

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Posgrado en Biotecnología

Especiación de hidrocarburos en
un suelo modificado por un campo eléctrico
y su relación con el destino ambiental

Tesis para obtener el grado de
Doctora en Biotecnología

Presenta:

Ana Paulina Gómez Flores

Matrícula: 2171802192

apgf@xanum.uam.mx y anapaulina.gf@gmail.com

Asesores:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Dra. Tania Lorena Volke Sepúlveda

Sinodales:

Presidenta: Dr. Tania Lorena Volke Sepúlveda

Secretario: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Vocal: Dra. Gabriela Marisol Vázquez Cuevas

Vocal: Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Iztapalapa, Ciudad de México, 2 junio 2021



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA

Ciencias
Biológicas
y de la
Salud

CBS





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Departamento de Biotecnología

Especiación de hidrocarburos en un suelo modificado por un campo eléctrico y su relación con el destino ambiental

Tesis que presenta

Ana Paulina Gómez Flores

Para obtener el grado de

Doctora en Biotecnología

Directores

Mariano Gutiérrez-Rojas

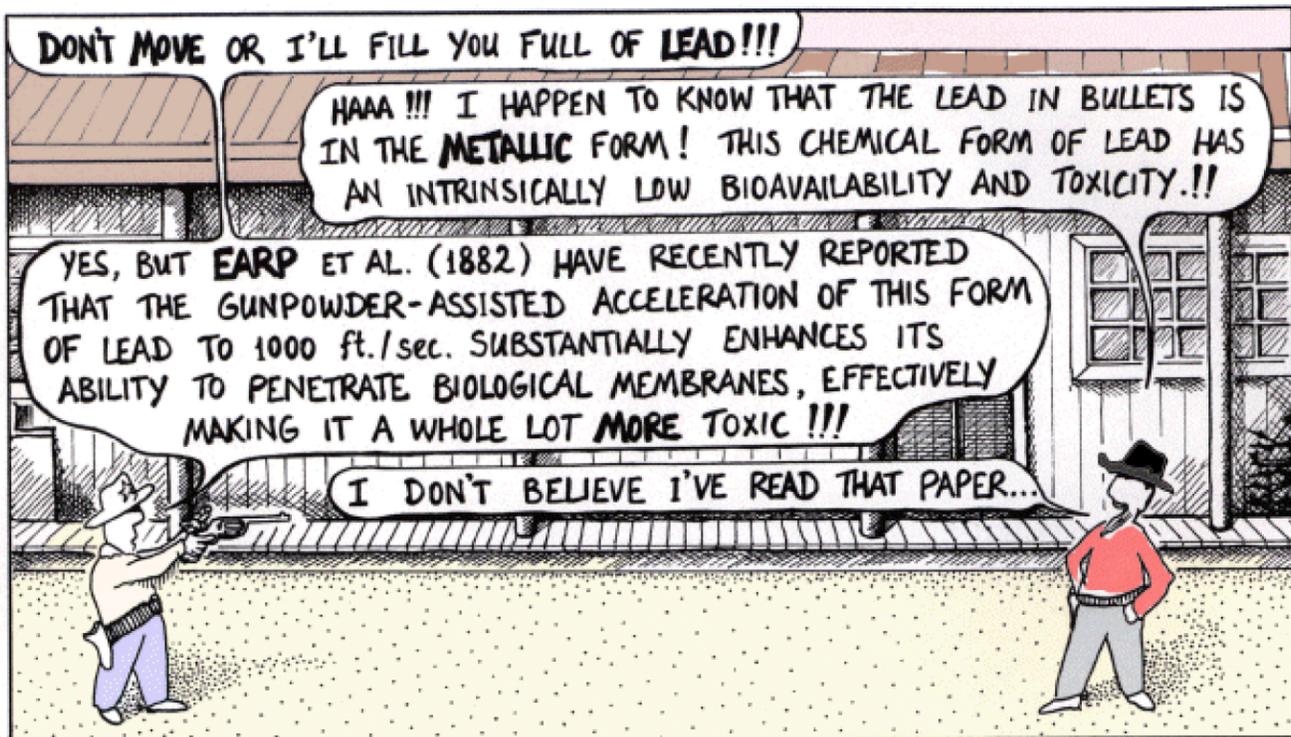
Ignacio González

Asesores

Sergio Gómez Torres

Tania Volke Sepúlveda

Para Mariano



ENVIRONMENTAL SCIENTISTS IN THE WILD WEST

copyright Nick Kim
<http://strangematter.sci.waikato.ac.nz/>

El Doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), con la referencia 001466.

