA 550 EPA 8270
	antraceno		110,000		EPA 8270		
	criseno		0.3		EPA 8270		
	fluorantreno		370		EPA 8270		
	fluoreno		14,000		EPA 8270		
	pireno		11,000		EPA 8270		

Idaho	gasolina	benceno		5		EPA 8020
		tolueno		1000		EPA 8020
		etilbenceno		700		EPA 8020
		xilenos		10,000		EPA 8020
		HTP	40-200			EPA 8015
	diesel	HTP	100-2000			EPA 8015
	aceite gastado	HTP	100			EPA 418.1
Kansas	gasolina	benceno	1.4	5	EPA 8020	EPA 502.2
		tolueno		1000		EPA 502.2
		etilbenceno		680		EPA 502.2
		xilenos		440		EPA 502.2
	gasolina diesel aceite gastado	HTP	100			
	diesel	naftaleno		143		
Kentucky	gasolina	BTEX (c/u)	1	5	EPA 8240	EPA 8240
Louisiana	gasolina	BTEX	100		EPA 8020	
Michigan	gasolina	benceno	24	1	EPA 8020	EPA 8020
		tolueno	16,000	790	EPA 8020	EPA 8020
		etilbenceno	1500	74	EPA 8020	EPA 8020
		xilenos	5600	280	EPA 8020	EPA 8020
Missouri	gasolina	HTP	50-500	5-10	EPA 418.1M	EPA 418.1
Montana	gasolina diesel	HTP	100			
Nebraska	gasolina diesel	benceno	0.005-50	5	EPA 8021	EPA 8021
		BTEX	1-10,000		EPA 8021	
Nevada	gasolina diesel	HTP	100		EPA 8015	
New Jersey	gasolina	benceno	3-13	0.2	EPA SW 846	EPA SW 846
		tolueno	1000	1000	EPA SW 846	EPA SW 846
		etilbenceno	1000	700	EPA SW 846	EPA SW 846
		xilenos	110-1000	40	EPA SW 846	EPA SW 846
		antraceno	10,000	2000	EPA SW 846	EPA SW 846
		naftaleno	230-4200		EPA SW 846	EPA SW 846

HTP: hidrocarburos totales del petróleo; BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, M: método modificado.

Publicado en: S. Saval, 1995 Remedación y Restauración. En *PEMEX Ambiente y Energía, Los retos del futuro*, México, UNAM-Petróleos Mexicanos, 151-189.

Fuente original: Oliver T., Kostechi P. y Calabrese E. *State Summary of Soil and Groundwater Cleanup Standards for Hydrocarbons*, Association for the Environmental Health of Soils for EPA Office of Underground Storage Tanks, USA, 1993.

A partir de la Tabla 1, se conformaron las Tablas 2 a 9, en las que se resumieron los valores correspondientes a los hidrocarburos monoaromáticos: benceno (Tabla 2), tolueno (Tabla 3), etilbenceno (Tabla 4) y xilenos (Tabla 5) en forma individual y en mezcla identificada como BTEX (Tabla 6). También se incluyeron las concentraciones permisibles para residuos aceitosos (Tabla 7), gasolina (Tabla 8) y diesel (Tabla 9), expresadas como hidrocarburos totales.

Tabla 2. Límites para benceno

Estado	Concentración (mg/kg)
Arizona	0.13
California	0.3 - 1.0
Kansas	1.4
Kentucky	1.0
Michigan	24.0
Nebraska	0.005 - 50.0
New Jersey	3.0 - 13.0
intervalo	0.005 - 50.0

Tabla 3. Límites para tolueno

Estado	Concentración (mg/kg)
Arizona	200.0
California	0.3 - 50.0
Kentucky	1.0
Michigan	16,000.0
New Jersey	1,000.0
intervalo	0.3 - 16,000.0

Tabla 4. Límites para etilbenceno

Estado	Concentración (mg/kg)
Arizona	68.0
California	1.0 - 50.0
Kentucky	1.0
Michigan	1,500.0
New Jersey	1,000.0
intervalo	1.0 - 1,500.0

**Tabla 5. Límites para xilenos
(isómeros orto-, meta-, para-)**

Estado	Concentración (mg/kg)
Arizona	44.0
California	1.0 - 50.0
Kentucky	1.0
Michigan	5,600.0
New Jersey	110.0 - 1,000.0
intervalo	1.0 - 5,600.0

Tabla 6. Límites para BTEX en mezcla

Estado	Concentración (mg/kg)
Arkansas	0 - 400
Delaware	10
Georgia	20.0 - 100.0
Louisiana	100.0
Nebraska	1.0 - 10,000.0
intervalo	0 - 10,000.0

Tabla 7. Límites para residuos aceitosos (como HTPs)

Estado	Concentración (mg/kg)
Alabama	100.0
Arkansas	100.0 - 1,000.0
Georgia	100.0 - 500.0
Idaho	100.0
Kansas	100.0
intervalo	100.0 - 1,000.0

HTPs: hidrocarburos totales del petróleo

Tabla 8. Límites para gasolina (HTPs)

Estado	Concentración (mg/kg)
Alabama	100.0
Arkansas	100.0 - 1,000.0
Delaware	100.0
Georgia	100.0 - 500.0
Idaho	40.0 - 200.0
Kansas	100.0
Missouri	50.0 - 500.0
Montana	100.0
Nevada	100.0
intervalo	40.0 - 1,000.0

HTPs: hidrocarburos totales del petróleo

Tabla 9. Límites para diesel (HTPs)

Estado	Concentración (mg/kg)
Alabama	100.0
Arkansas	100.0 - 1,000.0
Delaware	100.0
Georgia	100.0 - 500.0
Idaho	100.0 - 2,000.0
Kansas	100.0
Montana	100.0
Nevada	100.0
intervalo	100.0 - 2,000.0

HTPs: hidrocarburos totales del petróleo

Al analizar las tablas anteriores se aprecia un amplio intervalo de concentración en todos los casos, que varía hasta en 5 órdenes de magnitud en el caso de tolueno y 4 para benceno y la mezcla de BTEX. Los menores intervalos de variación son para diesel y residuos aceitosos, y aún así son de un orden de magnitud. Al respecto, se sabe que los límites permisibles en las normatividades de Estados Unidos son producto de estudios de evaluación de riesgo, lo cual da una idea de la necesidad de conocer cada situación de manera particular.

Por lo que respecta a los hidrocarburos polinucleoaromáticos (HPNA's), únicamente New Jersey establece como parámetros indicadores en suelo al antraceno y al naftaleno en las concentraciones indicadas en la Tabla 10.

Tabla 10. Límites para hidrocarburos polinucleoaromáticos en suelo de acuerdo a la normatividad de New Jersey

HPNAs	Concentración (mg/kg)
antraceno	10,000
naftaleno	230 .0 - 4,200.0

Como dato adicional enfocado a los HPNA's, se puede citar que Georgia considera como parámetros indicadores en aguas subterráneas a seis compuestos de esta familia: antraceno, benzopireno, criseno, fluoranteno, fluoreno y pireno, a las concentraciones permisibles indicadas en la Tabla 11. Mientras que en Georgia se establece una concentración de antraceno en agua subterránea de hasta 110000 µg/l, la normatividad de New Jersey es más estricta en este caso y permite únicamente 2000 µg/l.

Tabla 11. Concentraciones de poliaromáticos establecidas para agua subterránea

Georgia:		
• antraceno	110,000.0	µg/l
• benzopireno	0.03 - 0.2	µg/l
• criseno	0.3	µg/l
• fluoranteno	370.0	µg/l
• fluoreno	14,000.0	µg/l
• pireno	11,000.0	µg/l
New Jersey:		
• antraceno	2,000.0	µg/l

Entre algunos documentos que han sido elaborados persiguiendo el mismo fin, existe una guía publicada por Arpel, un comité ambiental que agrupa diversas empresas petroleras de América, entre ellas a Petróleos Mexicanos. Aunque el documento que existe no es muy claro, propone criterios basados en la sensibilidad de un receptor a la inhalación de vapores en el caso de suelo y a la ingestión en el caso de agua, los cuales están basados en normatividades canadienses. Los intervalos referidos que se resumen en la Tabla 12, aparentemente están en función del uso del suelo y de la ruta de exposición.

Tabla 12. Criterios de limpieza propuestos por Arpel

Contaminante	Concentraciones en suelo (mg/kg)	Concentraciones en agua subterránea (mg/l)
benceno	0.05 - 2.0	0.005 - 0.25
tolueno	1.0 - 100.0	0.024 - 100.0
etilbenceno	0.5 - 100.0	0.002 - 50.0
xileno	1.0 - 50.0	0.3 - 20.0
hidrocarburos totales	40.0 - 2000.0	0.2 - 200.0

Fuente: Guía para el control de la contaminación de los tanques de almacenamiento subterráneo de petróleo, Arpel Comité Ambiental, Secretaría General, 1993.

Por otra parte, las concentraciones de riesgo a la salud para hidrocarburos monoaromáticos y polinucleoaromáticos considerando la ingestión de suelos contaminados, industriales ó residenciales, así como de agua de la llave, que fueron reportadas por la USEPA se listan en la Tabla 13. En ésta se resaltan

aquellos compuestos cancerígenos, cuya concentración de riesgo es menor por varios órdenes de magnitud en comparación con los compuestos no-cancerígenos.

Tabla 13 . Concentraciones de riesgo a la salud por ingestión de suelo y agua de la llave contaminados con hidrocarburos mono- y polinucleoaromáticos

Compuesto	Efecto en la salud	Suelo industrial mg/kg	Suelo residencial mg/kg	Agua de la llave µg/l
benzeno	cancerígeno	200	22	0.36
tolueno	no cancerígeno	410,000	16,000	750
etilbenzeno	no cancerígeno	200,000	7,800	1,300
orto-xileno	no cancerígeno	1'000,000	160,000	12,000
meta-xileno	no cancerígeno	1'000,000	160,000	12,000
benzo(a)antraceno	cancerígeno	7.8	0.88	0.092
benzo(b)fluoranteno	cancerígeno	7.8	0.88	0.092
benzo(k)fluoranteno	cancerígeno	78	8.8	0.92
benzo(a)pireno	cancerígeno	0.78	0.088	0.0092
criseno	cancerígeno	780	88	9.2
antraceno	no cancerígeno	610,000	23,000	11,000
fluoranteno	no cancerígeno	82,000	3,100	1,500
fluoreno	no cancerígeno	82,000	3,100	1,500
naftaleno	no cancerígeno	82,000	3,100	1,500
acenafteno	no cancerígeno	120,000	4,700	2,200
pireno	no cancerígeno	61,000	2,300	1,100

Fuente. EPA Region III Risk-Based Concentrations, October 1997.

En la Tabla 13, cuyos datos fueron tomados del original, se pueden observar cifras muy altas y comprometedoras para los compuestos no cancerígenos en suelos industriales. El ejemplo más preocupante es el de los xilenos que establece un valor de riesgo de 1'000,000 mg/kg, el cual seguramente está equivocado.

En México, los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en 1989 (CE-CCA-001/89), establecen que algunos hidrocarburos monoaromáticos y polinucleoaromáticos pueden ser aplicados como parámetros indicadores, con especial énfasis en agua potable y aquella destinada a la protección de la vida acuática en aguas dulces y costeras (Tabla 14).

Tabla 14. Criterios ecológicos de calidad del agua (CE-CCA-001/89)

Parámetro indicador	Agua potable	Protección de la vida acuática	
		Agua dulce	Aguas costeras
concentración (µg/l)			
benceno	10	50	5
tolueno	14 300	200	60
etilbenceno	1 400	-	500
hidrocarburos poliaromáticos nucleares	0.03	-	100
naftaleno		20	20
acenafteno	20	20	10
fluoranteno	40	40	0.4

Fuente: Diario oficial de la Federación, Diciembre 2 de 1989.

Los valores presentados en este documento dan un panorama de lo amplio y diverso que puede ser el tema de los criterios de limpieza, que en una amplia mayoría han sido establecidos con base en estudios de riesgo a la salud.

En la búsqueda de criterios de limpieza para sitios contaminados conviene tomar como base tres aspectos principales:

- Un énfasis particular a la presencia de compuestos químicos indicadores de toxicidad, antes de considerar la concentración misma del producto contaminante. Como ejemplo se podría citar el benceno, un componente típico de la gasolina.
- Considerar criterios en función del uso del suelo de acuerdo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente son: agrícola, forestal, recreativo, de conservación, residencial, comercial e industrial.
- Analizar los niveles de limpieza alcanzados en casos reales en México, con la intención de evitar la aplicación de procedimientos agresivos al suelo y al ambiente en general.

Aunque se llegara al establecimiento de criterios de limpieza generales, lo más adecuado será considerar que cada sitio contaminado tiene sus propias características, y que por lo tanto será necesario establecer límites permisibles para cada caso a través de estudios de riesgo que respondan a características y necesidades específicas.

Nota: parte del presente documento sirvió como base para la definición de los criterios interinos de limpieza establecidos por el Grupo de Trabajo sobre Restauración de Suelos Contaminados, que se formó a iniciativa de la Dirección General de Emergencias Ambientales de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Teorema 1998

ÉXITOS Y FRACASOS DE LA REMEDIACIÓN DE SUELOS EN SITIOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS

Susana Saval

Instituto de Ingeniería, UNAM

Coordinación de Bioprocesos Ambientales

Apartado Postal 70472, México, D.F. 04510, México

e-mail: ssb@pumas.iingen.unam.mx

Problemas de contaminación de suelos con hidrocarburos

Por ser México un país productor de petróleo, gran parte de las actividades industriales que se realizan están orientadas a la exploración, explotación, procesamiento, almacenamiento y transporte de hidrocarburos. Lo anterior aumenta la posibilidad de derrames en zonas industriales y rutas de transportación. De hecho, estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente obtenidas en 1997 establecen que el mayor porcentaje de productos que se derraman y provocan afectación al suelo son hidrocarburos, en el siguiente orden: petróleo crudo, gasolinas, diesel, combustóleo y tolueno (PFPA, 1998).

Los problemas de contaminación más conocidos son aquellos que ocurren en superficie y cuando la presencia de contaminantes es evidente a simple vista por su aspecto. Casos típicos son los derrames de petróleo crudo en zonas de exploración y explotación, tanto en tierra como en mar. Muchos otros problemas que ocurren en superficie son consecuencia de malas prácticas de operación en instalaciones industriales que se dieron en el pasado y que aún siguen sin ser

atendidos, por ejemplo, pequeños escurrimientos de combustibles durante la carga y descarga de autos-tanque o durante la reparación de líneas de conducción, o también escurrimientos de aceites y combustibles durante la reparación de motores en talleres. Otro tipo de problemas son los debidos a la fuga de combustibles por fallas en instalaciones subterráneas, por ejemplo, en estaciones de servicio, terminales de almacenamiento y zonas de transportación por ductos, en los cuales la baja viscosidad de los combustibles ocasiona su migración de manera vertical hacia la profundidad del subsuelo y eventualmente pueden alcanzar los mantos freáticos. Dentro de este tipo de problemas se incluyen aquellos derivados de la toma clandestina de combustibles, que por no estar tipificada como un delito federal, en los últimos años ha surgido como una alternativa de interés para delincuentes a pesar del peligro que conlleva y sin importar la afectación de suelos, cuerpos de agua superficiales, mantos freáticos y el ambiente en general. Según cifras publicadas (Periódico Reforma, 25 de Septiembre de 1997), en 1995 se registraron 297 denuncias, en 1996 el número aumentó a 366, para 1997 esta cifra se redujo de manera notable a poco arriba de 100 denuncias, pero no ha logrado abatirse más en lo que va de 1998. Todos estos casos de toma clandestina, por el peligro que representan, han sido atendidos de manera inmediata.

Características de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos de origen orgánico constituidos básicamente por carbono e hidrógeno, son inmiscibles en agua, por lo que son conocidos como NAPLs (por sus siglas en inglés Non-Aqueous Phase Liquids). Aquellos cuya densidad es menor a la del agua (LNAPLs, del inglés Light Non-Aqueous Phase Liquids), flotan en los cuerpos de agua superficiales y en los mantos freáticos. El petróleo y sus productos derivados son mezclas complejas de diferentes compuestos químicos que tienen propiedades particulares.

Cuando los hidrocarburos se derraman sobre el suelo superficial, la característica que determina su migración vertical hacia la profundidad es la viscosidad, de manera que los productos más

viscosos como petróleo crudo, combustóleo, aceites, lodos aceitosos y lodos de perforación permanecen en las capas superficiales del suelo, mientras que los combustibles destilados como gasolina, diesel, queroseno y turbosina por su viscosidad menor a la del agua, penetran inmediatamente al suelo donde varios factores contribuyen a su dispersión. Entre estos factores están las características físicas y químicas del propio suelo (permeabilidad, tipo de material geológico, tamaño de partícula y contenido de materia orgánica, entre otros), así como las características del sitio (profundidad del nivel freático, topografía, precipitación pluvial, extracción de agua de pozos). Otros factores adicionales como la solubilidad de algunos compuestos en agua, volatilidad e interacción con los componentes del suelo, son también determinantes en el proceso de dispersión. De esta forma, los hidrocarburos contaminantes en el suelo pueden encontrarse en forma líquida como producto libre, los que son volátiles estarán en forma gaseosa en el espacio poroso, otros estarán adsorbidos en la fase sólida del suelo, mientras que otros se encontrarán disueltos en el agua intersticial.

Los hidrocarburos de alta viscosidad que permanecen sobre el suelo sufren cambios químicos por efecto de las radiaciones solares, la pérdida de humedad y la acción de la naturaleza misma. Un contaminante que ha sufrido estos cambios comúnmente se dice que está intemperizado.

Inicio de las actividades de remediación en México

Hace aproximadamente 10 años se iniciaron en México trabajos de prospección del subsuelo, cuando por primera vez se detectaron hidrocarburos en pozos de extracción como consecuencia de derrames antiguos, con ello se aceptó la afectación del suelo y de mantos freáticos. El inicio de las Auditorías Ambientales en 1993 intensificó el interés por identificar problemas de contaminación del subsuelo en zonas industriales, especialmente aquellas cercanas a zonas urbanas. Con ello se dió inicio a trabajos de caracterización, muchos de los cuales se convirtieron en proyectos de remediación. Posteriormente, el decreto de reformas a la Ley General del

Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (DOF, 1996), que incluyó la figura de la responsabilidad ambiental, sirvió como catalizador para dar formalidad a los trabajos de remediación de suelos en sitios contaminados en México. A partir de ese momento, y en ausencia de instrumentos regulatorios, las autoridades ambientales se dieron a la tarea de generar instrumentos técnico-administrativos que sirvieran como guía para la ejecución de dichos trabajos. Al mismo tiempo, se abrió un importante mercado para la remediación de suelos en sitios contaminados, y muy en especial para aquellos afectados por derrames de hidrocarburos.

Definiciones

El término remediación, aunque no está definido en México en algún documento oficial, actualmente es utilizado para referirse a todas aquellas acciones que se aplican a suelos y acuíferos que conduzcan a la reducción de niveles de contaminación.

Por otro lado, el término restauración que define la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente como el *"conjunto de actividades tendientes a la recuperación y restablecimiento de las condiciones que propician la evolución y continuidad de los procesos naturales"*, está más bien dirigido a las acciones que permiten devolver al suelo su actividad biológica como soporte para el crecimiento de especies vegetales en un medio natural, pero no a aquellos suelos que pertenecen a zonas industriales o vías de comunicación, donde por estar limitados de esas posibilidades, se consideran "suelos sin vida". De hecho, las *zonas de restauración*, se refieren a aquellas *"áreas donde se presentan procesos de degradación, desertificación, o graves desequilibrios ecológicos"*.

Al no existir otra definición oficial en México, se ha adoptado el término restauración para referirse a la necesidad de reducir los niveles de contaminación en suelos afectados. Se han buscado otros términos del lenguaje técnico cotidiano. Entre ellos, saneamiento y limpieza, parecen ser los más

utilizados por ser de uso más general. Otros términos como rehabilitación, recuperación, regeneración y tratamiento, podrían utilizarse solamente para casos específicos, por ejemplo, un suelo contaminado después de haber sido remediado puede ser tratado para regenerar su actividad biológica y lograr su recuperación. Lo que es una realidad es que el término remediación es cada vez más utilizado y parece ser explícito por sí mismo.

Funciones del suelo

El suelo es un recurso natural prácticamente no renovable que desempeña varias funciones de acuerdo al lugar donde se encuentre (Cuadro 1).

Cuadro 1: Funciones del suelo

- actúa como regulador del ciclo del agua y los ciclos biogeoquímicos
- es el medio filtrante del agua que recarga los acuíferos y por lo tanto su capa de protección
- es el espacio para actividades agrícolas, ganaderas, forestales y recreativas
- alberga una gran diversidad de organismos
- es la base para la construcción de obras civiles
- alberga parte de la riqueza cultural y es un documento de la historia del paisaje

Cuando cualquiera de las funciones del suelo se ve limitada por la presencia de contaminantes, es necesario aplicar una técnica de remediación. Muchas preguntas surgen en este entorno, respecto a cómo elegir la mejor técnica de remediación, o cómo asegurar el éxito de la remediación. Sin embargo, antes de dar respuesta a cualquiera de ellas es necesario establecer un marco de referencia.

Elementos para la elección de una técnica de remediación

Para la elección de una técnica de remediación existen elementos básicos que deben ser tomados en consideración, y que competen no sólo a las técnicas de remediación en sí, sino a las características del sitio, entre ellos:

- Comprender la función que desempeña el suelo afectado en el sitio específico
- Conocer perfectamente el problema de contaminación con información reciente
- Identificar las características de una técnica de remediación limpia (ver Cuadro 2)
- Conocer las ventajas, desventajas y limitaciones de las técnicas de remediación disponibles
- Definir claramente el uso que se le dará al suelo después de su remediación, que de acuerdo a la legislación ambiental puede ser: agrícola, forestal, recreativo, residencial, de conservación, comercial o industrial.

Los dos primeros puntos están dirigidos a la caracterización del sitio, el cual abarca diversos aspectos. De esta caracterización, que se hace de manera cualitativa y cuantitativa, se puede conocer la magnitud del daño causado por la contaminación, el riesgo que se deriva por efecto de la misma, así como las necesidades de remediación. Este trabajo requiere de mucho tiempo y recursos, desafortunadamente en México es realizado con poco cuidado y se le asigna poco presupuesto, por lo que se sacrifican análisis químicos que proporcionan información importante para definir la estrategia de remediación a realizar.

En la práctica de la remediación, entre mayores esfuerzos sean dedicados a la caracterización del sitio, mayor conocimiento se tendrá del problema de contaminación y la probabilidad de resolverlo será mayor. Aquí radica uno de los secretos del éxito

Por lo que respecta a las técnicas de remediación, existen varias alternativas, pero antes de describirlas es conveniente establecer los requisitos que deben cumplir para que sean consideradas ambientalmente aceptables. Estos requisitos se enlistan en el Cuadro 2.