Este trabajo se realizó con el apoyo del CONACyT (CVU: 611112/No. de Becario: 570602/Proyecto de Ciencia Básica: 287972-Z) en el Laboratorio de Residuos Sólidos y Bioingeniería Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa bajo la dirección del Dr. Mariano Gutiérrez Rojas del Departamento de Biotecnología y el Dr. Ignacio González Martínez del departamento de Química. El Dr. Sergio A. Gómez Torres del Departamento de Procesos e Hidráulica y la Dra. Tania L. Volke Sepúlveda del Departamento de Biotecnología fungieron como asesores para este trabajo.

La investigación desarrollada en esta tesis doctoral condujo a la publicación de dos artículos en revistas indexadas:

1. Gómez-Flores, P., Velasco-Álvarez, N., González, I., Sánchez-Vázquez, V. (2020). Biotechnological processes improved with electric fields: the importance of operational parameters selection. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **19**(Sup. 1), 111-121.

DOI: <https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio1689>.

2. Gómez-Flores, P., Gutiérrez-Rojas, M., Gómez, S.A., González, I. (2021). Sequential solvent extraction as a tool for evaluating hydrocarbons speciation in soil after electrochemical treatment. *Science of The Total Environment*, **752**, 0048-9697.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141802>.

Ciudad de México, 2 de junio de 2021

El jurado asignado por la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa aprobó la tesis:

Especiación de hidrocarburos en un suelo modificado por un campo eléctrico y su relación con el destino ambiental

Que presentó

M. en B. Ana Paulina Gómez Flores

Comité tutorial

Director

Dr. Ignacio González Martínez

Asesores

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Dra. Tania Lorena Volke Sepúlveda

Miembros del jurado

Firmas

Dra. Tania Lorena Volke Sepúlveda

Presidenta



Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Secretario



Dra. Gabriela Marisol Vázquez Cuevas

Vocal



Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Vocal



Agradecimientos

Este trabajo reúne las ideas que rondaron mi pensamiento durante los últimos cuatro años. Su conclusión no hubiera sido posible sin la libertad y confianza que el Dr. Mariano Gutiérrez Rojas depositó en mí. Estaré eternamente agradecida por haberlo conocido, pero, sobre todo, por haber tenido la oportunidad de aprender de él. Mi amor y pasión por la investigación nacieron contigo, Marianito. Siempre estarás en mi mente y en mi corazón. También agradezco profundamente al Dr. Ignacio González, porque con mucho valor y responsabilidad aceptó el reto de terminar la tesis a mi lado. Gracias por ser mi cómplice en esta aventura, y gracias por no darte por vencido conmigo. Gracias por siempre desafiarme a superar mis capacidades y llevarme al límite. Por ti soy una mejor investigadora. Salgo del posgrado con un nuevo jefe, pero también con un amigo a quien respeto, admiro, y quiero profundamente.

Gracias al Dr. Sergio Gómez Torres por su apoyo a lo largo de toda la tesis doctoral. Por entender mis locuras y entrar al desafío interdisciplinario que nos propusimos. También agradezco a la Dra. Tania Volke por concluir la tesis con nosotros, sus observaciones llegaron a ser la mirada fresca que el trabajo necesitaba. Gracias a la Dra. Gabriela Vázquez Cuevas y a la Dra. Teresita Oropeza por aceptar revisar nuestro trabajo, gracias por sus comentarios, observaciones, y propuestas. Un especial agradecimiento al Dr. Francisco Valdés, a la Dra. Gloria Trejo, y al Dr. Francisco Almazán por siempre estar al pendiente de mí, por ayudarme, y escucharme.