Cuadro 2: Requisitos que debe cumplir una técnica de remediación limpia

- reducir la concentración de los contaminantes como respuesta directa de su aplicación
 - no transferir los contaminantes de una matriz a otra
 - ser irreversible, esto es, no permitir que los contaminantes después de cierto tiempo vuelvan a reaparecer en el lugar como si nada se hubiera hecho
 - no crear mayores disturbios ambientales que los propios de la contaminación
 - ser una tecnología integral que incluya tratamiento de desechos en caso de generarlos
-

Clasificación de las técnicas de remediación

A nivel mundial se han desarrollado un gran número de opciones de remediación para suelos contaminados con hidrocarburos, las cuales se pueden clasificar de diferentes maneras. Una de las clasificaciones más comunes se realiza con base en el principio de su funcionamiento; así se tienen técnicas biológicas, fisicoquímicas y térmicas (Cuadro 3). Otra clasificación se basa en el efecto sobre los contaminantes, de tal forma que se tienen técnicas de retención, extracción, separación y destrucción (Cuadro 4). En la práctica las dos clasificaciones mencionadas son válidas e incluso son complementarias, ya que generalmente necesitan combinarse.

Cuadro 3:

Clasificación de técnicas de remediación de acuerdo al principio de su funcionamiento

biológicas: biorremediación, fitorremediación

fisicoquímicas: solidificación, estabilización, extracción de vapores

térmicas: desorción por inyección de vapor, incineración

Dentro del área de remediación de suelos, se maneja también otro concepto que es la **atenuación natural**. Ésta se refiere al trabajo que la naturaleza hace por sí misma, sin la intervención del hombre, para degradar los contaminantes a través de los ciclos biogeoquímicos que llevan a cabo los microorganismos nativos del suelo. También se conoce como biorremediación intrínseca.

Cuadro 4

Clasificación de técnicas de remediación con base en su efecto sobre los contaminantes

retención: confinamiento en celdas, barreras impermeables, fijación

extracción o separación: filtración por carbón activado, lavado con agentes tensoactivos,
extracción de producto libre, extracción de vapores

destrucción: biorremediación, fitorremediación, incineración

Elementos que definen el éxito de la remediación

Al hablar del éxito de la remediación, pueden existir diversos enfoques, entre ellos:

- alcanzar los niveles de limpieza tomando como referencia normatividades extranjeras
- reducir el riesgo a la salud al disminuir la concentración de compuestos tóxicos

- devolver al sitio una vista agradable en la superficie sin importar lo que queda enterrado
- reducir niveles de contaminación, sin importar el efecto sobre el suelo mismo y los alrededores del sitio
- alcanzar los objetivos en el mínimo tiempo posible
- realizar los trabajos al menor costo posible

De estos enfoques los más comunes son los dos primeros, alcanzar niveles de limpieza y reducir el riesgo a la salud. Aspectos como el costo y el tiempo de ejecución, a pesar de que no son elementos técnicos, en una mayoría de casos sirven como base para la toma de decisiones en trabajos de remediación, lo cual aumenta la probabilidad de fracaso.

Ventajas y desventajas de las técnicas de remediación

En la medida que se identifiquen las ventajas, desventajas y limitaciones de las diferentes técnicas disponibles, se podrá ir haciendo una selección de ellas. A continuación se mencionan algunas de las técnicas más comunes.

Biorremediación La biorremediación está basada en la degradación de compuestos orgánicos hasta bióxido de carbono, mediante la actividad de microorganismos vivos que los utilizan como fuente de carbono y energía. Funciona únicamente en suelos y cuerpos de agua cuando los hidrocarburos son biodegradables o biotransformables, o bien, cuando se trata de compuestos inorgánicos bioacumulables o biotransformables que están presentes en cuerpos de agua en movimiento; no funciona para compuestos orgánicos recalcitrantes, porque no son biodegradables. La biorremediación tiene la desventaja de requerir tiempos muy largos y que no aplica en casos donde los materiales geológicos son impermeables o hay presencia de compuestos que afectan la actividad metabólica de los microorganismos como son los metales pesados y otros agentes

biotóxicos. La biorremediación es la alternativa más atractiva, a nivel mundial, para el saneamiento de sitios contaminados con hidrocarburos, pero está limitada también a la concentración y tipo de éstos.

Incineración. Es la completa destrucción de los contaminantes de tipo orgánico, por lo que constituye una solución efectiva para suelos con alta concentración de contaminantes. El problema es que el suelo también se pierde con la incineración y que las cenizas resultantes deben ser tratadas como un residuo peligroso para su disposición final. Como desventajas están el alto costo, que incluye operación y transporte hasta donde se encuentra el incinerador, así como los costos del confinamiento final del residuo.

Desorción térmica. Es únicamente aplicable a hidrocarburos ligeros y debe ir acompañada de otra operación unitaria para la recuperación de éstos.

Extracción de vapores. Esta técnica es útil cuando los contaminantes son hidrocarburos volátiles que están alojados en el subsuelo como gases o adsorbidos a la fase sólida, pero no como producto libre. Para ello se instalan pozos construidos bajo especificaciones concretas los cuales se acoplan a extractores al vacío y a filtros de carbón activado.

Filtración por carbón activado. Va acoplada a otra operación, principalmente a la extracción de vapores del subsuelo o al bombeo de agua subterránea contaminada. Tiene una alta eficiencia, ya que los contaminantes quedan inmovilizados en el carbón activado. Una vez que se agota su capacidad de adsorción, el carbón activado debe ser sometido a tratamiento antes de su disposición final y reemplazarse por carbón activado limpio.

Estabilización. Son técnicas desarrolladas para inmovilizar hidrocarburos en el suelo mediante reacciones químicas, algunas de ellas se conocen como microencapsulación. Son aplicables solamente a algunos contaminantes y en algunos casos el suelo pierde sus características

originales, quedando un material inerte. Para estas técnicas es todavía necesario realizar estudios a tiempos muy largos, debido a las posibilidades de lixiviación.

Solidificación. Es la mezcla de suelos contaminados con materiales cementantes. Aquí conviene mencionar que únicamente es aplicable a suelos contaminados con combustóleo o asfaltos, sin embargo, es también necesario dedicar esfuerzos para el estudio en tiempos largos para establecer la irreversibilidad de la técnica.

Situación actual de la remediación de suelos en México

La necesidad de sanear suelos contaminados ha promovido la creciente aparición de negocios, nacionales y extranjeros, interesados en colocar sus productos o servicios de remediación en México, muchas de ellas sin conocimientos o experiencias previas. Lo anterior ha dejado no solamente una mala imagen de las empresas que se han encargado de los trabajos, sino de las mismas técnicas que aplican, por lo que las empresas que actúan con responsabilidad han tenido que luchar contra esa mala imagen.

Las experiencias de remediación exitosas que hasta ahora se han registrado en las instancias gubernamentales encargadas, están referidas a aquellos casos en los que se alcanzaron los límites de limpieza establecidos para cada caso particular. Debido al desconocimiento de los aspectos técnicos involucrados en cada caso y a la necesidad de proteger el conocimiento en el uso específico de cada técnica ("know how"), no se documenta con claridad la forma en que se llegó a los límites establecidos. Esto ha dado origen a muchas preguntas que por lo general no se responden directamente.

En lo que se refiere a productos para la remediación de suelos, lo más común es encontrar formulaciones cuya descripción del contenido es mínima. El ejemplo típico lo constituyen aquellos

que se venden bajo el nombre de “productos para biorremediación”, como son bacterias y agentes tensoactivos. Varias experiencias se han tenido en México con los productos comerciales de origen microbiano. Algunos de ellos son efectivos, mientras que otros no lo son, ya sea porque no son bacterias degradadoras o porque no están viables. Lo anterior se ha descubierto mediante pruebas simultáneas en un mismo sitio; por un lado se deja actuar la flora nativa que se estimula solamente con nutrientes y oxigenación y por el otro se aplican los productos comerciales bajo las especificaciones del proveedor. Los resultados indican que por lo general, las bacterias nativas son mejores que las contenidas en los productos comerciales, porque las nativas son bacterias adaptadas a los contaminantes propios del lugar. También conviene señalar que varios productos comerciales contienen bacterias que han sido manipuladas genéticamente (GEMs: Genetically Engineered Microorganisms). La aplicación de éstas en el ambiente aún no ha sido aprobada a nivel mundial, en virtud del riesgo que implica su manejo y dispersión en sitios abiertos.

Por lo que respecta al uso de agentes tensoactivos (surfactantes), éstos son el ingrediente activo de jabones y detergentes y son de gran utilidad en remediación, ya que permiten desorber los contaminantes de la fase sólida del suelo, para ponerlos en fase acuosa. Su uso se está intensificando en México, lo importante es tener en cuenta el riesgo que implica su aplicación en suelos y cuerpos de agua sin una dosificación y control, ya que se pueden generar problemas ambientales secundarios como es la disolución de los hidrocarburos en agua.

Entre otras experiencias negativas ocurridas en México, se ha observado que un suelo contaminado se mezcla con suelo limpio como una forma de “dilución” para reducir la concentración de contaminantes, y con ello facilitar la aplicación de otras técnicas de remediación. Otros ejemplos más graves han sido la aplicación de fuertes oxidantes químicos al suelo para transformar los contaminantes en bióxido de carbono, o bien, el simple movimiento del suelo para ventilar y transferir a la atmósfera contaminantes volátiles adsorbidos en el suelo, o incluso la generación de lixiviados que alcanzan el manto freático por la adición de químicos que se dice son estabilizadores. Desafortunadamente estas actividades son llevadas a la práctica bajo el nombre

de "tecnologías de remediación" y aunque en algunos casos la reducción en la concentración de contaminantes se logra, es un hecho que las condiciones del sitio se deterioran de manera importante.

Dada la diversidad de técnicas para remediación y algunas malas prácticas que se han detectado, durante 1997 autoridades ambientales establecieron programas para la revisión curricular de las empresas promoventes de servicios de remediación con el apoyo de órganos colegiados. Sin embargo, este trabajo consumió mucho tiempo y no se obtuvieron los beneficios esperados. En 1998, la tendencia fue poner en marcha los trabajos de remediación en campo, previa aprobación de las autoridades ambientales y con una vigilancia muy cercana desde su inicio, con la finalidad de dar seguimiento preciso a cada proyecto bajo esquemas más estructurados. Se requerirá tiempo para conocer los resultados.

Conclusiones

Como producto de las experiencias, se puede establecer que para alcanzar el éxito de una remediación se recomienda:

- √ conocer perfectamente las características del sitio contaminado y de los contaminantes a través de muestreos y análisis representativos
- √ seleccionar la técnica de remediación tomando en consideración el uso que se dará al suelo después del saneamiento
- √ adecuar la selección de las técnicas de remediación efectivas, irreversibles y amables al ambiente a las características que presenta cada sitio en particular
- √ considerar que toda acción que se realice en el suelo superficial puede afectar, a corto o largo plazo, la calidad del agua de los mantos acuíferos.

Lo anterior implica que se deberán tomar medidas previsorias y se deberán realizar seguimientos post-remediación para evaluar la irreversibilidad del tratamiento y las consecuencias de aplicación de las diferentes técnicas.

Una recomendación adicional es que durante la ejecución de trabajos de remediación se incluyan las diferentes disciplinas involucradas que son: Geohidrología, Geología, Geotécnica, Ingeniería Ambiental, Química, Ingeniería Química y Legislación Ambiental. Si se refiere a un proyecto de biorremediación, se deben sumar otras disciplinas, que son: Microbiología, Bioquímica, Biotecnología, Genética e Ingeniería Bioquímica. Si después de la remediación, el suelo pretende ser regenerado como soporte para el crecimiento de especies vegetales, debe participar además la Edafología.

Comentarios finales

Antes de concluir, conviene mencionar que este artículo no se preparó para dar cifras de éxitos y fracasos, la intención fue compartir las experiencias adquiridas durante varios años dedicados a la evaluación y ejecución en campo de técnicas de remediación de suelos y acuíferos contaminados con hidrocarburos.

Referencias

- Diano Oficial de la Federación, 1996. Decreto de Reforma de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, 13 de Diciembre de 1996.
- Instituto Nacional de Ecología, 1997. Requisitos técnico-administrativos que deben cumplir los promoventes de servicios para la restauración de sitios contaminados por materiales y/o residuos peligrosos. Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas. Febrero de 1997.
- Periódico Reforma, primera sección, 25 de septiembre de 1997.
- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1998. Manual técnico para la aplicación de medidas para la atención de emergencias ambientales. Subprocuraduría de Auditoría Ambiental, Dirección General de Emergencias Ambientales.

Bibliografía de apoyo

- Cancino M.A., Rodriguera J.D. y Muñoz J.M., 1998. Restauración de sitios contaminados, el papel de la autoridad. Teorema, septiembre: 73-75.
- Dragun J., 1989. Recovery Techniques and Treatment Technologies for Petroleum and Petroleum Products in Soil and Groundwater. En *Petroleum Contaminated Soils Volume I*, Calabrese E.J. and Kosteki P.T. Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 211- 217.
- Mackay D.M. and Cherry J.A., 1989. Groundwater contamination pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.* 23(6): 630-636.
- Riser-Roberts E., 1992. *Bioremediation of petroleum contaminated sites*. C.K. Smoley, Boca Raton, FL, USA
- Russell D.L., 1992 *Remediation Manual for Petroleum-Contaminated Sites*. Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, USA.

- Saval S., 1995. Remediación y Restauración. En *Pemex: Ambiente y Energía, Los Retos del Futuro*, UNAM-Petróleos Mexicanos, México, 151-189.
- Saval S., 1997. La biorremediación como alternativa para la limpieza de sitios contaminados con hidrocarburos. *Memorias del Seminario Internacional sobre Restauración de Sitios Contaminados*, Instituto Nacional de Ecología, México, 26 al 29 de mayo, 141-147.
- Saval S., 1998. La reparación del daño. Aspectos técnicos: Remediación y Restauración. En *La responsabilidad jurídica en el daño ambiental*. UNAM-Petróleos Mexicanos, México, 209-235.
- Saval S., 1998. Situación actual y perspectivas de la biorremediación de suelos y acuíferos en México, *BioTecnología*, Revista de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería, A.C. Vol. 3: 71-76.
- Suthersan S.S., 1997. *Remediation Engineering, Design Concepts*. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- Vogel G.A., Goldfarb A.S., Malone G.A., and Lundquist D.E., 1994. A survey of technical aspects of site remediation: Site remediation strategy. *Waste Management* 14(1): 61-66.

COSTOS DE RESTAURACIÓN DE SITIOS CONTAMINADOS Y SUS IMPLICACIONES EN LA NORMATIVIDAD

Susana Saval

Instituto de Ingeniería, UNAM

Apartado Postal 70472, México, D.F. 04510

ssb@pumas.iingen.unam.mx

Introducción

Durante el manejo y disposición de materiales o residuos peligrosos, el suelo constituye la principal matriz receptora. Cuando se trata de materiales sólidos, la afectación al suelo es superficial en tanto no ocurra una lixiviación por efecto de la lluvia o por una autodescomposición de éstos. Si en cambio los materiales o residuos peligrosos se encuentran en estado líquido, éstos pueden migrar hasta alcanzar cuerpos de agua superficiales, o incluso, penetrar al subsuelo y alcanzar depósitos de agua subterránea someros o profundos. Tomando como referencia la legislación ambiental vigente desde 1996, surge la obligación de reparar el daño causado a los recursos naturales afectados.

El concepto de restauración, que está definido en la Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) como el "*conjunto de actividades tendientes a la recuperación y reestablecimiento de las condiciones que propician la evolución y continuidad de los procesos naturales*" es tal vez la definición más ambiciosa con la cual se puede asegurar el equilibrio ecológico en su amplio sentido, pero su enfoque se ve limitado ante la actividad industrial, donde la cantidad de residuos o la concentración de contaminantes es en ocasiones muy alta o las condiciones del sitio son muy particulares. En estos casos, es cuando conviene hablar de otro concepto como saneamiento o remediación, términos técnicos cuyo enfoque está dirigido específicamente a la reducción en la concentración de contaminantes a niveles que no constituyan un riesgo para la salud o el ambiente en general.

Si los materiales o residuos peligrosos son sólidos, es probable que después de su recolección con equipo y personal especializado puedan ser llevados a un confinamiento autorizado. Sin embargo, cuando el suelo y subsuelo quedan afectados aún después de retirar los materiales o residuos, es necesario aplicar una remediación. Para ello, existen una gran cantidad de técnicas que difieren en su base de funcionamiento y por supuesto en su costo. Muchas de ellas han sido aplicadas exitosamente, mientras que otras han ocasionado mayores disturbios ambientales que los de la propia contaminación.

Caracterización de sitios contaminados

Como paso previo a la restauración es necesario realizar la caracterización del sitio contaminado, ésta reviste particular importancia, ya que está enfocada a conocer en detalle el problema de contaminación (Saval, 1998a). El mayor porcentaje de las actividades se realiza en el propio sitio, mientras que otra parte en el laboratorio. El trabajo en campo está dirigido fundamentalmente a evaluar la superficie y profundidad que abarca la mancha de contaminación en el suelo y si la afectación ha llegado a un cuerpo de agua superficial o subterráneo. Para ello se requiere de perforaciones, instalación de pozos, mediciones en campo y muestreos inalterados. El costo de las perforaciones está en función del tipo de material geológico, de la maquinaria requerida, de la profundidad que se pretende alcanzar y además de las actividades de muestreo que se hayan planeado para realizar en el momento de las perforaciones. Como referencia se puede mencionar que el costo de perforación por metro lineal varía entre \$ 1000 y \$ 3000 M.N. Respecto a la instalación de pozos, su costo dependerá del uso que se les va a dar y de los requerimientos solicitados para cada caso en particular, se cotiza por metro lineal hasta \$ 5000 M.N.

Por lo que respecta al muestreo, éste debe planearse cuidadosamente. Las muestras deben ser químicamente inalteradas y representativas de la contaminación y del volumen de suelo contaminado. Recientemente la Profepa ha establecido que se requiere de una muestra por cada 100m^3 de suelo, esto es, una superficie de 100m^2 a 1 m de profundidad (Profepa, 1999)

Las actividades en el laboratorio se enfocan principalmente a los análisis para conocer el tipo y concentración de contaminantes y con ello evaluar el riesgo que implica su presencia en el propio sitio. Aquí, es indispensable definir claramente los métodos analíticos a utilizar para que los resultados sean útiles y no haya necesidad de repetir el muestreo, más aún cuando se trata de muestras profundas. El costo por análisis varía entre \$ 500 y \$ 1500 M.N. según las especificaciones de cada uno.

Como parte de la caracterización, se requiere también de pruebas de tratabilidad a través de las cuales es posible demostrar que la concentración de los contaminantes puede ser reducida de manera efectiva. De las pruebas de tratabilidad surgen las necesidades que se deberán satisfacer cuando se trabaje en gran escala, así como una estimación del tiempo de ejecución y de los costos de la restauración. La caracterización y su costo son únicos para cada sitio, aunque el tipo de actividades que se realicen sea similar entre un caso y otro.

El resultado de una caracterización debe ser la propuesta de restauración del sitio, la cual es también única para cada sitio en particular. Puede constar de una o varias alternativas técnicas, o bien, una combinación de varias. La estrategia a seguir en la restauración es la decisión más importante, por lo que cualquier gasto que se escatime en la caracterización puede significar un dato necesario para la restauración, que no se obtuvo en el momento adecuado

Técnicas de restauración de sitios contaminados

De acuerdo con su base de funcionamiento, las técnicas de restauración pueden ser físicas, químicas o biológicas. Todas las técnicas tienen sus ventajas y limitaciones, las cuales conviene conocer para decidir para qué casos aplica cada una de ellas (Saval, 1995). Existen técnicas que necesariamente se aplican en el sitio contaminado (*in situ*) por ejemplo, aquellos casos donde el suelo superficial no requiere ser excavado, cuando la contaminación está en el subsuelo y/o alcanza el nivel del agua subterránea, o bien, cuando se trata de cuerpos de agua superficiales. Otras técnicas se aplican fuera del sitio, por lo que se requiere excavar el suelo contaminado y transportarlo a otro sitio para ser sometido a remediación, aunque esta opción es muy utilizada no se recomienda por el riesgo que representa el manejo y movimiento de contaminantes. Un listado de técnicas de remediación para suelo y subsuelo se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Técnicas de remediación más utilizadas en México

Remediación de suelo superficial <i>in situ</i>	Remediación de suelo fuera del sitio	Remediación de suelo profundo y agua subterránea <i>in situ</i>
biorremediación	confinamiento	aislamiento y contención
labranza (landfarming)	incineración	atenuación natural
atenuación natural	biorremediación	lavado (flushing)
oxidación química	oxidación química	bombeo y tratamiento
extracción de vapores	lavado	adsorción en carbón activado
solidificación y estabilización	estabilización en relleno	biorremediación

Seguimiento de la restauración

Existen varios aspectos que deben ser tomados en consideración para dar seguimiento a la restauración de un sitio, entre los más importantes se pueden citar:

1. la estrategia de muestreo, que incluye la periodicidad, el número y la localización de las diferentes muestras a obtener, que generalmente son de suelo y agua subterránea;
2. la definición de los métodos analíticos a utilizar;
3. la elección del laboratorio que realizará los análisis; y
4. la obtención de muestras no contaminadas en los alrededores para verificar los valores de fondo que serán muy útiles en casos específicos, por ejemplo cuando se trata de metales pesados.

Las actividades de muestreo y análisis son de fundamental importancia, ya que con ello se evalúa el avance de la remediación, se estima el tiempo necesario para alcanzar los límites de limpieza y se toman las decisiones para el cierre administrativo de cada caso de restauración de sitios contaminados.

Costos de restauración de sitios contaminados

Existen varios factores que determinan el costo de una restauración, entre ellos están:

- la presencia de materiales y residuos almacenados en recipientes
- la existencia de un tiradero industrial
- el tipo y concentración de contaminantes
- la profundidad de la contaminación en el suelo
- la existencia de contaminación en el agua subterránea
- la estrategia de remediación que se pretende aplicar a suelo y subsuelo
- los límites de limpieza que se deben alcanzar
- las condiciones que debe tener el sitio después de la restauración
- el tiempo en el que se pretende realizar la restauración

El costo de una restauración puede desglosarse en los diferentes conceptos que la constituyen, los cuales se enlistan en la Tabla 2. El porcentaje que cada concepto representa del total, será diferente para cada estrategia de restauración, aquéllas en las que se requiere equipo, éste concepto ocupará el mayor porcentaje, especialmente en lo referido a operación y mantenimiento.

Tabla 2. Desglose de los costos de restauración

√ equipo
• inversión
• instalación
• operación y mantenimiento
√ proceso
• mano de obra y supervisión
• materiales consumibles
√ trabajo de laboratorio
• análisis de seguimiento
√ trabajo de gabinete
• planeación e integración del proyecto
• análisis e interpretación de resultados
√ costos indirectos

Encontrar en la literatura costos de restauración ha sido el principal anhelo de aquellos interesados en el tema, pero dado que cada estrategia responde a las características de cada caso en particular, conviene tomar cualquier información con cierta reserva. Algunas experiencias que se refieren a suelos contaminados con hidrocarburos se presentan en la Tabla 3, aquí resaltan los costos más bajos para las técnicas de biorremediación y aún en este caso, las cifras tienen un importante intervalo de variación. Esta variación se debe a las necesidades de movimiento del suelo cuando el tratamiento es en superficie o a la instalación de pozos si el tratamiento es *in situ*, actividades con las que se busca la oxigenación y homogeneidad del sistema, aspectos que son la base del éxito de una biorremediación (Saval, 1998b).

Tabla 3. Costos de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos

Técnica de remediación	\$ M.N. / m ³ suelo
Oxidación química	200 - 700
Biorremediación	50 - 600
Confinamiento	500 - 800
Lavado	600 - 900
Incineración	1 000 - 1 200
Estabilización en relleno	400 - 700

Toda remediación tiene un comportamiento similar al que se representa en la Fig. 1. La concentración de contaminantes baja notablemente al inicio, después la disminución ocurre de manera más lenta hasta que los cambios son mínimos. Mientras tanto, el costo acumulado va siempre en aumento. El momento en que la restauración resulta incosteable debe ser previsto con anticipación, más aún cuando la concentración de contaminantes está lejos de los límites de limpieza establecidos. Si esto llegara a ocurrir, la única solución es buscar otra estrategia de remediación, para lo cual los resultados de las pruebas de tratabilidad serán de gran utilidad.

De lo anterior se concluye que el aspecto más importante durante la restauración de un sitio, es conocer la concentración mínima de contaminantes que se alcanza con la técnica de remediación elegida, la cual debe ser congruente con los límites de limpieza establecidos para un sitio en particular.

Límites de limpieza: normatividad y disposiciones vigentes

En ausencia de normatividad propia que establezca niveles de limpieza a alcanzar durante la restauración de sitios contaminados, se han venido adoptando normatividades extranjeras. La más común es la que se aplica para suelos y agua subterránea en los Estados Unidos de Norteamérica, la cual establece límites permisibles que son particulares para cada uno de los Estados. En un análisis detallado de dicha

información, se encontró un amplio intervalo que varía incluso en varios órdenes de magnitud, ejemplo de ello es el benceno, cuyo límite máximo permisible está entre 0.005 y 50 mg/kg (Saval, 1999a). Con lo anterior se puede establecer que un límite de limpieza puede ser tan riguroso que difícilmente podrá alcanzarse en una restauración, o bien, puede ser tan alto que aún después de la restauración representa un riesgo para la salud y para el ambiente en general.

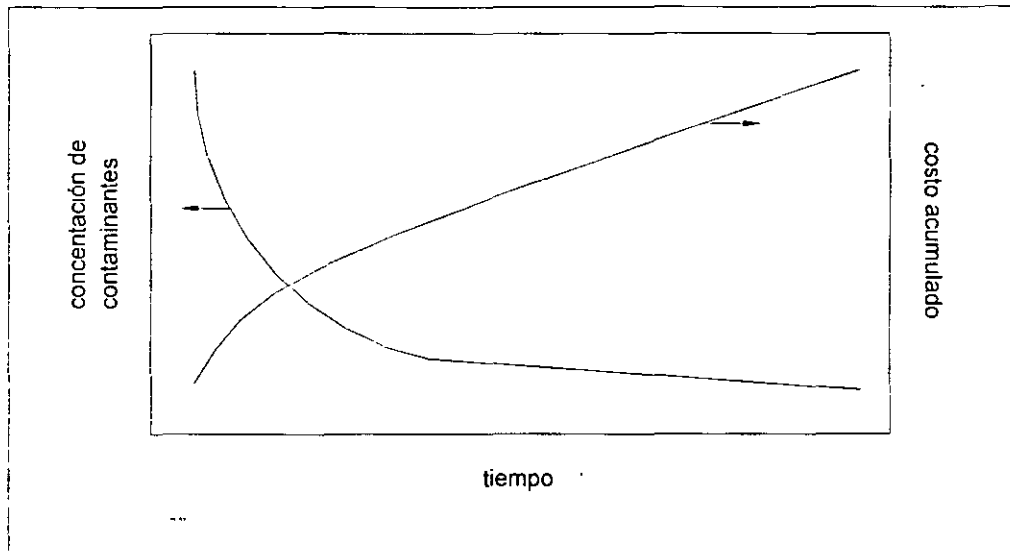


Fig. 1. Comportamiento de la remediación de un suelo contaminado

La experiencia documentada en la materia ha creado ciertas tendencias de realizar estudios de evaluación de riesgo toxicológico y ecológico para cada sitio, pero tampoco existe una normatividad propia que establezca un procedimiento uniforme para realizar dichos estudios. Además, la aplicación de los diversos enfoques reportados pueden dar como resultado un intervalo muy amplio en las concentraciones permisibles, dado que se realizan con base en supuestos y valores teóricos que son tomados de la literatura o de experiencias previas, situación que es igualmente preocupante porque no constituyen una base verdaderamente firme para establecer límites de limpieza.

Tomando como base que el mayor número de emergencias ambientales con afectación a suelo son las ocasionadas por derrames de hidrocarburos, la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente estableció en 1998 los Criterios Interinos de Limpieza para Suelos Contaminados con Hidrocarburos, los cuales se presentan en la Tabla 4 (Profepa, 1998a; Cancino y col., 1998) Para el establecimiento de estos Criterios se tomaron en consideración tres aspectos principales.

1. la adopción de indicadores de riesgo a la salud, como son el benceno y otros hidrocarburos poliaromáticos considerados cancerígenos;
2. la distinción entre suelos según su uso, para que en zonas industriales se permitan límites de concentración más altos que en zonas urbanas, comerciales o agrícolas;

3. las experiencias previas de restauración en México, donde se han aplicado técnicas amables al ambiente y se hayan alcanzado los límites de limpieza fijados previamente.

Tabla 4. Criterios interinos de limpieza para suelos contaminados con hidrocarburos

	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3
Uso de suelo.	agricultura forestal recreativo de conservación	residencial comercial	industrial
Contaminante (concentraciones en mg/kg, ppm, base seca)			
Gasolina			
HTPs	200	200	500
Benceno*	20	20	50
Tolueno	40	40	100
Xilenos	40	40	100
Diesel			
HTPs	1,000	1,000	2,000
benzopireno*	0.08	0.08	0.80
benzo(a)antraceno*	0.80	0.08	8.0
benzo(b)fluoranteno*	0.80	0.80	8.0
benzo(k)fluoranteno*	8.00	8.00	80.0
criseno*	80.0	80.0	800.0
Residuos aceitosos			
HTPs	1,000	1,000	2,000
benzopireno*	0.08	0.08	0.75
benzo(a)antraceno*	0.80	0.80	7.5
benzo(b)fluoranteno*	0.80	0.80	7.5
benzo(k)fluoranteno*	8.00	8.00	75.0
criseno*	80.0	80.0	750.0

*compuestos cancerígenos

Fuente. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1998a, Cancino y col, 1998.

Para la aplicación de los Criterios Interinos de Limpieza en casos de restauración, se deben cumplir dos condiciones: el límite de concentración del producto y el límite de concentración de las sustancias que constituyen un riesgo a la salud.

Como complemento a los Criterios Interinos de Limpieza para Suelos Contaminados con Hidrocarburos, la Profepa estableció en el primer semestre de 1999, las técnicas analíticas recomendadas durante la caracterización de sitios contaminados y el seguimiento de restauraciones (Tabla 4). La base de estas

decisiones radica en la aplicación de métodos específicos para cada tipo de contaminante y en especial para aquellos que son nocivos a la salud (Profepa, 1999).

Tabla 4. Métodos de análisis recomendados para suelos contaminados con hidrocarburos

Contaminante	Método analítico base
Hidrocarburos base diesel	Extracción de la muestra de suelo con cloruro de metileno Cromatografía de gases - Ionización de flama (EPA 8015 B)
Hidrocarburos base gasolina	Extracción de la muestra de suelo con cloruro de metileno Cromatografía de gases - Ionización de flama (EPA 8015 B)
Hidrocarburos recuperables de petróleo (petróleo, aceites y residuos aceitosos)	Extracción de la muestra de suelo con cloruro de metileno Espectrometría en infrarrojo (EPA 418.1)
Benzopireno	Extracción de la muestra de suelo con cloruro de metileno Cromatografía - Espectrometría de masas (EPA 8310 / 8100 / 8270 C)
Benceno	Extracción de la muestra de suelo con cloruro de metileno Cromatografía de gases - Espectrometría de masas (EPA 8240 / 8260 C)

Fuente. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1999

Por otra parte, la falta de una normatividad en el área de restauración de sitios contaminados, también provocó la aplicación de la NOM-053-ECOL/93 para el análisis de todo tipo de material o residuo de características desconocidas a través de pruebas de Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad e Inflamabilidad (CRETI). La experiencia acumulada durante varios años ha demostrado que este procedimiento está lejos de arrojar resultados verdaderamente confiables para "basuras industriales" y no es el adecuado para análisis de suelos contaminados. La recomendación que surge es una revisión detallada de las NOM-052-ECOL/93 y NOM-053-ECOL/93, para hacer las adecuaciones necesarias.

Entre otras disposiciones oficiales, existe un Manual Técnico para la Atención de Emergencias Ambientales desarrollado por la Profepa, el cual contiene guías para la evaluación de daños ambientales y para la determinación de acciones correctivas, donde se hace énfasis en el procedimiento a seguir durante la caracterización y la restauración de sitios contaminados (Profepa, 1998b).

Una propuesta para una normatividad ad hoc

El proceso de creación de normas ambientales en México se ha dado, por lo general, tomando como referencia regulaciones de otros países y sin tomar en consideración la situación específica de México y la

experiencia práctica acumulada a través de la participación de los verdaderos expertos en cada área. Esto ha generado normas que no pueden ser aplicadas tal como fueron dictadas, porque están lejos de la realidad. Como ejemplo se puede citar la NOM-087-ECOL/95, la cual se elaboró con la finalidad de controlar la disposición final a los residuos biológico-infecciosos, pero que no tomó en cuenta las dificultades económicas, en este caso, del sector salud.

Se ha detectado una marcada influencia de técnicas extranjeras que no son aplicables a la situación específica de México, y que se han filtrado a través de intereses económicos de un importante número de empresas que en su mayoría tienen poco dominio del tema. No todas las técnicas han mostrado ser la mejor solución para la restauración de un sitio determinado y en muchos casos se han alcanzado los límites de limpieza a través de actividades que no están sustentadas en principios científicos (Saval, 1999b)

Aunque se ha establecido que el costo de restauración de un sitio es función de varios factores, se puede decir que en general es del orden de millones de pesos. Muchas industrias contaminadoras han gastado varios millones de pesos para remediar suelos contaminados con el compromiso de alcanzar los límites de limpieza que se fijaron, pero sin conocer la base de funcionamiento de la técnica aplicada y sin saber si será una solución permanente. Al paso del tiempo, el problema de contaminación está presente de nuevo y en muchos casos, su magnitud es mayor que cuando se atacó por primera vez, pero dado que se cumplieron los objetivos en su momento, no hay nada que hacer al respecto, excepto iniciar una nueva restauración. En muchos casos, este es un comportamiento cíclico que ocurre con más frecuencia cuando los límites de limpieza son muy estrictos o los tiempos de ejecución son muy cortos.

El tema de la restauración de sitios contaminados en México es todavía nuevo, a pesar de los muchos trabajos que se han realizado especialmente en zonas afectadas por derrames de petróleo o sus derivados, pero aún hace falta adquirir más experiencia dada la gran diversidad de casos.

Tomando en cuenta lo anterior, no parece ser conveniente crear ahora instrumentos normativos definitivos que después tengan que adecuarse, sin embargo, ante la urgencia de establecer reglas claras y la falta de tiempo para tomar decisiones acertadas, surge como propuesta la posibilidad de crear Criterios y Procedimientos Técnicos y Administrativos que puedan aplicarse en la práctica con un seguimiento muy cercano durante un periodo de tiempo bien definido al momento de su publicación. De esta forma se podría acumular experiencia que serviría como base para elaborar documentos que en el mediano plazo se conviertan en Normas Oficiales Mexicanas. En el caso específico de la restauración de sitios contaminados con hidrocarburos, la experiencia que se ha venido generando con la aplicación de los Criterios Interinos de Limpieza constituyen una base idónea para el establecimiento de la normatividad correspondiente. De la misma manera convendría proceder para el caso de suelos contaminados con bifenilos policlorados, con metales pesados y con otros contaminantes comunes en México.

Bibliografía

- Cancino M.A., Rodríguez J.D. y Muñoz J.M., 1998. Restauración de sitios contaminados, el papel de la autoridad. *Teorema*, Año 5, Número 18 (septiembre-noviembre), pp 73-75.
- Profepa, 1998a. Memorias del Grupo de Trabajo sobre Restauración de Sitios Contaminados. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, Subprocuraduría de Auditoría Ambiental. Dirección de Emergencias Ambientales.
- Profepa, 1998b. Manual técnico para la aplicación de medidas para la atención de emergencias ambientales. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, Subprocuraduría de Auditoría Ambiental. Dirección de Emergencias Ambientales.
- Profepa, 1999. Memorias del Grupo de Trabajo sobre Restauración de Sitios Contaminados. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, Subprocuraduría de Auditoría Ambiental. Dirección de Emergencias Ambientales. En redacción.
- Saval S., 1995. Remedación y Restauración. En *Pemex: Ambiente y Energía, Los Retos del Futuro*, UNAM-Petróleos Mexicanos, México.
- Saval S., 1998a. La reparación del daño. Aspectos técnicos: Remedación y Restauración. La responsabilidad jurídica en el daño ambiental. UNAM-Petróleos Mexicanos, México, pp 209-235.
- Saval S., 1998b. Situación actual y perspectivas de la biorremediación de suelos y acuíferos en México, *BioTecnología*, Revista de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería, A.C. Vol. 3: 71-76
- Saval S., 1999a. En busca de criterios de limpieza para sitios contaminados con hidrocarburos. *Teorema*, Año 5, Número 19 (diciembre 1998-febrero 1999), pp 14-16.
- Saval S., 1999b. Éxitos y fracasos de la remedación de suelos en sitios contaminados con hidrocarburos. Reunión Anual del Programa Universitario del Medio Ambiente 1998. Conservación y restauración de suelos. Coordinación de Vinculación, Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM, en prensa

ATENUACIÓN NATURAL

**MEDIDAS CORRECTIVAS INTRÍNSECAS QUE
REDUCEN LA CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES
EN SUELO Y SUBSUELO**



RIESGO A LA SALUD

ATENUACIÓN NATURAL

Reduce el riesgo potencial de un sitio contaminado debido a:

Procesos físicos (no destructivos)

- √ Dilución
- √ Dispersión
- √ Volatilización

Procesos químicos (no destructivos)

- √ Sorción
- √ transformaciones abióticas

Procesos biológicos (destructivos)

- √ biodegradación
-

ATENUACIÓN NATURAL: Procesos físicos

√ DISPERSIÓN HIDRODINÁMICA

- ***difusión molecular***: movimiento que se da como respuesta a un gradiente aún en ausencia de flujo del agua subterránea
- ***dispersión mecánica***: distribución de moléculas debido a interacciones entre el movimiento advectivo de los contaminantes y la estructura porosa del suelo (mecanismo dominante)
 - ***dispersión longitudinal***: está en función del tamaño del poro, se rige por la dirección del flujo subterráneo
 - ***dispersión transversa***: perpendicular al flujo, se rige por la tortuosidad

“la dispersión hidrodinámica facilita la biodegradación por disminución de las concentraciones”

ATENUACIÓN NATURAL: Procesos físicos

√ DILUCIÓN POR RECARGA

inyección de agua al subsuelo

“la dilución por recarga facilita la biodegradación por la incorporación de oxígeno disuelto”

√ VOLATILIZACIÓN

pérdida natural de la masa volátil

“la volatilización facilita la biodegradación por la reducción en la concentración”

ATENUACIÓN NATURAL: Procesos químicos

√ SORCIÓN

- **limita la movilidad de los contaminantes, por lo que reduce la porción de aquellos que están en fase libre**
- **limita el tamaño de la mancha de contaminación**
- **se rige por las interacciones químicas entre los contaminantes y la matriz química del suelo**
- **está controlada por el contenido de materia orgánica**

√ REACCIONES ABIÓTICAS

- **reacciones de transformación química (modificación de la estructura molecular) en ausencia de actividad microbiana**
-

ATENUACIÓN NATURAL: Procesos biológicos

√ BIODEGRADACIÓN

- reacciones de transformación de compuestos orgánicos a entidades químicas cada vez más sencillas que pueden llegar hasta la mineralización (CO_2 y H_2O)

 - utilización en cascada de aceptores de electrones disponibles
 - oxígeno
 - nitratos (NO_3^-)
 - sulfatos ($\text{SO}_4^{=}$)
 - ión ferrico (Fe^{3+})
 - bióxido de carbono

 - vías metabólicas alternas para la degradación (reductivas)
-

CARACTERIZACIÓN MICROBIOLÓGICA

características de la *ACTIVIDAD DEGRADADORA*

- √ **bacterias totales**
 - √ **bacterias heterótrofas**
 - √ **bacterias tolerantes**
 - √ **bacterias potencialmente degradadoras**
 - √ **bacterias que poseen genes catabólicos (*xyl E, ndo B, alk B*)**
-

ATENUACIÓN NATURAL: Monitoreo periódico a largo plazo

√ EN CAMPO

- perforaciones discretas a la profundidad de la contaminación
- obtención de muestras inalteradas
- medición *in situ* de gases:
(oxígeno, bióxido de carbono, nitrógeno, metano)

√ EN EL LABORATORIO

- cuantificación de los contaminantes “objetivo” para la evaluación del riesgo a la salud
 - cuantificación de la masa total de contaminantes
 - cuantificación de bacterias degradadoras
 - detección de genes catabólicos
 - cuantificación de aceptores finales de electrones
-

ATENUACIÓN NATURAL: Condicionantes

- √ **Pérdida documentada de la concentración de contaminantes**
- √ **Registros de campo para demostrar que realmente están ocurriendo procesos naturales**
- √ **Ensayos en el laboratorio para confirmar la existencia de una actividad biodegradadora**



Cada monitoreo es una nueva re-caracterización

ATENUACIÓN NATURAL

MÉTODO NO INVASIVO DE REMEDIACIÓN ACTIVA



TRABAJO POR HACER:

CONFIRMACIÓN Y VIGILANCIA A LARGO PLAZO
DE LOS PROCESOS NATURALES QUE OCURREN EN EL SITIO

FACTORES QUE DETERMINAN EL RIESGO A LA SALUD HUMANA:

PELIGROSIDAD

- √ **substancia cancerígena**
- √ **substancia tóxica**
 - **toxicidad aguda: sobredosis**
 - **toxicidad crónica: bioacumulación**
- √ **bacterias patógenas o manipuladas genéticamente**

EXPOSICIÓN

- √ **rutas**
 - **inhalación de vapores**
 - **ingestión**
 - **contacto dérmico**
- √ **tiempo**
 - **trabajadores**
 - **residentes**
- √ **vulnerabilidad de la población**
 - **condiciones de salud**
 - **edad**

RIESGO A LA SALUD HUMANA

Evaluación mediante el procedimiento RBCA (*Risk Based Corrective Action*)

- 1. Reconocimiento del sitio afectado y sus alrededores**
- 2. Identificación del combustible contaminante**
- 3. Identificación y cuantificación de las Substancias Potencialmente Peligrosas (SPP) mediante análisis**
- 4. Definición de las características fisicoquímicas de las SPP y los mecanismos de dispersión**
- 5. Definición de las rutas de exposición y características de la población expuesta**
- 6. Determinación del factor general de riesgo de cáncer y de los índices de riesgo por intoxicación**

Resultados

- ✓ **Factor general de riesgo de cáncer: uno de cada “n” habitantes puede ser afectado (entre mayor sea “n” el riesgo es menor)**
- ✓ **Índice de riesgo por toxicidad: número de veces que la dosis está por encima de la concentración que no causa daño**
- ✓ **Límites permisibles basados en el riesgo a la salud humana**

RIESGO AMBIENTAL

- √ **Destrucción de especies nativas del lugar
vegetales y/o animales**
- √ **Afectación a cuerpos de agua superficiales**

Información requerida para la evaluación:

- **Características del sitio**
- **Conocimiento previo bien documentado de las especies vegetales y animales existentes**
- **Actividades de la región**
- **Uso del agua**
- **Calidad del agua documentada en estudios previos**
- **Presencia de otro tipo de contaminantes**

RIESGO DE EXPLOSIÓN

√ **Por acumulación de gases en el subsuelo**

- **En sistema de drenaje y alcantarillado**
- **En ductos fuera de uso**
- **En tanques enterrados**
- **Entre las partículas del suelo**

Elementos que favorecen una explosión:

- 1. Volatilidad e inflamabilidad típicas del material**
- 2. Un espacio libre que permita acumulación de vapores**
- 3. Una concentración mínima de oxígeno del 16%**
- 4. Presencia de un detonador**

RIESGO DE EXPLOSIÓN

Índices de la National Fire Protection Association (NFPA)

	Gasolina	Diesel
Salud	2-1	1-0
Flamabilidad	4-3	2-1
Reactividad	1-0	0-1
Temperatura de inflamación °C	-38	52
Límite de inflamabilidad en aire	1.4 a 7.6 % v/v	

Consideraciones de la USEPA

gasolina: riesgo agudo a la salud y riesgo de fuego

diesel: riesgo de fuego

RIESGO GEOHIDROLÓGICO

Aspectos a considerar:

- √ **Destino de los contaminantes en el subsuelo**
- √ **Afectación a fuentes de abastecimiento de agua potable**
- √ **Elementos que determinan la dispersión**

ASPECTOS A CONSIDERAR EN LA EVALUACIÓN DEL RIESGO GEOHIDROLÓGICO

Vulnerabilidad del acuífero:

- √ **profundidad del nivel estático**
- √ **dirección y velocidad de flujo subterráneo**
 - √ **material de la zona vadosa**
 - √ **permeabilidad**
 - √ **tipo de suelo**
 - √ **tipo de roca**
 - √ **pendiente del terreno**
 - √ **recarga neta**

Características fisicoquímicas del contaminante:

- √ **estado físico**
- √ **viscosidad**
- √ **densidad**
- √ **solubilidad**
- √ **volatilidad**

RIESGO GEOLÓGICO

√ **Formación de fracturas**

√ **Ruptura de ductos subterráneos**

√ **Daños estructurales por malas prácticas de remediación**

- **Sobreextracción de agua subterránea**
- **Oxidación de la materia orgánica del suelo**
- **Inyección de agentes ajenos al material original**
- **Entierro de materiales**

**RIESGOS ASOCIADOS A LA
CONTAMINACIÓN Y REMEDIACIÓN
DE SUELOS Y ACUÍFEROS**

Diferentes enfoques a considerar:

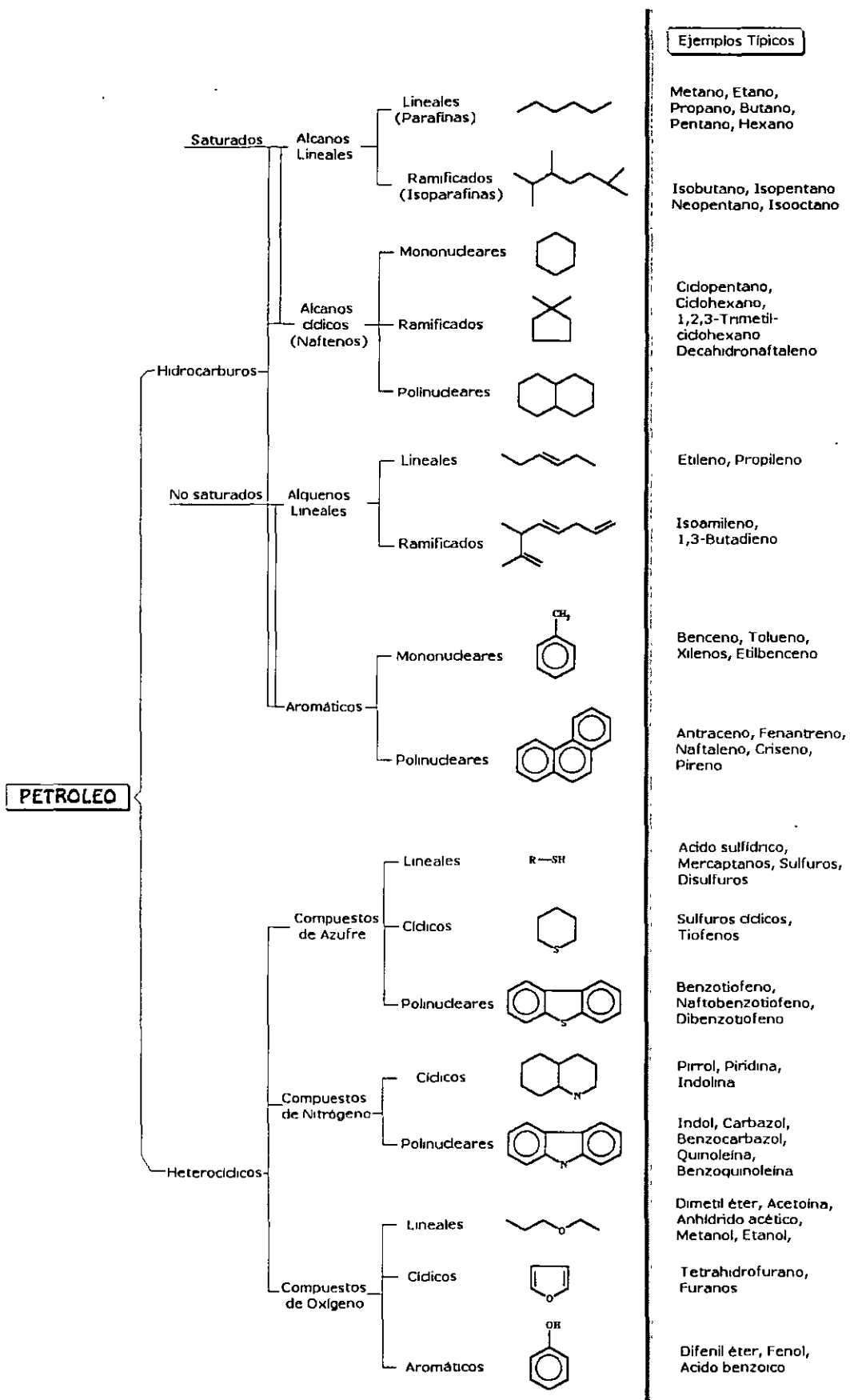
√ **Riesgo geohidrológico**

√ **Riesgo a la salud humana**

√ **Riesgo ambiental**

√ **Riesgo de explosión**

√ **Riesgo geológico**



CONSTITUYENTES DEL PETROLEO

CONTENIDO DE ALGUNOS HIDROCARBUROS
EN COMBUSTIBLES

Compuesto	Gasolina	Diesel
Benceno %	0.12 - 3.50	0.50
Tolueno %	2.73 - 21.80	1.33
Etilbenceno %	0.36 - 2.86	0.37
<i>o</i> -Xileno %	0.68 - 2.86	1.01
<i>m</i> -Xileno %	1.77 - 3.87	0.96
<i>p</i> -Xileno %	0.77 - 1.58	0.35
Naftaleno %	0.09 - 0.49	0.50

ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE
COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETRÓLEO

Combustible	Temperatura de ebullición (°C)	Viscosidad cinemática (centistokes)	Gravedad específica (g/cm ³)
Gasolina	27 - 225	0.5 - 0.65	0.680 - 0.760
Gasavión	27 - 135	-	0.739
Gasolvente	77 - 138	-	0.761
Gasnafta	142 - 187	-	0.768
Kerosina	130 - 288	-	0.800
Turbosina	149 - 288	-	0.810
Gasóleo	216 - 308	-	0.848
Diesel	216 - 371	2.2 - 2.4	0.850
Aceites	300 - 500	65 - 194	0.860 - 0.950
Combustóleo	315 - 545	-	0.960
Asfalto	315 - 545	-	1.034

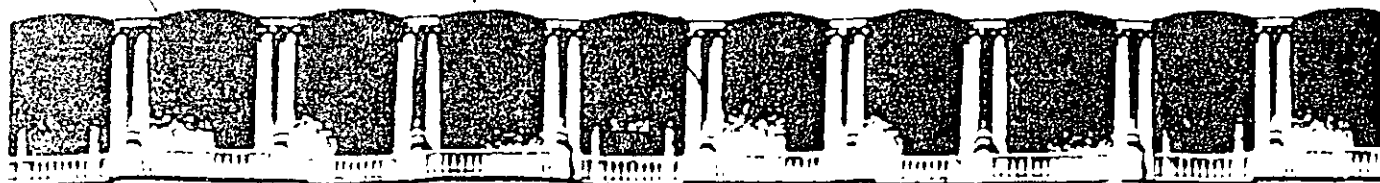
**ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS
DE HIDROCARBUROS PUROS**

Nombre del Hidrocarburo	Fórmula condensada	Punto de ebullición (°C)	Gravedad específica g/cm ³
Metano	CH ₄	-164	0.466
Etano	C ₂ H ₆	-88.6	0.572
Propano	C ₃ H ₈	-42	0.501
Butano	C ₄ H ₁₀	-0.5	0.601
Pentano	C ₅ H ₁₂	+36.1	0.626
Hexano	C ₆ H ₁₄	+68.9	0.660
Heptano	C ₇ H ₁₆	+98.4	0.684
Octano	C ₈ H ₁₈	+125.6	0.703
Nonano	C ₉ H ₂₀	+150.8	0.718
Decano	C ₁₀ H ₂₂	+174.1	0.730
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	+270	0.769
Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	+316.1	0.777
Eicoseno	C ₂₀ H ₄₂	+343	0.778
Triacontano	C ₃₀ H ₆₂	+449.7	0.775
Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂	-	-
Pentacontano	C ₅₀ H ₁₀₂	-	0.794
Benceno	C ₆ H ₆	80.1	0.879
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	110.6	0.866
<i>o</i> -Xileno	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	144.4	0.881
<i>m</i> -Xileno	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	139.1	0.867
<i>p</i> -Xileno	1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	138.4	0.861
Pentametilbenceno	C ₆ H(CH ₃) ₅	232	-
Hexametilbenceno	C ₆ (CH ₃) ₆	265	-
Metilterbutiléter		55.2	0.741
Teramilmetiléter		85.0	0.764

SOLUBILIDAD DE ALGUNOS
HIDROCARBUROS PUROS EN AGUA

Compuesto	Solubilidad (mg/l)
MTBE	48 000
TAME	2 640
<i>n</i> -hexano	18
Benceno	1 750
Tolueno	526
<i>o</i> -Xileno	175
Etilbenceno	169
<i>m</i> -Xileno	158
Naftaleno	31
Acenafteno	3.93
Acenaftileno	3.93
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	2.07
Fluoreno	1.69
Fenantreno	1.00
Benzo(k)fluoranteno	0.430
Fluoranteno	0.206
Pireno	0.135
Antraceno	0.045
Benzo(b)fluoranteno	0.014
Benzo(a)antraceno	0.0067
Criseno	0.0016
Benzo(a)pireno	0.0012
Benzo(g,h,i)perileno	0.0007
Dibenzo(a,h)antraceno	0.0005

La solubilidad puede ser influenciada por la presencia de otras sustancias



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

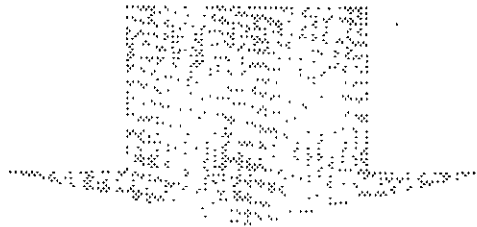
TEMA

PROCEDIMIENTOS ADMINISTRATIVOS

**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL MUÑOZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

**Actualización de la
gestión de suelos
contaminados en
México
Enero del 2000**

Clasificación de suelos contaminados



- *Emergencias Ambientales*
- *Auditorías Ambientales*
- *Verificación Industrial*
- *Abandonados*
- *Notificados voluntariamente*

Efecto: pérdida de la capacidad productiva de los suelos, e inhabilitación para su uso planeado o vocación.

Químicos + Erosión, desertificación

Entonces...

Creación del Grupo de Trabajo

- *Coadyuvar en la definición de la política en la materia.*
- *Definir criterios, lineamientos y niveles de limpieza.*
- *Definir técnicas y métodos de análisis de laboratorio.*
- *Documentar métodos exitosos y no.*
- *Preparar y mantener el Registro de Restauraciones RDR.*
- *Definir programas de seguimiento posteriores al tratamiento.*

Análisis de Laboratorio

✓ Especificaciones de análisis de laboratorio para hidrocarburos:

*Base Diesel y Gasolina (EPA 8015B)
Cromatografía de gases-Ionización de flama
extraídos con Cloruro de Metileno*

*Recuperables del Petróleo (EPA 418.1)
Espectrometría en infrarrojo, extraídos con
Tetracloruro de Carbono **¡Atención!***

*Benzopireno (EPA 8310, 8100 u 8270)
Cromatografía de gases, extraídos con Cloruro
de Metileno*

*Benceno (EPA 8240 u 8260C)
Cromatografía de gases-Espectrometría de
masas, extraídos con Cloruro de Metileno*

• *Base seca*

Criterios de muestreo



Actualización de los Criterios de muestreo de suelos durante el proceso de restauración:

*Muestra simple, puntual
cada 310 m² (18 x 18m) por cada
metro de profundidad “in situ”*

*Muestra compuesta por cada
500 ton (310 m³) tratamiento “on site”*

*A juicio del representante de
PROFEPA, priorizar puntos más
contaminados (hot spots)*

Perspectivas

- *Enfoque Edafológico*
- *Niveles de restauración y de acción*
 - *Mantos freáticos someros*
- *Uso de suelo y ordenamiento ecológico*
 - *Procedimientos oficializados*
(Entrega Manual Técnico)
- *Evaluación de Riesgos a la salud*
y al ambiente
- *Notificados voluntariamente en ascenso*
 - *Certeza jurídica y técnica*

Técnicas incluidas RDR

- 1. Excavación y Confinamiento*
- 2. Extracción de vapores*
- 3. Lavado de suelos*
- 4. Tratamiento térmico (desorción, incineración, pozos térmicos)*
- 5. Neutralización*
- 6. Oxidación*
- 7. Ozonización*
- 8. Estabilización/ Solidificación (No HC)*
- 9. Landfarming*
- 10. Bioestimulación / Degradación*
- 11. Biopilas*

Continuación...

Registro de Restauraciones

- *125 restauraciones exitosas*

- *Once*

- *37 empresas*

- *29 sustancias involucradas*

- *Mas de 1,200 mil toneladas*

de suelos restaurados

- *Tramos carreteros especialmente peligrosos*

- *Retroalimentación Areas*

Normativas



PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE

CLASIFICACION DE HIDROCARBUROS A LOS CRITERIOS INTERNOS DE RESTAURACION

Debido a que dentro de los Criterios Interinos de Restauración de suelos contaminados solo aparecen los relativos a Gasolinas, Diesel y Residuos Aceitosos, se propone la siguiente clasificación para aquellos hidrocarburos distintos a los tres mencionados, para los que aplicarían los valores numéricos de los criterios mencionados, según la siguiente tabla:

HC Reconocibles Criterio para Residuos Aceitosos	HC Masas Diesel Criterio Diesel	HC Reconocibles Criterio Gasolina
Petróleo Crudo	Diesel	Gasavion
Combustóleo	Turbosina	Gasolvente
Emulsiones	Kerosene	Gasolina Magna
Asfalto	Aceites lubricantes	Gasolina Premium
Parafinas	Vaselinas	Gas Nafta
	Aceites Combustibles ligeros	Eter de petróleo
		Ligroina
		Thinner
		Producto Alquilado
		Aromina

Aprobado en la XIX reunión del GDT, 31 de agosto de 1999

Ing. Juan Manuel Muñoz Meza *Director de Apoyo Técnico y Seguimiento*
 Periférico Sur 5000-3º Piso Col. Insurgentes
 Cuicuilco 04530, México, D.F. Tel 606-86-30 Fax 666-26-11
 Email. jm_munoz@infosel.net.mx





PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE

CRITERIOS INTERNOS DE RESTAURACION DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS

Uso del suelo:	Agricultura Forestal Recreativo de conservación mg/kg (ppm)	Residencial Comercial	Industrial	Método Analítico (EPA)
<i>Gasolina HC Benceno*</i>	200 20	200 20	500 50	8015 8240u 8260c
<i>Tolueno</i>	40	40	100	8240u 8260c
<i>Xilenos</i>	40	40	100	8240u 8260c
<i>Diesel HC Benzopireno*</i>	1,000 0.08	1,000 0.08	2,000 0.08	8015 8310,8100u 8270
<i>Benzo(a)antraceno*</i>	0.80	0.80	8.0	8310,8100u 8270
<i>Benzo(b)fluoranteno*</i>	0.80	0.80	8.0	8310,8100u 8270
<i>Benzo(k)fluoranteno*</i>	8.00	8.00	80.0	8310,8100u 8270
<i>Criseno*</i>	80.0	80.0	800.0	8310,8100u 8270
<i>Residuos aceitosos</i>				
<i>HC recuperables</i>	1,000	1,000	2,000	418.1
<i>Benzopireno*</i>	0.08	0.08	0.75	8310, 8100u 8270
<i>Benzoantraceno*</i>	0.80	0.80	7.5	8310, 8100u 8270
<i>Benzofluoranteno*</i>	0.80	0.80	7.5	8310, 8100u 8270
<i>Benzofluoranteno*</i>	8.00	8.00	75.0	8310, 8100u 8270
<i>Criseno*</i>	80.0	80.0	750.0	8310, 8100u 8270

Contaminante (mg/kg, ppm) *compuestos cancerigenos

Acidos (ácido sulfúrico)	pH del suelo > 4
Bases (sosa)	pH del suelo < 10

Estos criterios son referencias genéricas. Cada propuesta de restauración se resuelve caso por caso.

Para las mediciones inicial y de seguimiento de los contaminantes en suelos, se deberá usar, invariablemente el mismo método de laboratorio.

Ing. Juan Manuel Muñoz Meza *Director de Apoyo Técnico y Seguimiento*
Periférico Sur 5000-3º Piso Col. Insurgentes
Cuicuilco 04530, México, D.F. Tel. 606-86-30 Fax: 666-26-11
Email: jm_munoz@infosel.net.mx





PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
2do. GRUPO DE CRITERIOS INTERNOS DE RESTAURACION DE
SUELOS CONTAMINADOS CON INORGANICOS TOXICOS
(METALES PESADOS) Y OTROS

Contaminante	Uso Residencialmg/kg ppm	UsoAgricolamg/kgppm	UsoIndustrialmg/kgppm	Método Analítico (EPA)
PLOMO TOTAL	200	100	1,500	7120
ARSENICO TOTAL	20	20	40	7061
BARIO TOTAL	750	150	1,500	7080
CADMIO TOTAL	20	20	100	7130
MERCURIO TOTAL	20	20	100	7471
NIQUEL TOTAL	150	75	700	7520
SELENIO TOTAL	20	20	100	7741
ZINC TOTAL	800	300	1,500	7950
CROMO TOTAL	375	75	750	7190
CIANURO	50	5	500	9010 A
ACRILAMIDA	0.2	0.02	2.4	8260C
ACRILONITRILO	1.4	0.02	4.8	8260C
PLOMO ORGANICO	0.5	0.1	1	PENDIENTE
HIDROCARBUROS MONOAROMATICOS TOTALES (Arominas + otros disolventes)				
XILENO	40	40	100	8260C

Estos criterios son referencias genéricas. Cada propuesta de restauración se resuelve caso por caso

En el caso particular del CROMO se podrá solicitar la determinación de cromo hexavalente Cr⁶⁺ por el método EPA 7196 (Espectrofotometría UV-Visible) con digestión alcalina (EPA 3060A); siempre y cuando exista duda sobre las rutas de exposición por inhalación, contacto dérmico e ingestión

Para el caso de METALES TOTALES, se deberá solicitar el método de digestión EPA 3050B (Digestión Ácida) o el método EPA 3051 (Digestión Ácida por Microondas)

En todos los casos se deberá solicitar el pH de las muestras

Para el caso de CIANUROS, se deberá solicitar el método de digestión EPA 9013 (Extracción de Cianuros).

Para la determinación de metales totales excepto Mercurio, se podrá optar por el uso de la Técnica de Emisión por Plasma (Inductively Couple Plasma (ICP) por el método EPA 6010A.

Para las mediciones inicial y de seguimiento de los contaminantes en suelo, se deberá usar, invariablemente, el mismo método de laboratorio.

Por cada 5, 6 o 7 muestras se tomará una muestra control (testigo o de suelo no contaminado), que deberá ser analizada de la misma manera que las muestras de suelo contaminado

Aprobados en la XXII reunión del GDT, 5 de noviembre de 1999
Actualizados en la XXV reunión del GDT, 9 de febrero de 2000

Ing. Juan Manuel Muñoz Meza *Director de Apoyo Técnico y
Seguimiento* Periférico Sur 5000-3º Piso Col. Insurgentes
Cuicuilco 04530, México, D.F. Tel. 606-86-30 Fax: 666-26-11
Email: jm_munoz@infosel.net.mx





**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

MARCO JURÍDICO ADMINISTRATIVO PARA LA RESTAURACIÓN DE SUELOS

**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL MUÑOZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Marco Jurídico Administrativo — para la Restauración de — Suelos

Marzo del 2001

MARCO LEGAL

Reglamento Interior SEDESOL

Art. 36. El INE tendrá las siguientes atribuciones:

Fracción IV: Establecer normas y criterios ecológicos para restaurar la calidad del ambiente.

Fracción V: Determinar las normas que aseguren la conservación o restauración de los ecosistemas.

CLASIFICACIÓN DE SITIOS CONTAMINADOS

- Derivados de Emergencias Ambientales
- Detectados a través de Auditorías Ambientales
- Detectados a través del Proceso de Verificación Industrial
- Abandonados
- Otros

REGLAMENTO INTERIOR SEMARNAP

Del INE (Dirección General de Materiales,
Residuos y Actividades Riesgosas):

Art. 59 Fracción X: Coadyuvar con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente en la determinación de las medidas necesarias para la atención de emergencias ambientales.

De la Profepa (Dirección General de
Emergencias Ambientales):

Art. 68 Fracciones VI y VII: Formular programas para la evaluación, restauración y seguimiento de daños ambientales así como para elaborar programas para la identificación, evaluación y restauración de sitios contaminados que pongan en peligro a las personas o al ambiente.

REGLAMENTO INTERIOR SEMARNAP

De la Profepa (Dirección General de Emergencias Ambientales):

Art. 62 Fracción X y XIII: "Imponer las medidas técnicas y de seguridad, así como las sanciones que sean de su competencia en los términos de las disposiciones jurídicas aplicables", y "Coordinarse con las demás autoridades federales, estatales y municipales para el ejercicio de sus atribuciones, así como participar en la atención de contingencias y emergencias ambientales".

De las Delegaciones de la Profepa:

Art. 82 Fracción XII: "Imponer las medidas de seguridad que procedan, cuando exista riesgo inminente de desequilibrio ecológico o casos de contaminación con repercusiones peligrosas para los ecosistemas, sus componentes o la salud pública en las materias competencia de la Procuraduría".

Art. 170 De La LGEEPA

Cuando exista riesgo inminente de
desequilibrio ecológico...

La Secretaría podrá ordenar alguna o
algunas de las siguientes medidas de
seguridad:

Fracción III: la neutralización o cualquier
acción análoga que impida que
materiales o residuos peligrosos
generen los efectos previstos en el
primer párrafo del artículo.

Art. 170 bis de la LGEEPA

Cuando la Secretaría ordene alguna de las medidas de seguridad previstas en esta Ley, indicará al interesado, cuando proceda, las acciones que debe llevar a cabo así como los plazos a fin de que una vez cumplidas éstas, se ordene el retiro de la medida de seguridad impuesta.

MEDIDAS DE SEGURIDAD

- La neutralización o acciones análogas
 - Evaluación de daños
 - Propuesta de restauración
 - Investigación del accidente
 - Estudio de Riesgo
 - PPA
- Todavía no hay reglamento para suelo

ENTONCES...

- Creación Grupo de Trabajo
Participantes
Objetivos de GDT
Avances
 - Responsabilidad
 - Exigencia restauración (art. 170)
Protección del ecosistema y
componentes
 - FFCC Gestión ante el INE
- Risk Based Corrective Action Applied to Petroleum Release
- Procedimiento INE Evaluación de
Riesgo

Objetivos del Grupo de Trabajo

- Redactar y presentar la política en la materia.
- Definir criterios, lineamientos y niveles de limpieza.
- Definir técnicas y métodos de análisis de laboratorio.
- Documentar métodos exitosos y no.
- Preparar y mantener el Registro de Restauraciones RDR.
- Definir programas de seguimiento posteriores al tratamiento.