Mantener el ánimo y la paz mental durante todo este tiempo no hubiera sido posible sin la compañía y el consejo de de mis entrañables amigas y cómplices Viri Velázquez, Bris Tufiño, Sina Ortega, Liz Morales, y Jess Sánchez. Gracias a mis adorados amigos Eduardo García y Gerardo Santander por todas esas pláticas y risas que aliviaban los días más difíciles. Gracias a mis compañeros y amigos Vic Sánchez, Pepe Vázquez, Nes Ortega, César Loria, Nemi Alcántara, Luisa Valdés, y Christian Mora, los admiro y quiero mucho. Gracias a mis alumnetos Tamara Vallejo, Uriel Ruíz, y Mariana Ontiveros, porque me enseñaron una faceta de mí que no conocía. A Kory Salazar, Liz Montoya, Ale Domínguez, Maff Pérez, Arturo Moreno, Vic Andrade, y Matz Arenas por todo su apoyo y por hacer mi vida más divertida. Gracias por todo el amor y comprensión de toda familia, mi mamá Esther, mi hermana Carolina, mi abuelita Lourdes, mi tía Goni, mi papá Raúl, mis tías, mis tíos, y mis primos. Gracias a Chema Rodríguez y Ana González por estar a mi lado en la distancia para escucharme y levantarme cuando más lo necesito.

Pero sobre todo gracias a mi compañero de vida, Julio Flores. Gracias por impulsarme a llegar cada vez más lejos e inspirarme a ser cada día mejor. Sin tu amor y tu apoyo, ésto no hubiera sido posible.

Resumen

Los hidrocarburos son contaminantes altamente persistentes con propiedades tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas. Por tanto, su eliminación del medio ambiente es imperativa. Los responsables de eliminar la contaminación por hidrocarburos del suelo suelen utilizar tecnologías de biorremediación para este fin; sin embargo, la eficiencia de estas tecnologías se ve obstaculizada por la baja biodisponibilidad de los contaminantes. Otros factores que disminuyen la biodisponibilidad de los hidrocarburos son las interacciones que forman con los componentes del suelo. A la fecha en México, el nivel de contaminación por hidrocarburos en los suelos se determina utilizando concentraciones totales, lo que no considera la biodisponibilidad, sobrestima los riesgos, y lleva a proponer tecnologías de remediación inadecuadas. Este trabajo propone una técnica de extracción secuencial con solventes, similar a las utilizadas para metales en suelos, que permite la extracción de hidrocarburos de acuerdo a sus interacciones con los componentes del suelo. El esquema permite obtener cinco fracciones, cada una con significado ambiental individual: la fracción soluble (considerada como directamente biodisponible), la fracción pseudosoluble (considerada como fácilmente bioaccesible), la fracción desorbible (considerada como poco biodisponible y poco bioaccesible), la fracción extraíble (considerada como no biodisponible y no bioaccesible, pero cuantificable), y la fracción secuestrada (considerada como no biodisponible, no bioaccesible, y no cuantificable). De acuerdo con lo anterior, este trabajo tuvo como objetivo cuantificar las interacciones entre los constituyentes del suelo y los hidrocarburos mediante el uso de un esquema de especiación basado en la extracción secuencial con solventes. Las extracciones y las interacciones se relacionaron con el destino ambiental de los contaminantes. El uso del esquema de especiación permitió identificar las interacciones selectivas entre los componentes del suelo (principalmente materia orgánica) e hidrocarburos que controlan el destino ambiental de estos contaminantes. Para ello, inicialmente se utilizó y caracterizó una muestra de suelo no contaminado; posteriormente, a esta muestra se le añadió una mezcla de hidrocarburos compuesta de hexadecano, fenantreno y pireno. La muestra de suelo contaminado se sometió al procedimiento de especiación, que determinó que los hidrocarburos forman interacciones selectivas con los componentes del

suelo. Si bien las interacciones formadas entre el suelo y el hexadecano son fuertes, las interacciones entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos y el suelo presentan interacciones más débiles. La eficiencia del esquema de especiación se probó modificando las interacciones suelo-hidrocarburos utilizando un campo eléctrico. El campo eléctrico utilizado para modificar las interacciones suelo-hidrocarburos aumentó significativamente la concentración soluble de los tres contaminantes en 7, 2, y 30 veces, respectivamente. Este incremento se relacionó con modificaciones en las propiedades coloidales de la materia orgánica disuelta; así como con una disminución de la tensión superficial en la interfaz suelo-agua de poro. El campo eléctrico también provocó una disminución en la concentración de pireno pseudosoluble en 1.34 veces, lo que se relacionó con modificaciones en las propiedades coloidales de los ácidos fúlvicos. Finalmente, el campo eléctrico aumentó casi 20 veces la concentración de pireno secuestrado, debido a las propiedades de partición de este hidrocarburo y al alto índice de humificación de la muestra de suelo. Por un lado, un incremento de la concentración de hidrocarburos solubles implica una mejora de la biodisponibilidad; por otro lado, un incremento en la concentración de hidrocarburos secuestrados representa una disminución del riesgo ambiental. El campo eléctrico modificó el destino ambiental de los contaminantes al inducir cambios en el exceso de carga superficial de las partículas sólidas, lo que perturbó las interacciones suelo-hidrocarburos. De esta forma, y comparado con el uso de concentraciones totales como parámetro de toma de decisiones, el esquema de especiación propuesto en este trabajo es una herramienta práctica y sencilla. Su principal ventaja es que permite identificar perturbaciones no detectables e inferir el destino ambiental de los contaminantes orgánicos en los suelos.