CRITERIOS DE RESTAURACION

(Suelo y Agua Subterránea)

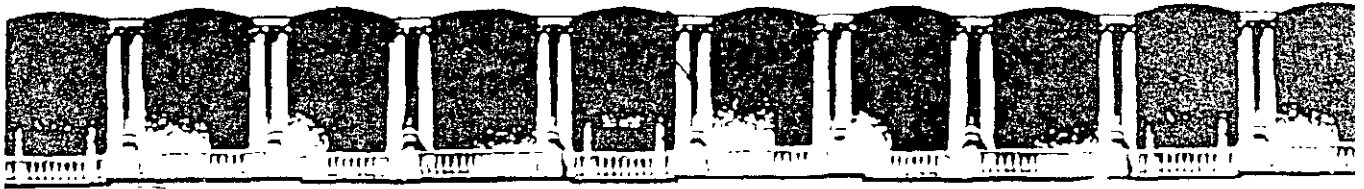
- A "Niveles de fondo"
- A límites de detección
- A niveles no detectables
- BADT
- ROD's Superfondo
- A estándares, normas o lineamientos existentes
- A través de Evaluaciones de Riesgo a la salud

Semarnat

Anteproyectos de Reglamentos

- Secretaría
- Materiales, Actividades, Residuos Peligrosos y Restauración de Suelos
- Nuevas disposiciones
- Nuevos responsables
- Nuevos trámites

El suelo contaminado no es un RESPEL, se gestiona de manera particular



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

“Tres décadas de orgullosa excelencia” 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

INTEGRANTES

**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL MUÑOZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Integrantes

- *Procuraduría Federal De Protección Al Ambiente*
- *Instituto Nacional De Ecología*
- *Comisión Nacional Del Agua*
- *Gobierno Del Distrito Federal*
 - *Universidad Nacional Autónoma De México*
 - *Universidad Autónoma Metropolitana*
 - *CINVESTAV, IPN*
 - *ITESM*
 - *CINAM*

Aportaciones del GDT a la Gestión de Suelos Contaminados

- Manual Técnico (Guías)
- 1º Grupo de Criterios Interinos
- Dictamen sobre el encapsulamiento con cemento, cal y arena
- Métodos inaceptables

Aportaciones del GDT a la Gestión de Suelos Contaminados

- Especificaciones de lab para HC
- Actualización 99 y 2000 Guías
- Criterios de muestreo de suelos
- Dictamen sobre tanques enterrados

Aportaciones del GDT a la Gestión de Suelos Contaminados

- Clasificación de hidrocarburos
- Dictamen sobre el proceso de Atadura química
- 2º Grupo Criterios Interinos
- Especificaciones de lab para Inorgánicos tóxicos (MP)

Aportaciones del GDT a la Gestión de Suelos Contaminados

- Técnicas demostradas
- Registro de Restauraciones
- Disposiciones y Procedimientos para la caracterización y Restauración de Suelos Contaminados

Invitados

Laboratorio Comerciales

Consultorías especializadas

Industrias con problemática particular

Petróleos Mexicanos

Perspectivas

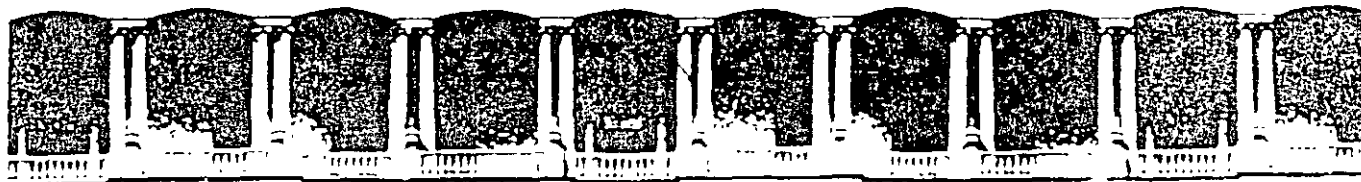
Foro de Consulta permanente

Criterios diferenciados

Criterios para plaguicidas

Oficialización de Procedimientos

DOF



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

MUESTREO DE SUELOS CONTAMINADOS

**EXPOSITOR: ING. JUAN MANUEL MUÑOZ
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Muestreo de Suelos Contaminados

GDC

Marzo del 2001

Muestreo Químicamente Inalterado

- **Definición :**

Es aquel que se realiza sin modificar la composición de la muestra, ya sea por pérdida de sus componentes o por adición de una sustancia, que puede ser incluso agua.

*El **muestreo de suelos** se efectúa principalmente para verificar el cumplimiento de la normatividad en :*

- *Lugares donde se derramó un material peligroso.*
- *Lugares donde se ubicaron una o varias industrias.*
- *Lugares o sitios abandonados.*

Plan de Acción

Objetivos principales del plan de acción :

- *Maximizar la seguridad del personal.*
- *Minimizar los tiempos.*
- *Minimizar costos.*
- *Reducir errores.*
- *Proteger la integridad de las muestras colectadas.*

Plan de Acción

Pasos esenciales :



1.- Información Sobre los Antecedentes del Sitio a Muestrear

- *Características del sitio.*
- *Tipo de contaminante.*
- *Tiempo del contaminante presente en el sitio.*
- *Antecedentes históricos del sitio.*
- *Información lo más precisa posible, para la estrategia de muestreo a utilizar.*

Plan de Acción



2.- Factores que determinan el comportamiento de los contaminantes en el suelo.

- *Permeabilidad del suelo.*
- *Porosidad.*
- *Granulometría.*
- *Contenido de Agua.*
- *Tipo de Contaminante.*

Suelo contaminado es una mezcla compleja de líquidos, semisólidos, lodos o sólidos (gránulos, terrones o rocas). Determina el equipo de muestreo a utilizar.

Plan de Acción



3.- Selección del Muestreador Apropriado.

- *Profundidad a la que se deberá muestrear.*
- *Características del suelo.*
- *Volumen a muestrear.*

Tipos de muestreadores :

(Cucharones, Hand Auger, Muestreadores de Percusión, Muestreador de Grano, Tubo Partido, etc).

Plan de Acción



4.- Selección del Recipiente Apropriado.

- *Compatibilidad con el material a muestrear.*
- *Resistencia del recipiente a la ruptura.*
- *Reacciones químicas con la muestra.*
- *Pérdidas por evaporación.*
- *Volumen requerido.*

Preferentemente para el muestreo de suelos se deberá considerar recipientes de boca ancha.

Plan de Acción



5.- Estrategia de Muestreo.

Para la estrategia de muestreo existen básicamente dos procedimientos :

- **Muestreo Dirigido** o a Juicio de Experto (no estadístico).

Se tiene información previa del sitio, se conoce el compuesto, análisis dirigido. Ejemplo (Emergencias Ambientales).

- **Muestreo Estadístico.**

No se cuenta con información, es necesario muestrear toda el área, ha transcurrido un intervalo de tiempo considerable. Ejemplo (Sitios Abandonados).

Plan de Acción

- **Cantidad de la Muestra.**

Determinada por el número y tipo de parámetros a analizar.

Las cantidades son las siguientes en peso seco :

- *Nitrógeno, Fósforo,
Potasio y pH ----- 250 gr.*
- *Textura y Densidad ----- 500 gr.*
- *Inorgánicos Tóxicos ----- 150 gr.*
- *Hidrocarburos ----- 500 gr.*

*Cantidades definidas por el GDT el
12 abril 2000*

Plan de Acción



6.- Precauciones Durante en Muestreo.

Cuando se muestrean suelos contaminados se deben tomar en cuenta todas las precauciones posibles, ya que se puede estar expuesto a :

- *Presencia de materiales que pueden liberar gases tóxicos.*
- *Materiales corrosivos.*
- *Materiales inflamables.*

La información previa ayuda en la selección del equipo de protección personal. (Niveles A, B, C y D)

Plan de Acción



7.- Manejo y Preservación Adecuados de las Muestras.

- *Sellarse adecuadamente las muestras.*
- *Evitar en lo posible el uso de preservadores o aditivos.*
- *La muestra debe refrigerarse entre 4°C y 6°C.*



8.- Identificación de las Muestras.

- *Número de muestra.*
- *Profundidad.*
- *Fecha, hora de recolección.*
- *Nombre del técnico.*

Plan de Acción



9.- Registro de la Información de Muestreo en Bitácora.

- *Motivo del muestreo.*
- *Descripción y localización del sitio contaminado.*
- *Responsable de la contaminación.*
- *Localización de los puntos de muestreo.*
- *Observaciones en campo.*
- *Fecha y hora de recolección.*
- *Equipo de muestreo utilizado.*
- *Número de identificación de la muestra.*
- *Referencias con mapas, fotografías, etc.*

Plan de Acción

10.- Llenado y Registro de la Cadena de Custodia.

Para documentar formalmente la transportación y movimientos de las muestras desde el momento de su recolección hasta su ingreso al laboratorio debe llevarse un registro de cadena de custodia.

La cual cuenta con la siguiente información :

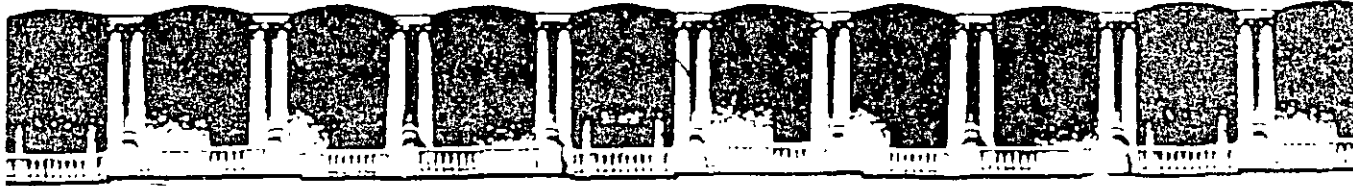
- Número de muestras.*
- Responsable que solicita el análisis.*
- Parámetros a determinar.*
- Lugar y dirección de recolección.*
- Nombres y firmas de los custodios.*

Criterios Cuantitativos de Muestras

Proceso de Restauración

- Una muestra simple y puntual por cada **310 m²** por cada **1m** profundidad cuando se realice tratamiento **“in situ”**
- Una muestra compuesta por cada **500 ton (310m²)** cuando se realice tratamiento **“on site”**.
- Una muestra por cada **310m²** en el fondo de la fosa cuando se realice tratamiento **“ex situ”**.

Procedimiento de aseguramiento de calidad : se tomara una **muestra duplicada** por cada 5, 6 ó 7 muestras tomadas. (Juicio de experto)



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

RESTAURACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS

**EXPOSITOR: DRA. SILKE GRAM
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

“Restauración de suelos contaminados”

El suelo desde el punto de vista edafológico (pedológico)

Silke Cram
Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente
Instituto de Geografía
UNAM

PEDOLOGÍA – es la ciencia del suelo que se ocupa de analizar el origen del suelo; estudia, examina y clasifica los suelos en sus modificaciones dentro de su situación natural (Buckmann, 1977)

EDAFOLOGÍA – es la ciencia que se ocupa de analizar la influencia de los suelos sobre los organismos vivos; particularmente plantas, incluyendo el uso del suelo por el hombre para el crecimiento de las plantas. (SSSA 1996)

SUELO

- i) material mineral y/o orgánico no consolidado sobre la superficie de la tierra que sirve como un medio natural para el crecimiento de las plantas
- ii) material mineral y orgánico no consolidado que ha sido sujeto a y muestra efectos de factores y procesos formadores.

Un suelo difiere del material del cual se ha formado en muchas propiedades y características físicas, químicas, biológicas y morfológicas (SSSA 1996)

tiempo (clima, material parental, relieve, organismos)

t°C
pp



textura
composición
mineralógica
química

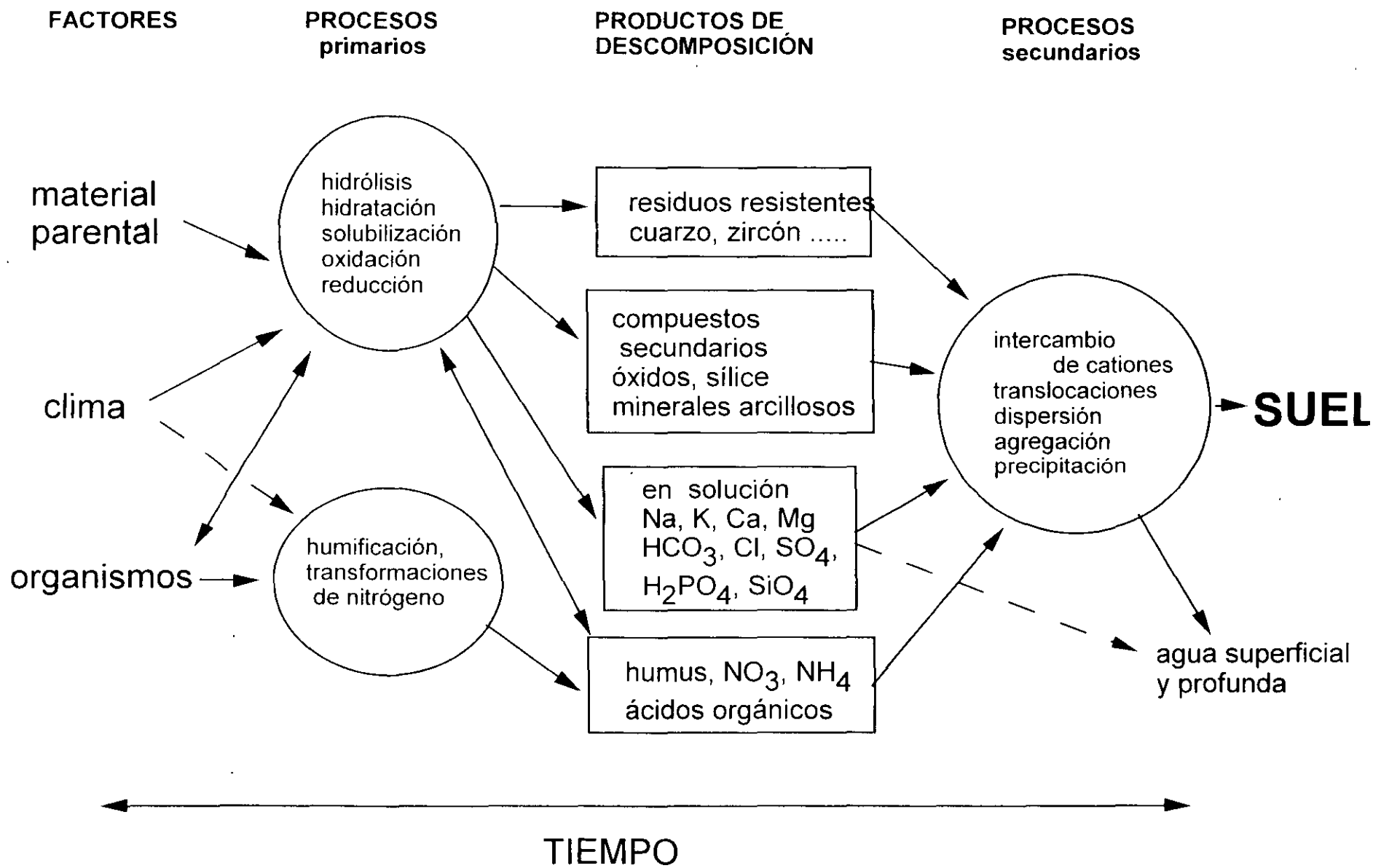


geoformas
pendiente
exposición



animales
plantas

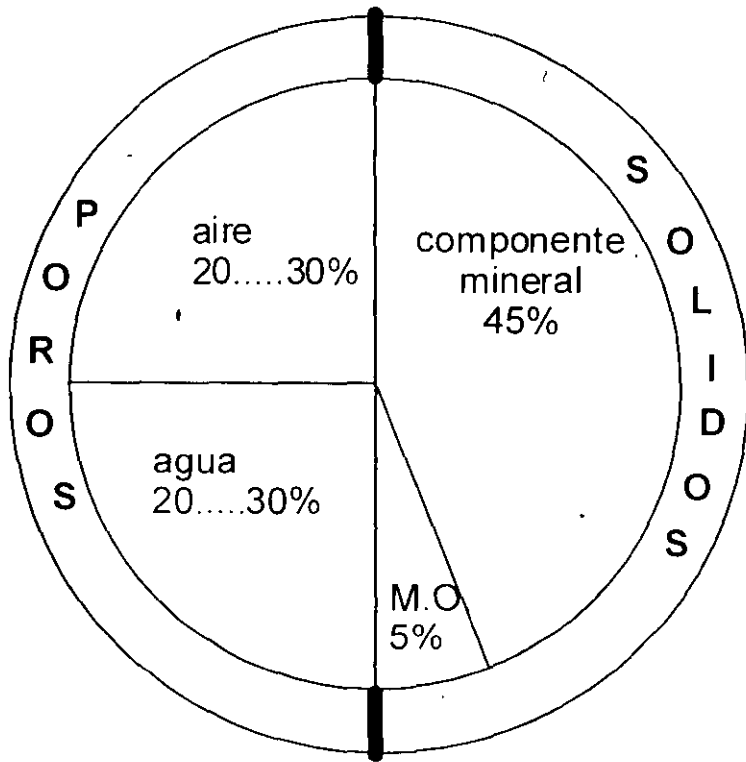
hombre

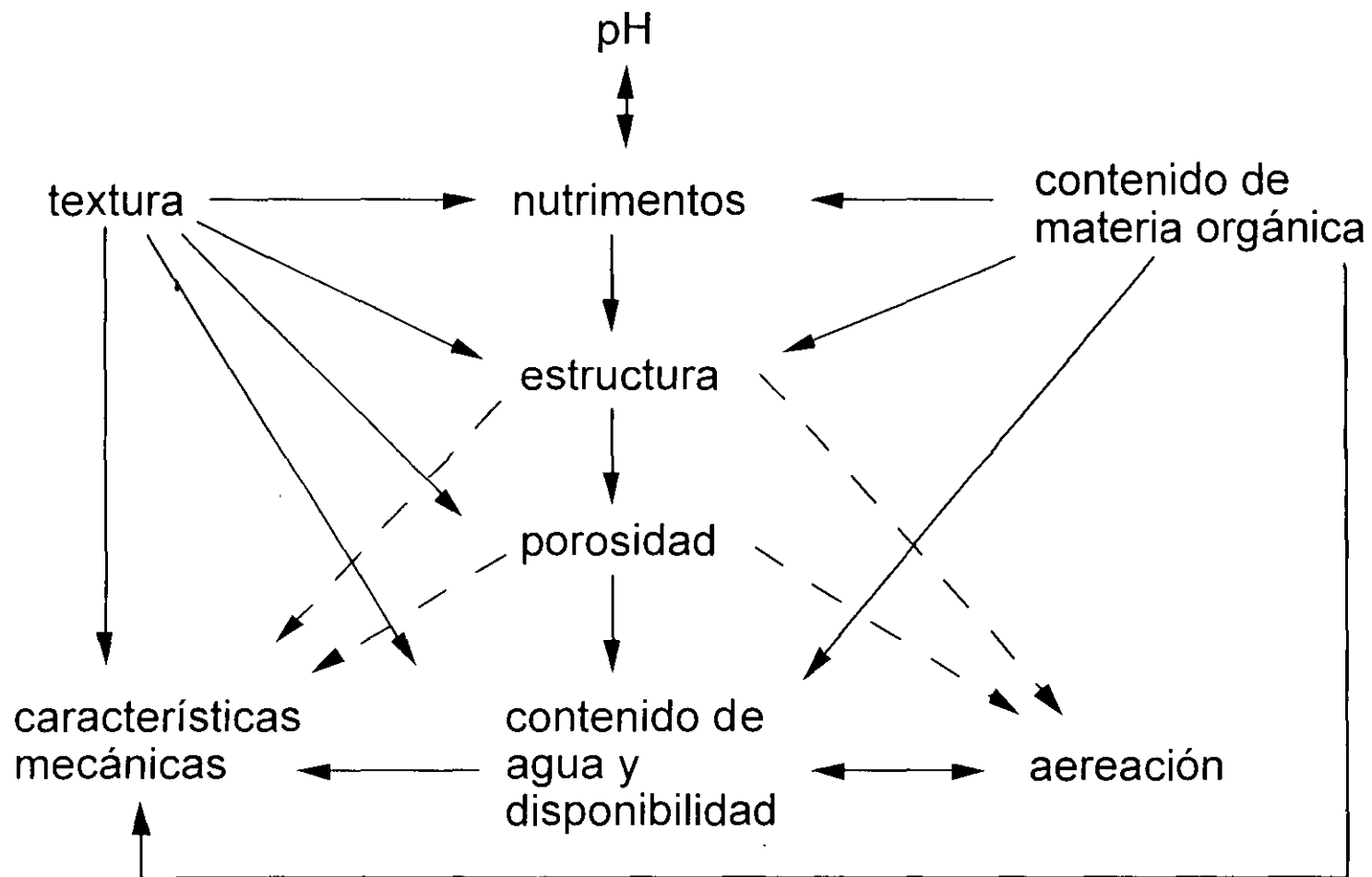


COMPONENTES DEL SUELO

		tamaño (mm)	superficie específica
minerales 45 %	arena	2 - 0.02	< 0.1 m ² g ⁻¹
	limo	0.02 - 0.002	0.1 - 1
	arcilla	< 0,002	5 - 500
materia orgánica 5%			800 - 1000
agua	25 %		
aire	25%		

microorganismos: lombrices, insectos, bacterias, hongos, algas, nemátodos etc.





FUNCIONES DEL SUELO

- Producción de biomasa
- Reactor: filtro, amortiguador, transformador (regulador de la calidad del agua y del aire)
- Hábitat de organismos y reserva genética
- Medio físico para sostener estructura socioeconómica, habitación, desarrollo industrial, sistemas de transporte, recreación, disposición de residuos
- Fuente de materiales como arcilla, arena, grava, minerales etc.
- Parte de nuestra herencia cultural que contiene tesoros arqueológicos y paleontológicos importantes para preservar la historia de la tierra y la humanidad



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

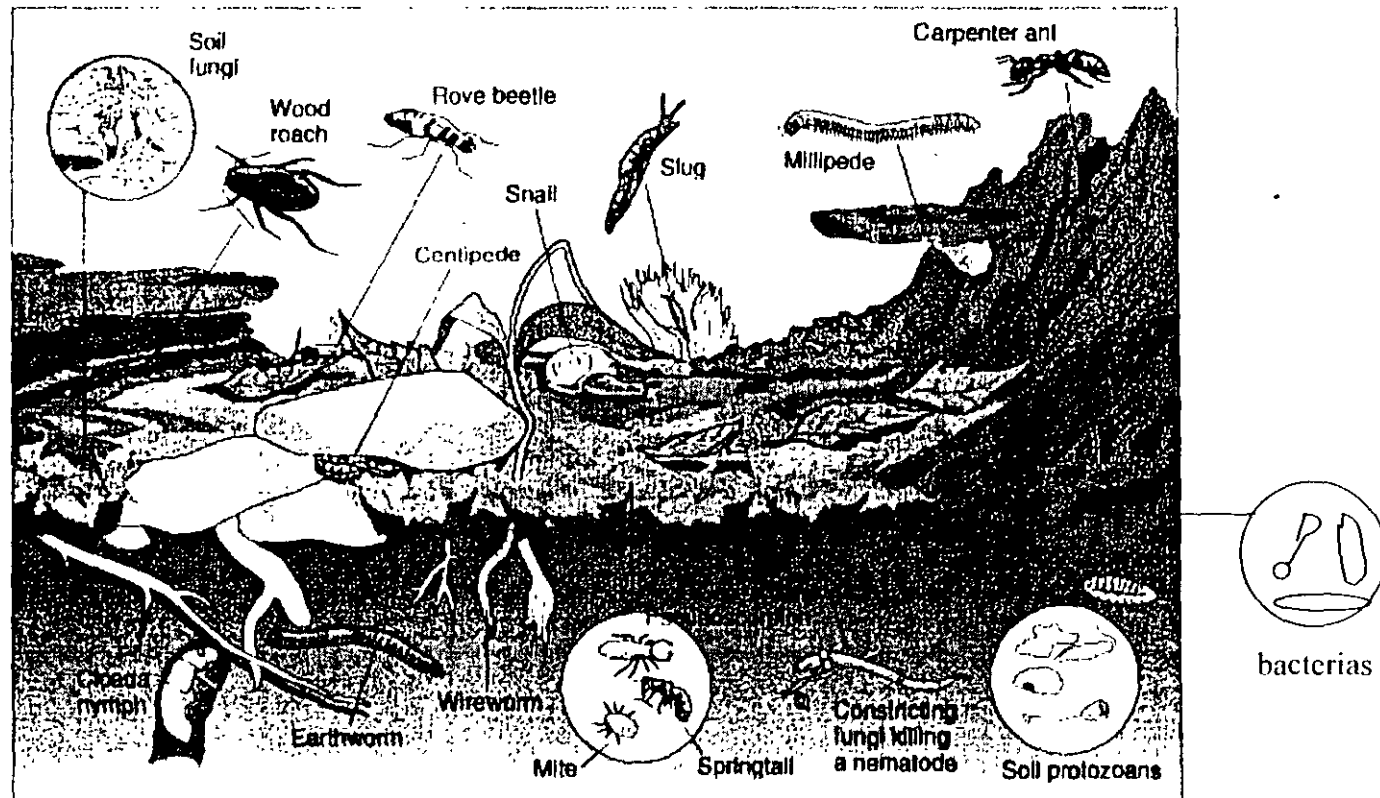
BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

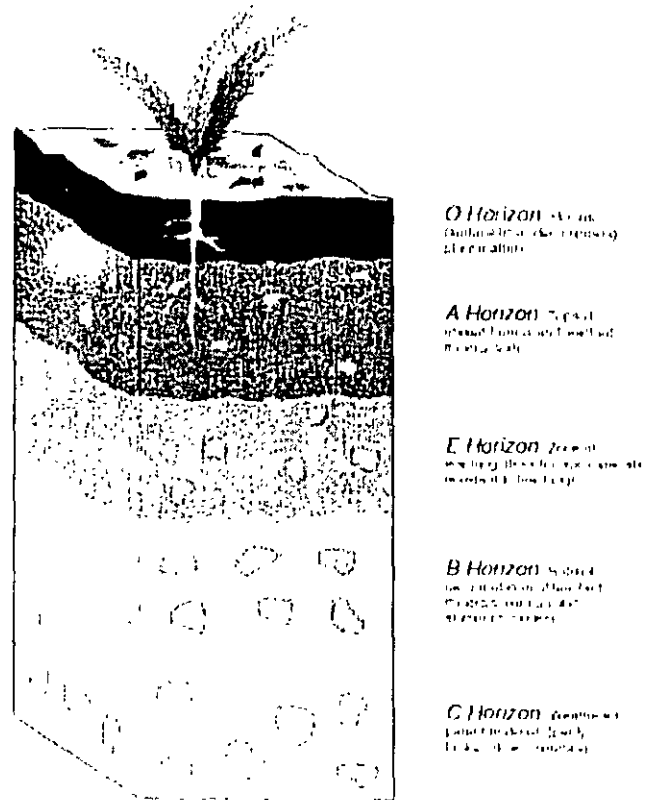
EL SUELO, DEFINICIONES

**EXPOSITOR: DRA. SILKE CRAM
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

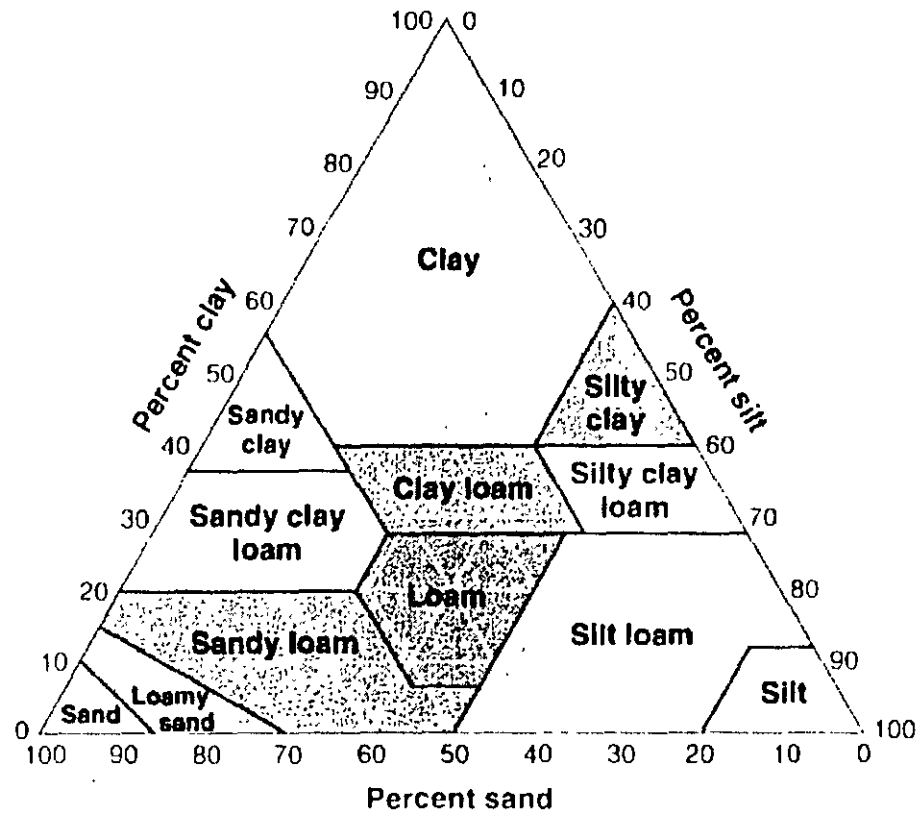
Organismos del suelo



Perfil del suelo



Triángulo de texturas



Nebel 1993, Environmental Science



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

"Tres décadas de orgullosa excelencia" 1971 - 2001

CURSOS ABIERTOS

BIORREMEDIACION DE SUELOS Y AGUA CONTAMINADA

TEMA

EL SUELO DESDE EL PUNTO DE VISTA EDAFOLÓGICO (PEDOLOGICO)

**EXPOSITOR: DRA. SILKE CRAM
PALACIO DE MINERIA
MARZO DEL 2001**

Table 4. Technology matrix for different contaminants in soils. ^(a)

	Thermal			Chemical/Physical						Biological							
Legend																	
● Demonstrated effectiveness																	
▲ Potential effectiveness																	
○ No effectiveness																	
✗ Potential adverse impacts to process or environment																	
Contaminant	Fluidized bed incineration	Rotary kiln incineration	Pyrolysis - incineration	Ex situ vitrification	In situ vitrification	Low Temp. Thermal desorption	Soil Vapor extraction (SVE)	Thermally enhanced SVE	Soil Flushing	Soil washing	Solvent Extraction	Dehalogenation	Solidification/Stabilization	Ex situ biodegradation	Landfarming	In situ Biodegradation ^(b)	Phytoremediation ^(b)
Organics																	
Halogenated volatiles	●	●	●	▲	●	▲	●	●	▲	▲	▲	▲	▲	○	▲	▲	●
Halogenated semivolatiles	●	●	●	▲	●	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Nonhalogenated volatiles	●	●	●	▲	●	○	▲	▲	▲	▲	▲	○	▲	▲	▲	▲	▲
Nonhalogenated semivolatiles	●	●	●	▲	●	○	▲	▲	▲	▲	▲	○	▲	▲	▲	▲	▲
PCBs	●	●	●	▲	○	○	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲	○	▲	○	○
Pesticides	●	●	●	▲	▲	○	○	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	✗
Organic cyanides	●	●	▲	▲	▲	○	○	○	▲	▲	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Organic corrosives	●	●	▲	▲	▲	○	○	○	▲	▲	▲	○	▲	✗	✗	✗	✗
Petroleum hydrocarbons	●	●	▲	▲	▲	○	○	○	▲	▲	▲	○	▲	▲	▲	▲	▲
Inorganics																	
Volatile metals	✗	✗	✗	✗	▲	○	○	○	▲	▲	✗	○	●	✗	✗	✗	▲
Nonvolatile metals	○	○	○	▲	●	○	○	○	▲	▲	○	○	●	✗	✗	✗	▲
Radionuclides	○	○	○	▲	●	○	○	○	○	○	○	○	○	✗	✗	✗	▲
Inorganic corrosives	○	○	○	▲	▲	○	○	○	○	○	○	○	○	●	✗	✗	▲
oxidizers	▲	●	▲	▲	▲	○	○	○	▲	○	○	▲	✗	✗	✗	✗	✗
Reducers	▲	●	▲	▲	▲	○	○	○	▲	○	○	▲	✗	✗	✗	✗	✗

a) Adapted from US EPA, 1989.

b) Phytoremediation of metals and radionuclides will require biomass collection and disposal.

Characteristics	Technology																
	Thermal				Chemical/Physical				Biological								
Soils																	
Clay Content																	
Cation Exchange Capacity																	
Hydraulic Conductivity																	
Moisture Content																	
Nutrient Content																	
Oxygen Content																	
Particle Size Distribution																	
Permeability																	
pH																	
Porosity																	
Redox Potential																	
Soil Heating Value																	
Soil Fusion Temperature																	
Temperature																	
Total Organic Carbon																	
Oil/Grease/PH																	
Fluidized bed incineration																	
Rotary kiln incineration																	
Pyrolysis - incineration																	
Ex situ vitrification																	
In situ vitrification																	
Low Temp. Thermal desorption																	
Soil Vapor extraction (SVE)																	
Thermally enhanced SVE																	
Soil Flushing																	
Soil washing																	
Solvent Extraction																	
Dehalogenation																	
Solidification/Stabilization																	
Ex situ biodegradation																	
Landfarming																	
In situ Biodegradation																	
Phytoremediation																	

Table 5. Soil characteristics that may affect technology performance and cost.

PEDOLOGÍA – es la ciencia del suelo que se ocupa de estudiar el origen del suelo; examina y clasifica los suelos en sus modificaciones dentro de su ambiente natural (Buckmann, 1977)

EDAFOLOGÍA – es la ciencia que se ocupa de analizar la influencia de los suelos sobre los organismos vivos; particularmente plantas, incluyendo el uso del suelo por el hombre para el crecimiento de las plantas. (SSSA 1996)

SUELO

- i)** material mineral y/o orgánico no consolidado sobre la superficie de la tierra que sirve como un medio natural para el crecimiento de las plantas
- ii)** material mineral y orgánico no consolidado que ha sido sujeto a y muestra efectos de factores y procesos formadores. Un suelo difiere del material del cual se ha formado en muchas propiedades y características físicas, químicas, biológicas y morfológicas (SSSA 1996).
- iii)** Se refiere a todo material no consolidado que normalmente se encuentra sobre la superficie terrestre, incluyendo, pero no se limita solamente a estos materiales, limos, arcillas, arenas, grava y pequeñas rocas. (Lee, 1992 Environ. Engineering Dictionary)

SALUD DEL SUELO – es la continua capacidad del suelo de funcionar como un sistema vital viviente dentro de un ecosistema y sostener la productividad biológica, mantener la calidad del aire y del agua, mantener la salud de las plantas y del ser humano (Pankhurst et al, 1997).

CALIDAD DEL SUELO – es la capacidad de un tipo específico de suelo de funcionar dentro de ecosistemas naturales o “artificiales (manejados por el hombre) y sustentar la productividad animal y vegetal, mejorar la calidad del aire y del agua y sostener la salud y el hábitat del ser humano (Seybold, 1999).

Calidad del suelo en agronomía – la aptitud del suelo de sustentar el crecimiento de los cultivos sin sufrir una degradación o afectar el ambiente.

La capacidad (del suelo) de funcionar

FUNCIONES DEL SUELO

ecológicas

- Producción de biomasa
- Reactor: filtro, amortiguador, transformador (regulador de la calidad del agua y del aire)
- Hábitat de organismos y reserva genética

antropogénicas

- Medio físico para sostener estructura socioeconómica, habitación, desarrollo industrial, sistemas de transporte, recreación, disposición de residuos
- Fuente de materiales como arcilla, arena, grava, minerales etc.
- Parte de nuestra herencia cultural que contiene tesoros arqueológicos y paleontológicos importantes para preservar la historia de la tierra y la humanidad

COMPONENTES DEL SUELO

		tamaño (mm)	superficie específica
minerales 45 %	arena	2 - 0.02	< 0.1 m ² g ⁻¹
	limo	0.02 - 0.002	0.1 - 1
	arcilla	< 0,002	5 - 500
materia orgánica 5%			800 - 1000
agua	25 %		
aire	25%		

microorganismos: lombrices, insectos, bacterias, hongos, algas, nemátodos etc.

Componentes d.l. suelo

	tamaño (mm)	SUP. ESP.
Minerales 45%	arena	2 - 0.02
	Limo	0.02 - 0.002
	arcilla	< 0.002

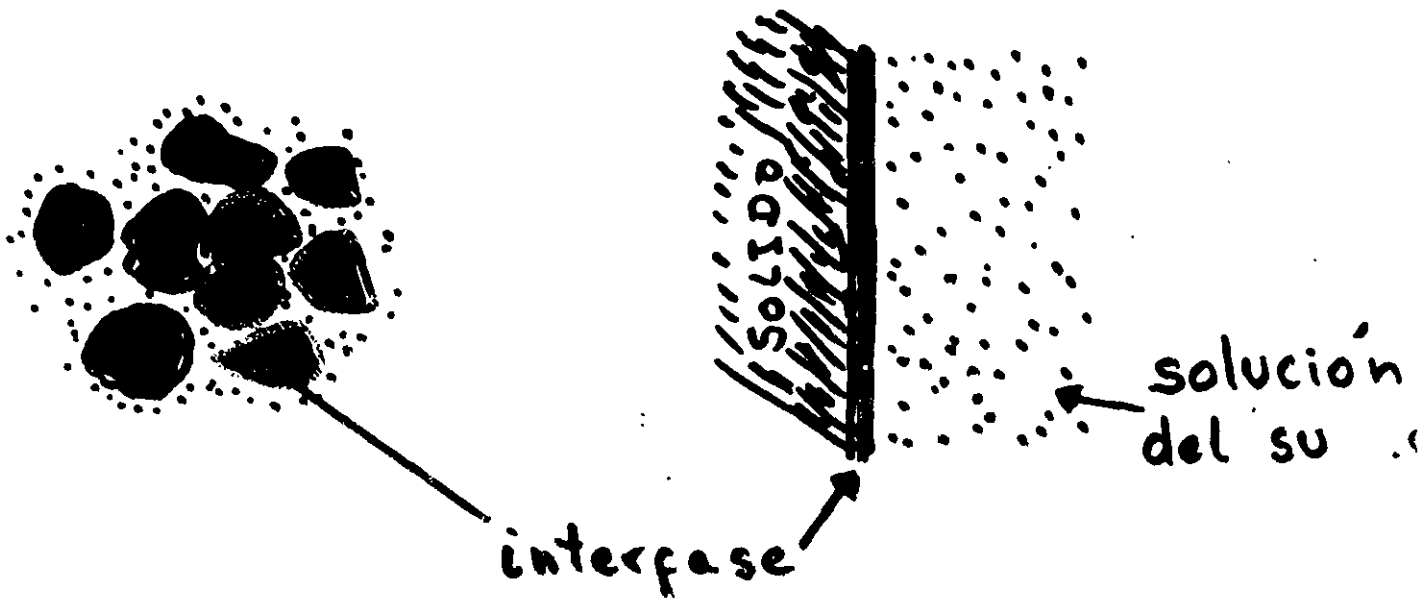
óxidos e hidróxidos de Fe y Al

Materia orgánica
5%

800 - 1000

Agua
25%

Aire
25%



tamaños de partículas y poros

superficie m²/m³

tensión del agua kPa conduct hidráulic cm/a

10

10²

10³

10⁴ (1 ha)

10⁵

10⁶ (1 km²)

10⁷

esqueleto del suelo

tierra fina

partículas suspendibles

bloques

fragmentos

grava

arena (A)

limo (L)

arcilla (R)

colloides

iones

gruesa
mediana
fina

gruesa
mediana
fina

g
m
f

g
m
f

NH₄
K
Na
Ca
Mg
Al

1 m

200 mm

63 mm

20 mm

6.3 mm

2 mm

630 μm

200 μm

63 μm

20 μm

6.3 μm

2 μm

630 nm

200 nm

100 nm

10 nm

1 nm

0.1 nm (1 Å)

poros muy gruesos

poros gruesos

poros medianos

poros finos

agua

drenaje rápido

aprovechable

muerta

0,3

3
6 ≈ 1000

30 ≈ 150

300

1500 ≈ 2

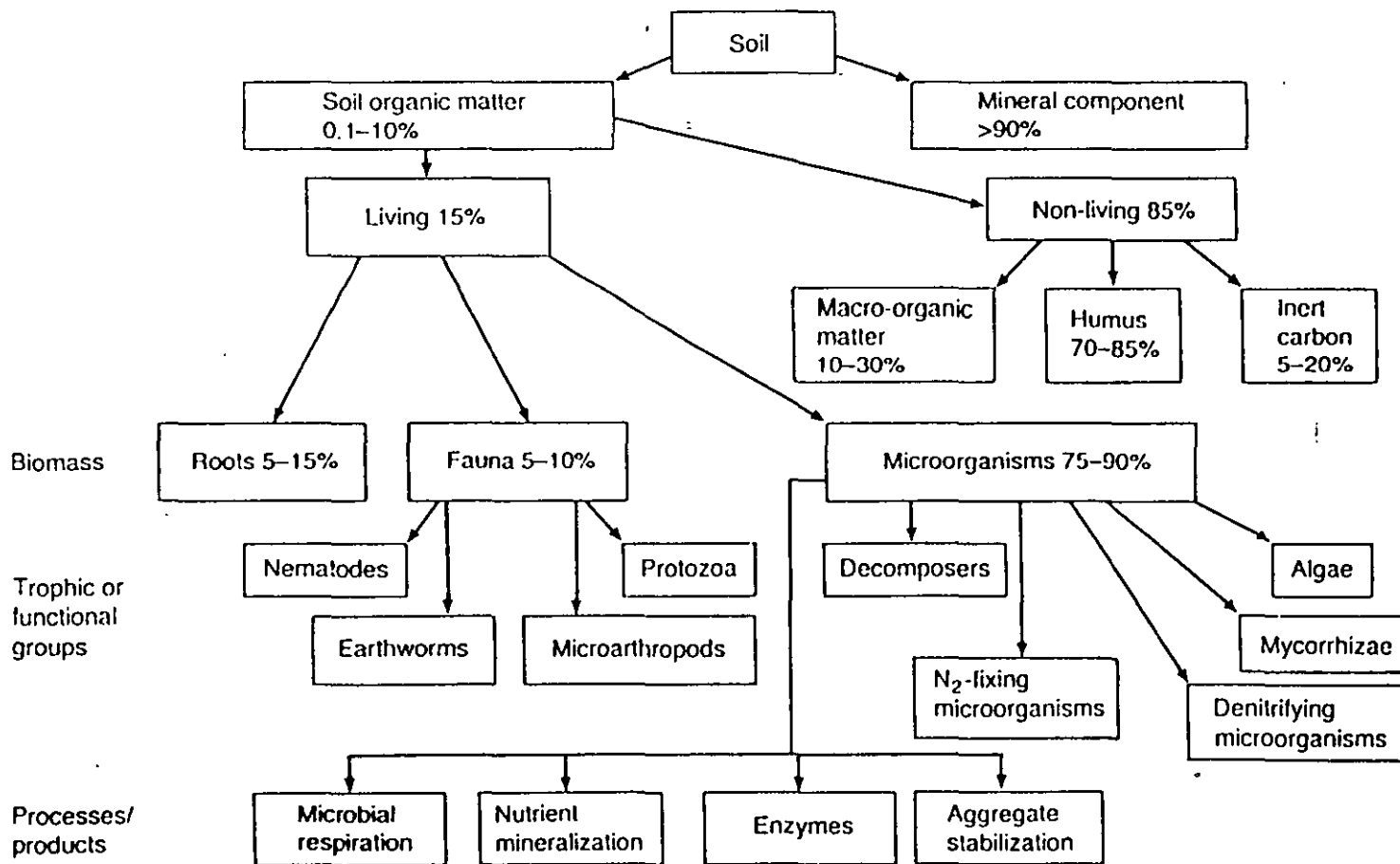


Fig. 17.1. Composition of a typical fertile soil in terms of its biota, functional groups of microorganisms and processes/products carried out by microorganisms. Numbers are percentage dry weight (after Theng *et al.*, 1989).