Palabras clave: *suelo, hidrocarburos, extracción secuencial con solventes, especiación, destino ambiental.*

Abstract

Hydrocarbons are highly persistent contaminants with toxic, mutagenic, and carcinogenic properties. Therefore, their elimination from the environment is imperative. Those responsible for contamination commonly use bioremediation to eliminate hydrocarbons from soils; nevertheless, the efficiency of this technology gets hindered by the low bioavailability of contaminants. Other factors that lower the bioavailability of hydrocarbons are the interactions they form with soil's constituents. Up to date in Mexico, the level of contamination by hydrocarbons in soils is evaluated by total concentrations, which does not consider bioavailability, overestimates risks, and leads to the proposition of inadequate remediation technologies. This work proposes a sequential solvent extraction technique, similar to those used for metals in soils, that allows the extraction of hydrocarbons according to their interactions with soil constituents. The scheme obtains five fractions, each with individual environmental significance: the soluble fraction (considered as directly bioavailable), the pseudosoluble fraction (considered as easily bioaccessible), the desorbable fraction (considered as hardly bioavailable and hardly bioaccessible), the extractable fraction (considered as non-bioavailable and non-bioaccessible, but quantifiable), and the sequestered fraction (considered as non-bioavailable, non-bioaccessible and non-quantifiable). According to the latter, this work aimed to quantify the interactions between soil constituents and hydrocarbons by using a speciation scheme based on sequential solvent extraction. These extractions and the interactions were related to the environmental fate of the contaminants. The use of the speciation scheme allowed the identification of the selective interactions between soil constituents (mainly soil organic matter) and hydrocarbons that control the environmental fate of these contaminants. For this, firstly a non-contaminated soil sample was used and characterized; thus this sample was spiked with a mixture of hydrocarbons comprised of hexadecane, phenanthrene, and pyrene. The contaminated soil sample was subjected to the speciation procedure, which allowed to determine that hydrocarbons form selective interactions with soil constituents. While the interactions formed between soil and hexadecane are strong, the interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and soil are weaker. The efficiency of the speciation scheme was tested by inducing modifications of the soil-hydrocarbons interac-

tions using an electric field. The electric field used to modify the soil-hydrocarbons interactions significantly increased the soluble concentration for the three contaminants by 7-fold, 2-fold, and 30-fold, respectively. This increment was related to modifications on the colloidal properties of dissolved organic matter; as well as with a decrease in surface tension at the soil-pore water interface. The electric field also caused a decrease in the concentration of pseudosoluble pyrene by 1.34-fold, which was related to modifications in the colloidal properties of fulvic acids. Finally, the electric field increased almost 20-fold the concentration of sequestered pyrene due to the partition properties of this hydrocarbon and the high humification index of the soil sample. On the one hand, an increment of the concentration of soluble hydrocarbons implies an enhancement in bioavailability; on the other hand, an increment of the concentration of sequestered hydrocarbons represents a decrement in environmental risk. The electric field modified the contaminants' environmental fate by inducing changes on the surface excess charge of solid particles, which perturbed the soil-hydrocarbons interactions. In this manner, and compared to using total concentrations as a decision-making parameter, the speciation scheme proposed in this work is a practical and simple tool. Its main advantage is that it allows identifying non-detectable perturbances and inferring the environmental fate of organic contaminants in soils.

Keywords: soil, hydrocarbons, sequential solvent extraction, speciation, environmental fate.