Funciones de los organismos edáficos:

funciones	grupos
mezcla de residuos vegetales con el suelo mineral	todos
mezclar y allojar	lombrices, roedores
mezcla de material orgánico y mineral y formación de migajón	lombrices, quilópodos
estabilización de agregados por segregación de mucosas	microorganismos
entrelazamiento de agregados	hongos, algas
descomposición mecánica de residuos de tallos y raíces	fauna
descomposición de residuos orgánicos	todos
mineralización de materiales orgánicos y liberación de nutrimentos	sucesiones de organismos
formación de compuestos húmicos	hongos, actinomicetos, (bacterias)
fijación de nutrimentos (y protección a que sean lixiviados)	todos
promoción del intemperismo químico	todos
promoción del desarrollo vegetal por secreción de sustancias activas	microorganismos
transformación de compuestos nitrogenados	algunas bacterias
fijación de nitrógeno atmosférico	algunas bacterias y algas
oxidación y reducción de compuestos de S, Mn, N y C	algunas bacterias
restricción de fitopatógenos y descomposición de biocidas	microorganismos

Requerimientos ambientales de los organismos edáficos:

- alimentación:
 - litófagos
 - zoófagos
 - saprófagos
 - fotoautótrofos
 - quimioautótrofos
 - nitrosomonas NH₄ - NO₂
 - nitrobacter NO₃ - NO₂
 - Lepothrix Fe²⁺ - Fe³⁺
 - Thiobacillus H₂S - SO₄
- aerobios
- anaerobios (NO₃, SO₄, CO₂, Fe³⁺, Mn⁴⁺)
- humedad
- relación O₂/ H₂O
- concentración de CO₂
- temperatura
- luz:UV
- pH

Regiones del suelo con gran actividad biológica

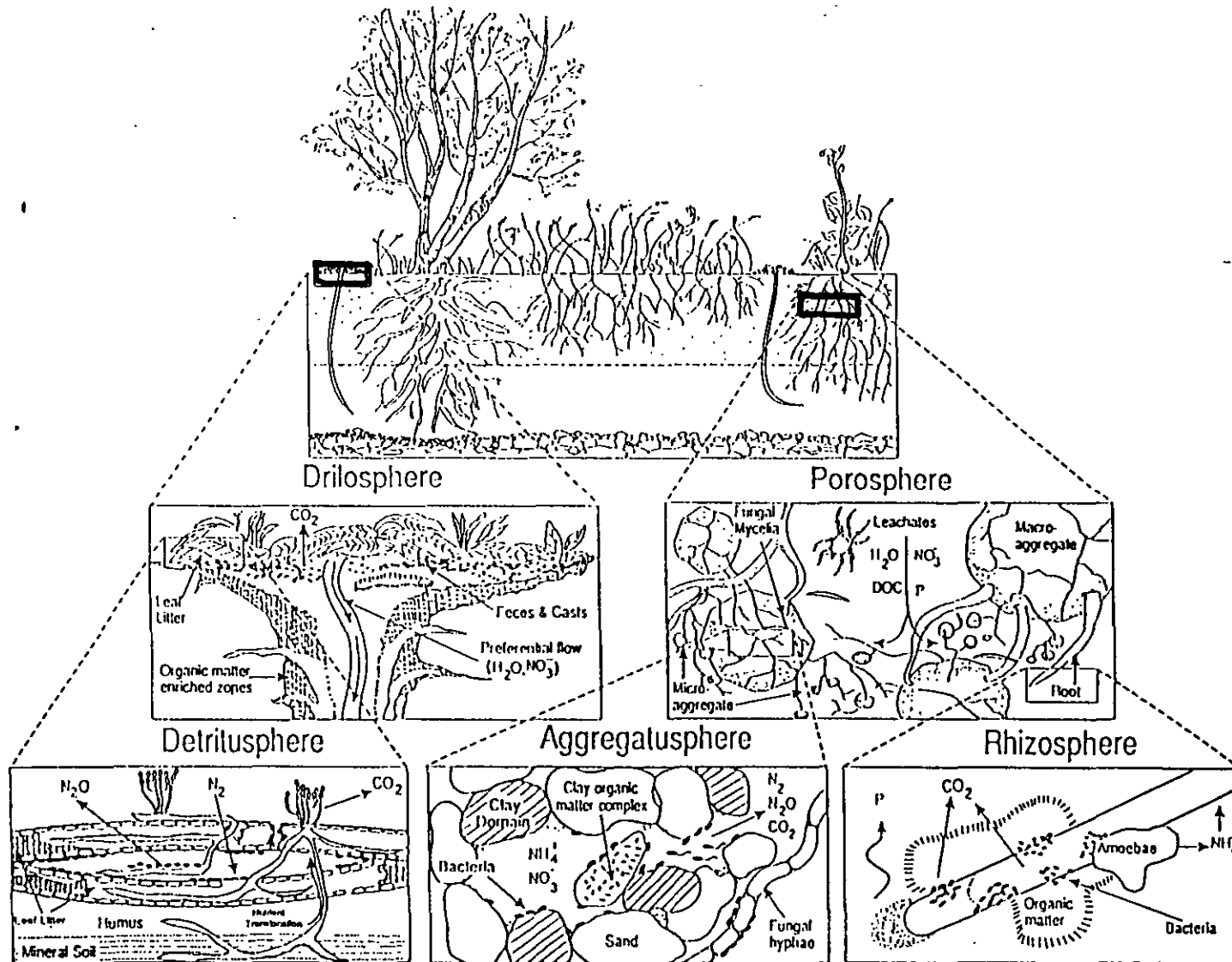


FIGURE 6.4 Arenas of activity in soil systems. These "hot spots" of activity may be <10% of the total soil volume, but represent >90% of the total biological activity in most soils worldwide (from Beare *et al.*, 1995). Reprinted by permission of Kluwer Academic Publishers.

Ejemplo de una hoja de campo para la descripción del perfil y la evaluación edafológica del sitio.

Localidad:

levantamiento en campo	Fecha:	UTMhor	Mapa No.	clima:			uso del suelo/vegetación:			forma del terreno.		paisaje:			
	autor:	UTMver	msnn:	época seca:	σ°C	Δ°C				inclinación:		material parental:			
	estado del tiempo		prec. (mm)	frecuencia y duración de periodos húmedos						exposición:					
				F:	D:	DAC:				evidencia de erosión:					
	prof. [cm]	textura	pedras [Vol%]	color (húmedo)	pH	sales o C.E. 1:2.5 [mS/cm]	m. o. [%]	CaCO3 [%]	humedad	estructura tipo, tamaño, grado	estab. agreg.	poros abundancia, tamaño, forma, distribución	dens. apar.	dens. raíces	límite
prof. de desarrollo:		cm	pnnc. espacio radicular de		a	cm	clasificación del suelo:			fase:					
prof. max. de raíces:		cm	nivel piezométrico actual.			nivel piezométrico medio.			tipo de humus:						
espesor [dm]	penetrabilidad de raíces	VPT Vol. %	CA Vol. %	dCC espacio rad. efec. Vol. %	CC hasta 1 m Vol. %	Kf cmVd	meq/kg	CIC evaluac.	bases intercamb. meq/kg		Ahx1 ptr.x0.5	Humus kg/m2	Ni kg/m2	Nd g/m2	
prof. fisiológica: evaluación:		cm	ΣCC: evaluac.:		ΣCC: evaluac.:	drenaje natural:		Σ BI: evaluac.:		Σ Humus:		Σ Ni: evaluac.:			
espacio radicular el.:		dm	capacidad de circulación agua disponible		capacidad de campo		erodabilidad (Ah): K: eval.:								

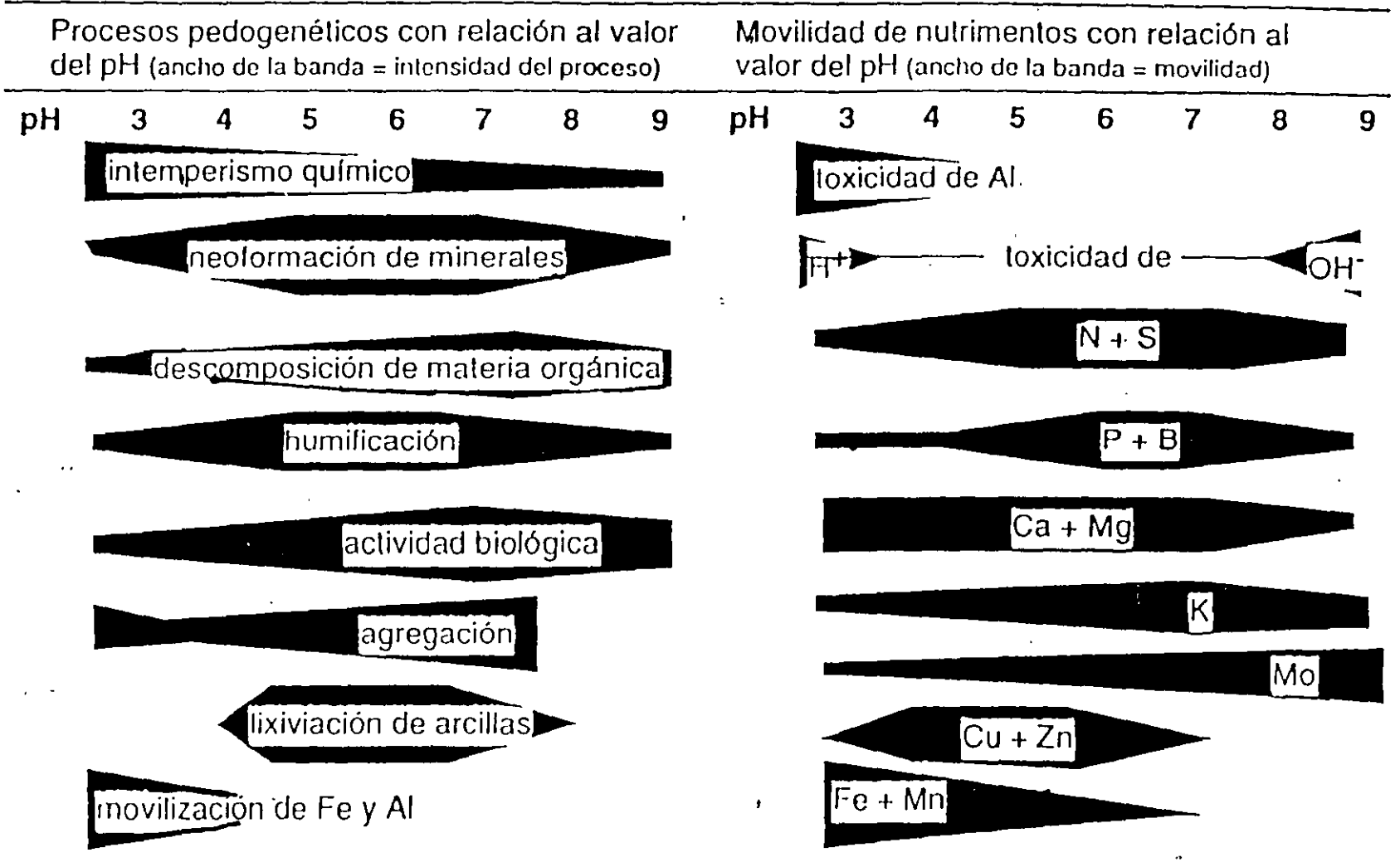
(Tomado de: Sida et al 1996)

espacio poroso total

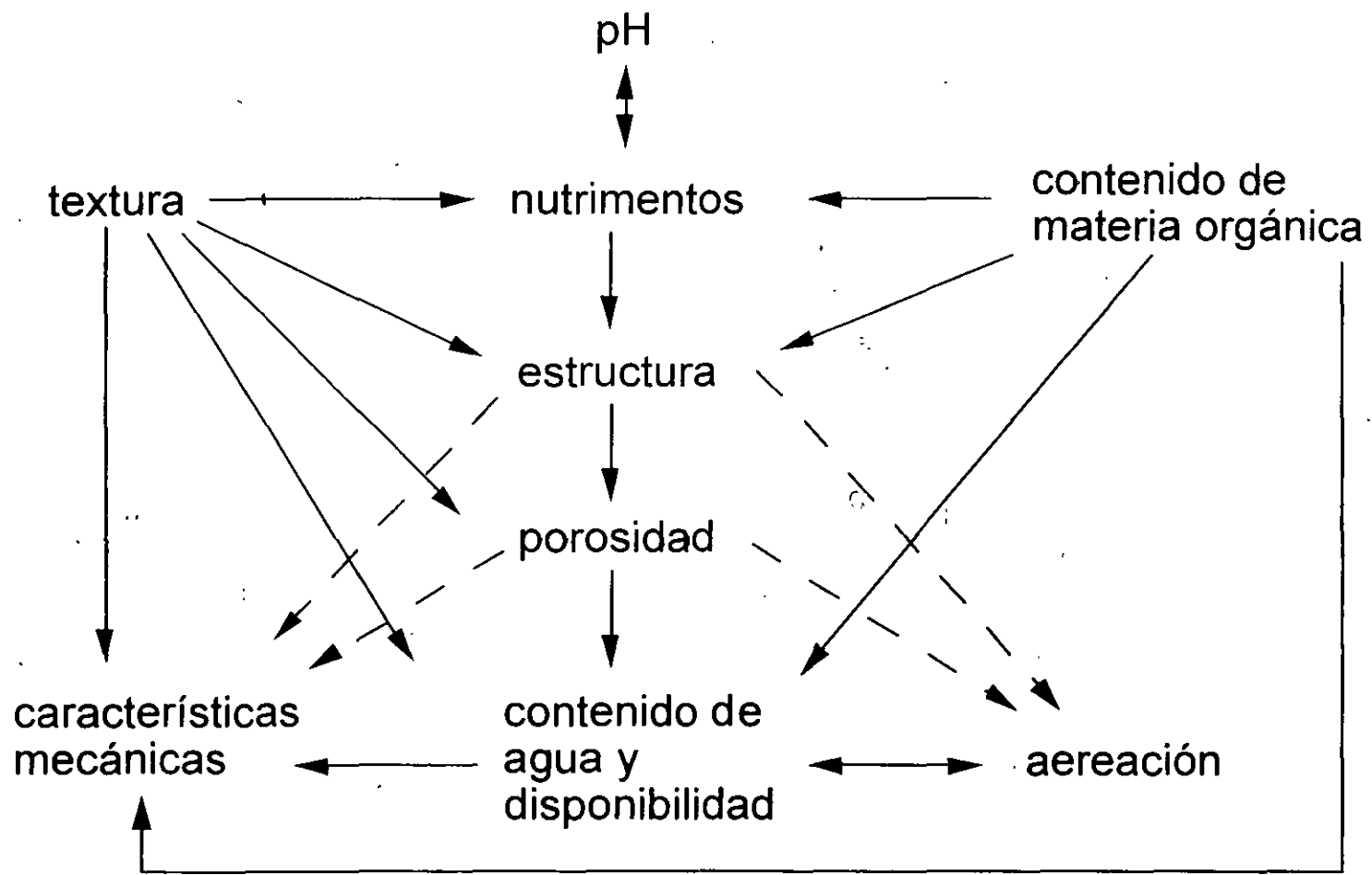
capacidad de circulación agua disponible

capacidad de campo

erodabilidad (Ah): K: eval.:



(fuente: Schroeder, 1969)



Lección 1: El suelo como segmento del paisaje → sistema de clasificación

unidades → agrupación de pedones

- poliedro

-



ESCALA

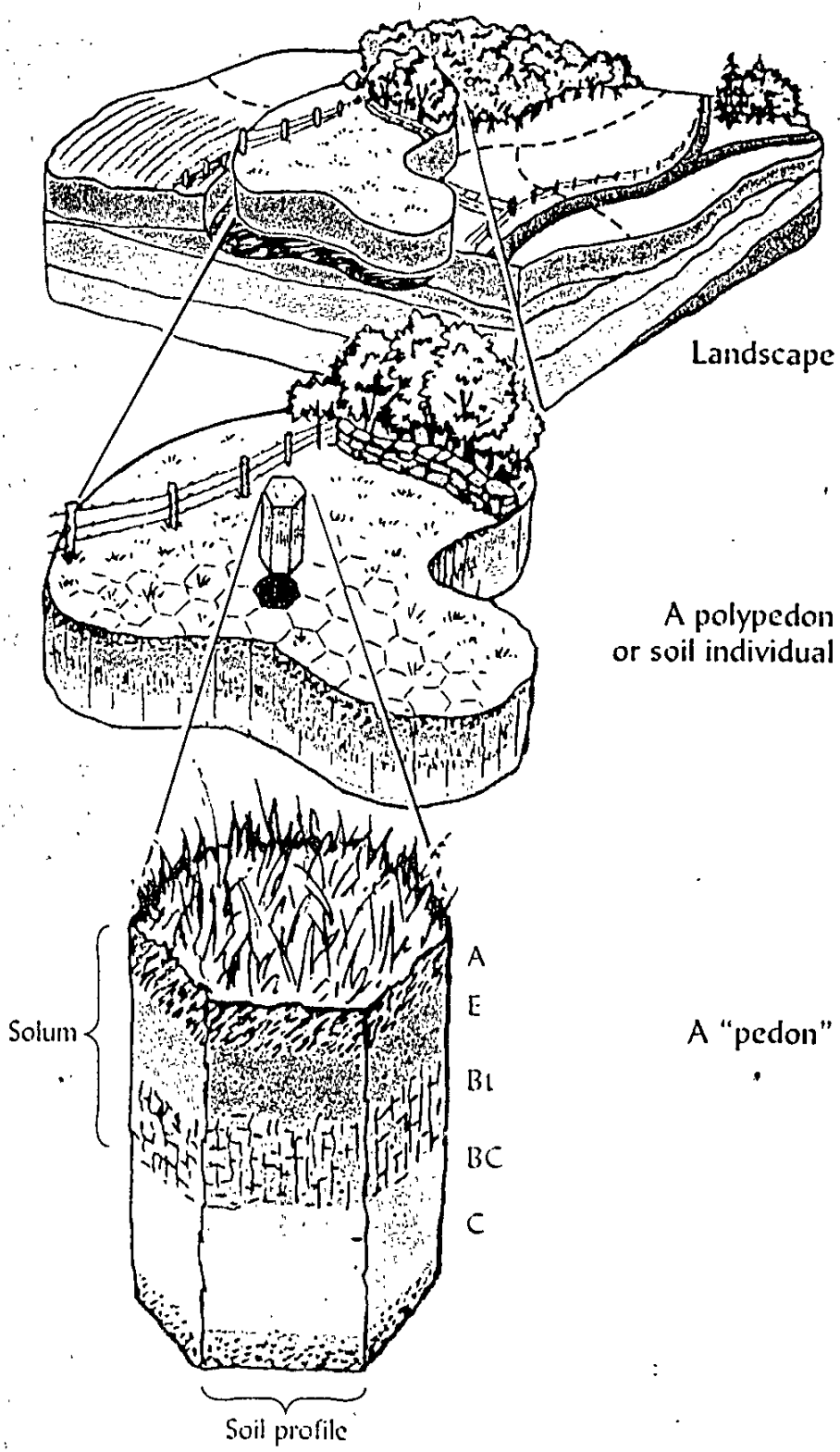


Sistema de clasificación organiza la información de una forma útil y lógica.



Unidad espacial tridimensional más pequeña que puede definirse como suelo (0.1 m)

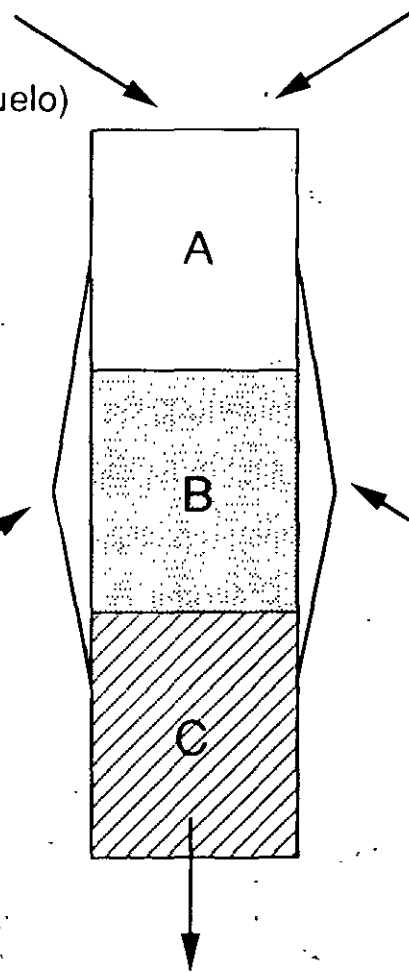
"Variaciones representativas"



El suelo como segmento del paisaje

- ADICIONES**
- agua : pp, condensación
escorrentía
 - O₂ y CO₂
 - N, Cl y S
 - M.O.
 - materiales (sedimentos, suelo)
 - energía del sol

- PÉRDIDAS**
- agua : evapotranspiración
 - N : denitrificación
 - C : oxidación de la M.O. (CO₂)
 - sedimentos : erosión
 - energía por radiación



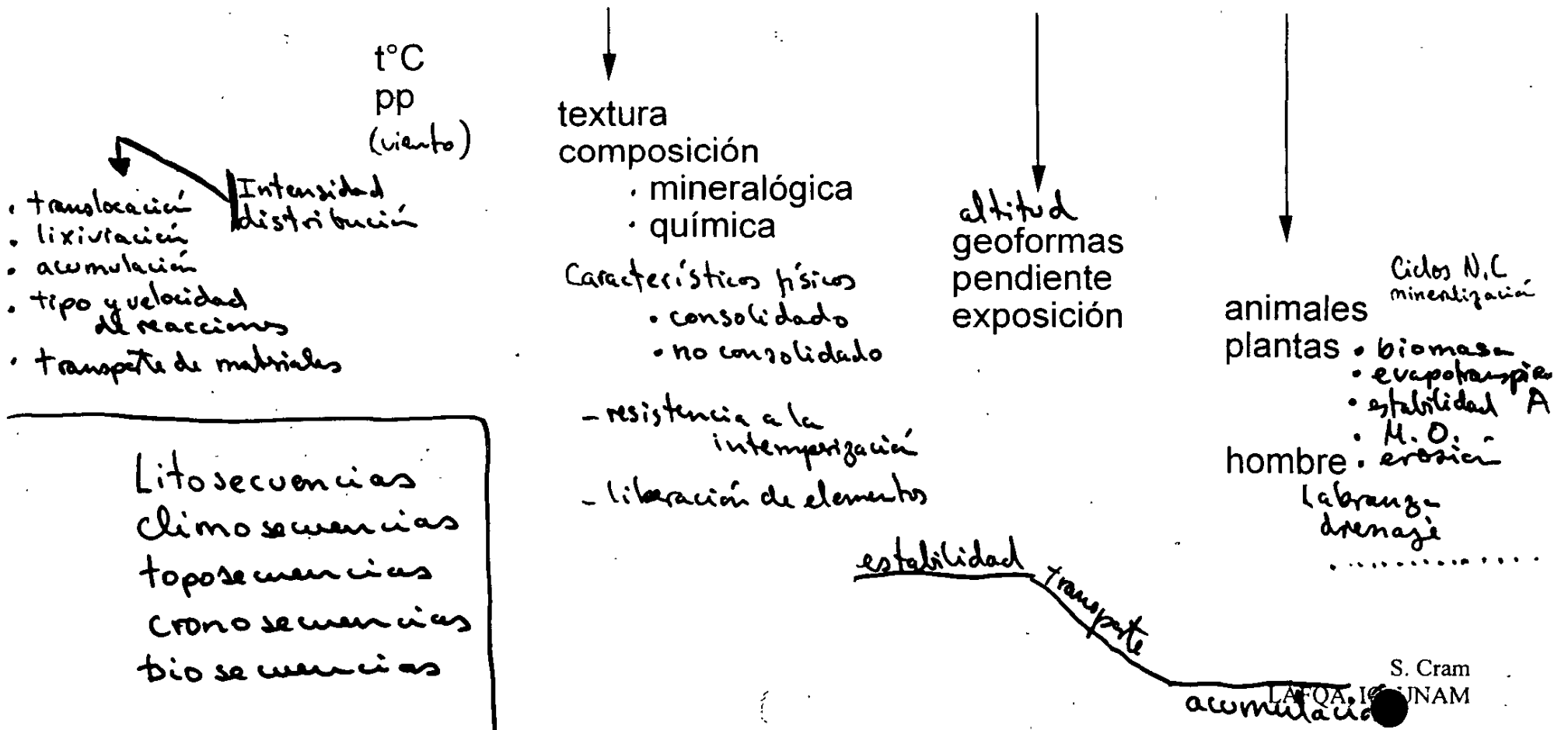
- TRANSLOCACIONES**
- arcilla, M.O, óxidos
 - circulación de nutrientes
 - sales solubles

- TRANSFORMACIONES**
- humificación de la M.O.
 - reducción del tamaño de partícula por
intemperismo
 - formación de estructura y concreciones
 - transformación mineral
 - reacciones con arcillas y M.O.

- PÉRDIDAS**
- agua y materiales
en solución o suspensión

Factores

tiempo (clima, material parental, relieve, organismos)



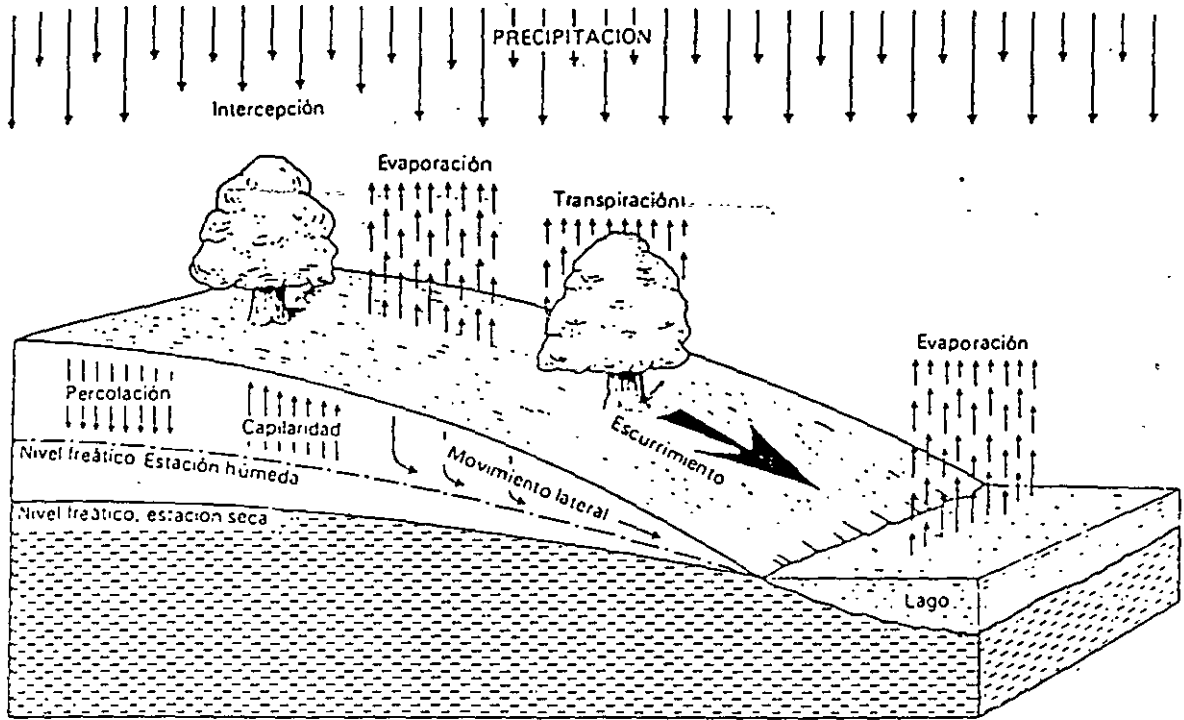


Fig. 2.26 El ciclo de humedad en condiciones húmedas

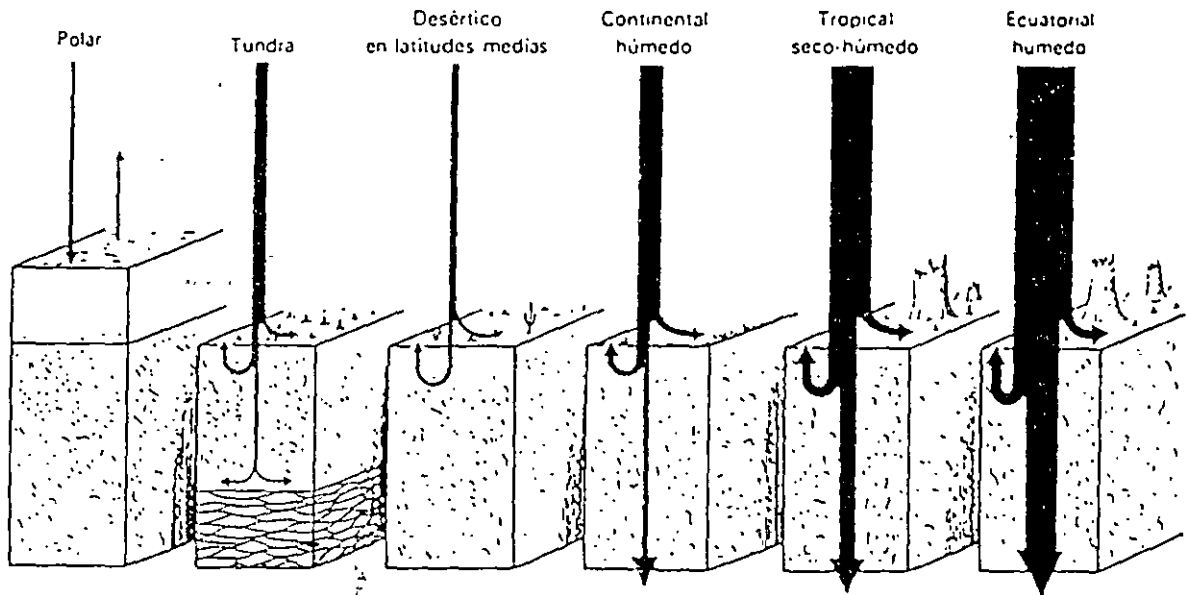
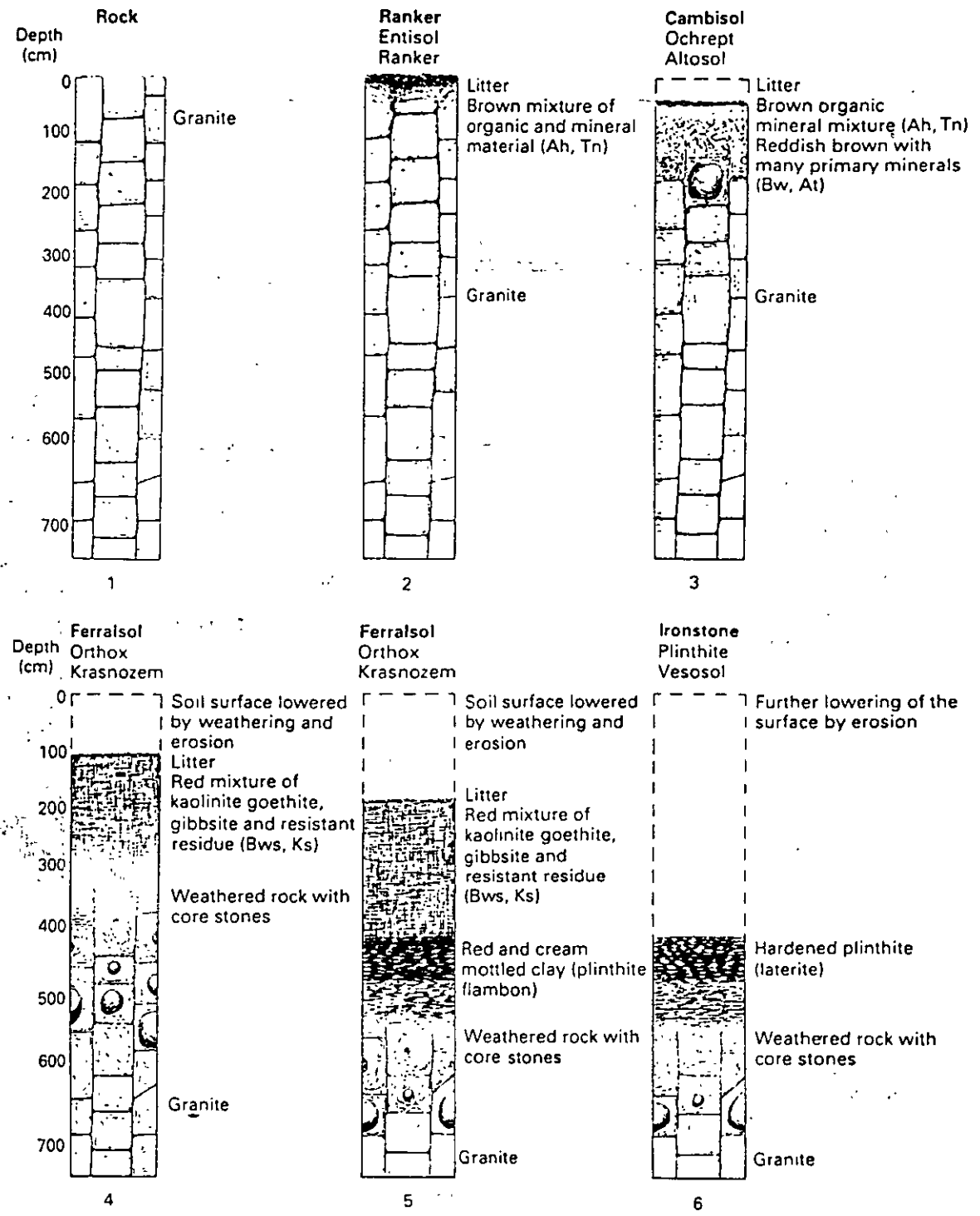
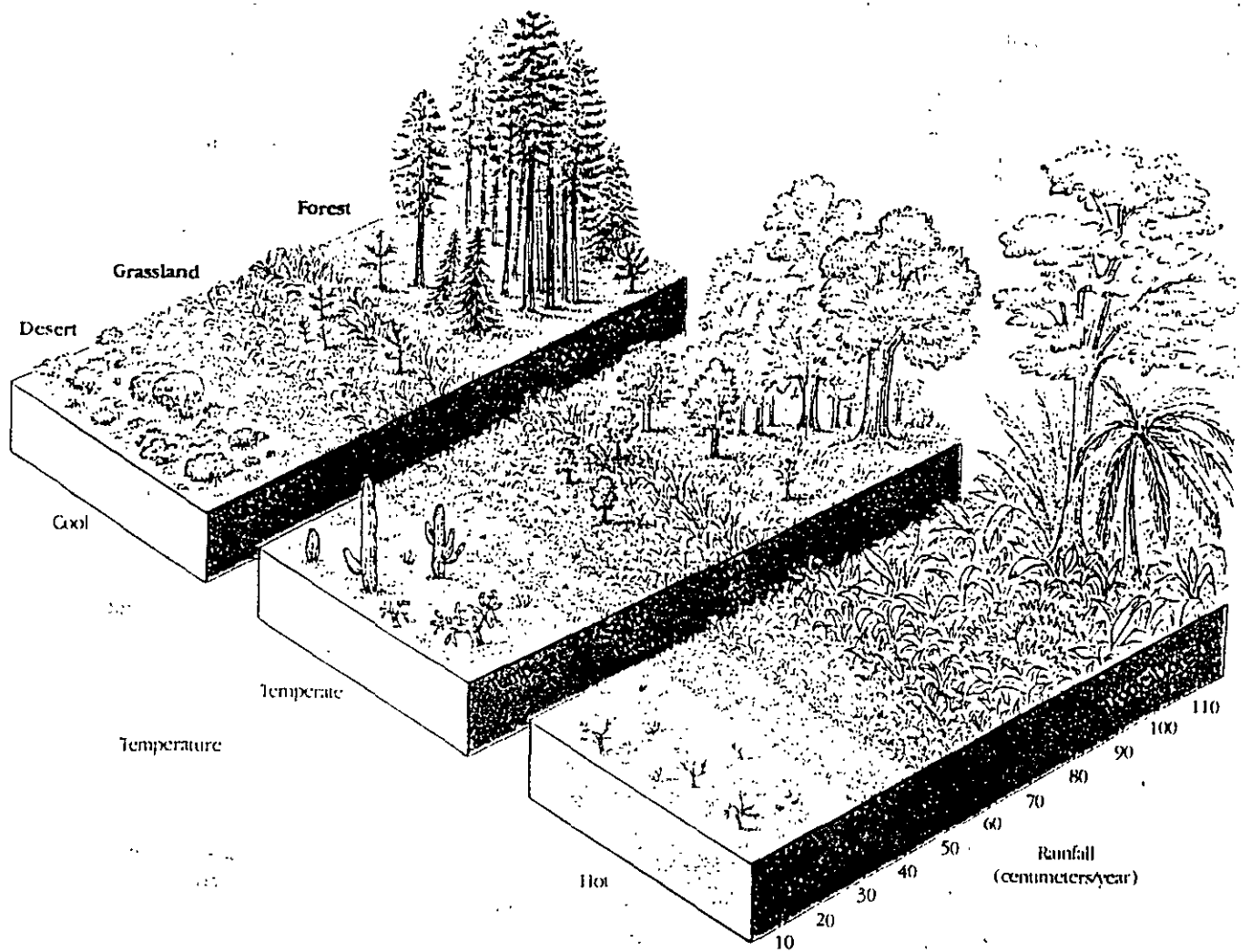


Fig. 2.27 Destino de la humedad que cae en la superficie del suelo, en diversas condiciones climatólogicas



Soil and lanscape evolution in the humid tropics from rock to a Ferralsol and then to ironstone at the surface
 Fitzpatrick 1980



The relationship between rainfall, temperature, and vegetation. Rainfall determines the basic type of vegetation, and temperature is responsible for alterations in this basic type.

4. Nomenclatura y designación internacional de horizontes

La nomenclatura que se presenta a continuación se basa en la propuesta por FAO (1988) y se agregaron algunos sufijos propuestos por el Soil Survey Manual (1993) y otros por los autores.

Los horizontes principales se designan con letras mayúsculas:

- H Horizonte orgánico, producto de la acumulación de materia orgánica depositada en la superficie bajo condiciones de saturación de agua durante períodos largos (a menos que el sitio se encuentre drenado artificialmente); contiene más de 30% de materia orgánica, si sus contenidos de arcilla en la fracción mineral son mayores que 60%, o, 20% de materia orgánica, si la fracción mineral no contiene arcilla, o contenidos intermedios de materia orgánica en caso de contenidos de arcilla intermedios a los mencionados.
- O Horizonte orgánico, producto de la acumulación de materiales orgánicos depositados en la superficie, que no se encuentra saturado con agua por períodos mayores a pocos días por año y que contiene más de 35% de materia orgánica.
- A Horizonte mineral de superficie que muestra acumulación de materia orgánica humificada, o cuya morfología es producto de pedogénesis, pero sin las características de los horizontes E o B.
- E Horizonte mineral que muestra una acumulación de partículas de las fracciones de limo y arena ricas en minerales resistentes, es el resultado de una eluviación de arcillas, hierro y aluminio o una combinación de éstas.
- B Horizonte mineral que carece de estructura rocosa (o por lo menos no es evidente) y que se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades:
 - a) muestra una iluviación de arcillas, hierro, aluminio o humus, sola o en combinaciones;
 - b) tiene una concentración residual de sesquióxidos con relación al material parental;
 - c) muestra una alteración de las condiciones originales del material parental con respecto a que presenta neoformación de arcillas y óxidos de Fe y Al, además de formación de estructura granular, en bloques o prismática.
- C Horizonte o capa mineral no consolidado, a expensas del cual se forman los horizontes A y B, y que carece de propiedades características de los demás horizontes principales.
- R Roca consolidada subyacente.

- a Acumulación de materia orgánica bajo condiciones temporales de saturación de agua, pero durante períodos más cortos que los necesarios para el desarrollo de un horizonte H (por ejemplo: Aa = Anmoor).
- b Horizonte enterrado o fósil (por ejemplo: Btb).
- c Acumulación de concreciones, generalmente se usa en combinación con otro sufijo, que indique la naturaleza de las concreciones.
- e Horizonte que muestra eluviación moderada (menos que E) de arcillas, compuestos orgánicos, hierro y aluminio (por ejemplo: Ae).
- f Fermentación de la materia orgánica (por ejemplo: Of).
- g Horizonte moteado, que indica diferencias en condiciones de óxido-reducción (por ejemplo: Bg, Btg, Cg).
- h Acumulación de materia orgánica en horizontes minerales (por ejemplo: Ah, Bh). Solo se usa si el horizonte no presenta disturbios por uso de arado, pastoreo u otra actividad antrópica (por lo tanto los sufijos h y p (ver abajo) son excluyentes mutuamente).
- j Presencia de jarosita (por ejemplo, en un horizonte sulfúrico).
- k Acumulación de carbonatos de calcio.
- m Horizonte fuertemente cementado, consolidado, endurecido. Este sufijo generalmente se usa en combinación con otro que indique la naturaleza del material cementante (por ejemplo: Cmk = horizonte petrocálcico dentro de un horizonte C; Bms: horizonte plácico, es decir espódico endurecido).
- n Acumulación de sodio (por ejemplo: Btn = horizonte nátrico).
- o Alteración *in situ* muy avanzada, dominancia de la fracción de arcilla y de arena rica en cuarzo; la arcilla mineral dominante es la caolinita. Igualmente dominan los sesquióxidos de hierro y aluminio (por ejemplo, la gibsita y hematita).
- p Horizonte disturbado por arado u otras labranzas (por ejemplo, Ap).
- q Acumulación de sílice (Cmq).
- r Fuerte reducción como resultado de condiciones anóxicas prolongadas (por ejemplo, por agua freática (Cr)).
- s Acumulación de sesquióxidos (por ejemplo: Bs = horizonte espódico).
- t Acumulación de arcillas por iluviación (por ejemplo, Bt = horizonte árgico).
- u No especificado.
- v Horizonte con fuerte carácter vértico (resultado de la presencia de arcillas expandibles. Muestra facetas de fricción-presión).
- w Alteración *in situ* reflejada en mayores contenidos de arcilla, color más rojizo y presencia de estructura, en comparación con el horizonte subyacente (por ejemplo: Bw).
- x Ocurrencia de un fragipán (por ejemplo, Btx).
- y Acumulación de yeso (por ejemplo: Cy).
- z Acumulación de sales de mayor solubilidad que el yeso (Az, Ahz).

Ejemplos de secuencias de horizontes de algunas de las principales unidades de suelo

Fluvisol eutríco

Ah-C1-Ab-C2-C3

Fluvisol calcárico

Ap-Ck1-Ab-Ck2- C3

Gleysol eutríco

Ah-Bg1-Bg2-Cg

Regosol dístrico

Ap-C1-C2

Leptosol réndzico

Ah-mCk

Andosol mólico

Ah-Bw-Cw-C

Vertisol eutríco

Ap-A-AC-C1-C2

Cambisol calcárico

Ah-AB-Bwk-Cw-C

Gypsisol eutríco

Ah-AB-Bty-Cy

Feozem calcárico

Ap- Ahk1-Ahk2-C

Luvisol albico

Ap-E-Bt1-Bt2-Ct

Planosol mólico

Ah-E-Btg1-Btg2-Cg

Podzol háplico

Ah-E-Bhs-Bs-BC-C

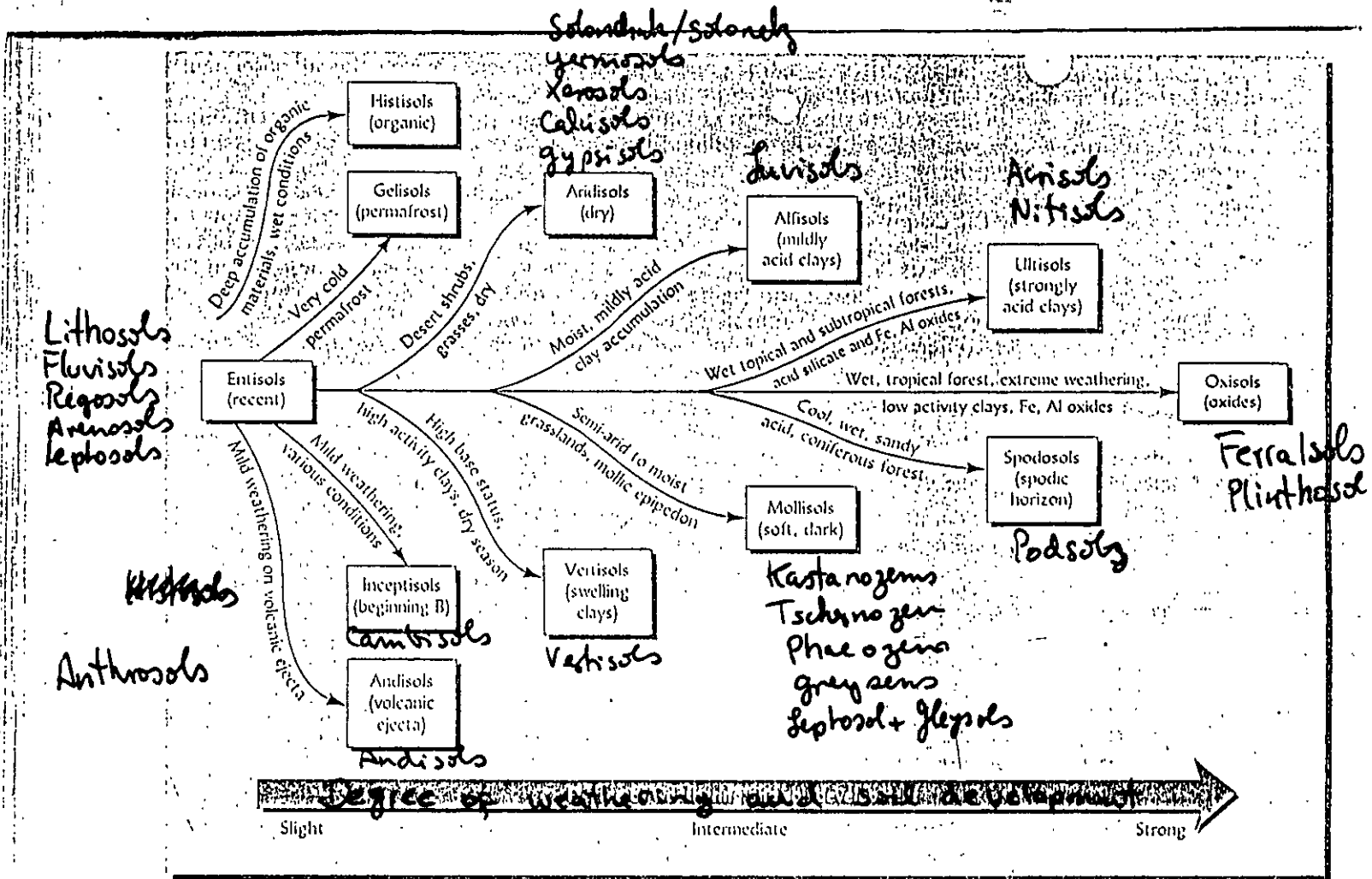


FIGURE 3.6 Diagram showing general degree of weathering and soil development in the different orders of mineral soils classified in *Soil Taxonomy*. Also shown are the general climatic and vegetative conditions under which soils in each order are formed.