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Contaminación de suelos	4
2.1.1. Origen y tipos de contaminantes	5
2.1.2. Contaminantes orgánicos persistentes	6
2.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	7
2.2. Manejo de suelos contaminados	9
2.3. Limitaciones que disminuyen el éxito de la biorremediación	10
2.3.1. Características de un suelo	10
2.3.2. Interacciones suelo-contaminantes	15
2.3.3. Intemperización	15
2.4. Destino ambiental de los contaminantes	16
2.4.1. Evaluación de persistencia	16
2.4.2. Biodisponibilidad, bioaccesibilidad y riesgo ambiental	20
3. Justificación	24
4. Hipótesis	25
5. Objetivos	26
5.1. General	26
5.2. Específicos	26
6. Estrategia experimental	27
7. Materiales y Métodos	28
7.1. Suelo	29

7.1.1. Muestreo	29
7.1.2. Caracterización	30
7.1.3. Esterilización	31
7.2. Contaminación del suelo	32
7.2.1. Metodología	33
7.2.2. Evaluación de la homogeneidad	33
7.3. Cinética de adsorción	34
7.4. Extracción y cuantificación de hidrocarburos	34
7.4.1. Extracción secuencial con solventes	34
7.4.2. Extracción líquido-líquido	35
7.4.3. Extracción sólido-líquido	36
7.4.4. Cuantificación de hidrocarburos	36
7.5. Celda electroquímica	36
7.6. Experimentos con campo eléctrico	38
7.6.1. Sistema experimental	38
7.6.2. Experimentos de polarización	39
7.6.3. Imposición de campo eléctrico	39
7.7. Diseño experimental y análisis estadístico	39
8. Resultados y Discusión	41
8.1. Características fisicoquímicas de los componentes del suelo	42
8.2. Esquema de especiación	47
8.3. Determinación de las interacciones formadas entre los hidrocarburos y los componentes del suelo	53
8.3.1. Cinética de adsorción	53
8.3.2. Especiación de hidrocarburos	54
8.3.3. Implicaciones de la especiación de hidrocarburos sobre la determinación su destino ambiental	57
8.4. Modificación de las interacciones suelo-hidrocarburos	59
8.4.1. Imposición de campo eléctrico	59
8.4.2. Especiación de hidrocarburos después de la imposición del campo eléctrico y sus implicaciones sobre el destino ambiental	65
9. Conclusiones	70
10. Prospectivas	72

Bibliografía

73

Apéndices

88

Índice de figuras

2.2. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Fuente: elaboración propia) .	7
2.3. Fuentes de emisión de PAHs a nivel mundial (Fuente: elaboración propia con información obtenida de <i>Kuppusamy y col. (2017a)</i>)	8
2.4. Ilustración de los perfiles de un suelo, un agregado y un poro (Fuente: elaboración propia)	11
2.5. Estructuras típicas de arcillas en suelos superficiales (Fuente: (<i>Sposito, 1984</i>)) .	12
2.6. Estructuras moleculares modelo propuestas para a) ácidos fúlvicos y b) ácidos húmicos (Fuentes: <i>Buffle y col. (1997)</i> y <i>Stevenson (1982)</i>)	14
2.7. Conceptualización de la distribución de contaminantes orgánicos dependiendo su estado y relación con los componentes del suelo; así como sugerencias de técnicas de extracción (Fuente: traducida al español de <i>Ortega-Calvo y col. (2015)</i>)	17
2.8. Procesos involucrados en la biodisponibilidad y bioaccesibilidad de POPs (Fuente: Modificada de <i>Ortega-Calvo y col. (2015)</i> utilizando los conceptos propuestos por <i>Semple y col. (2004)</i>)	21
6.1. Estrategia experimental dividida en 4 etapas experimentales, cada una con actividades generales y particulares	27
7.1. Ubicación geográfica del lugar de muestreo (Fuente: elaboración propia)	29
7.2. Procedimiento de extracción secuencial con solventes (S: sonicación, C: centrifugación, D: decantación, MAE: extracción asistida por microondas, ELL: extracción líquido-líquido, CG: cromatografía de gases)	34
7.3. Celda electroquímica (Modificada de <i>Murillo-Rivera y col. (2009)</i>). Especificaciones sobre el dispositivo se indican en la figura	36
7.4. Sistema de tres electrodos a) electrodo de trabajo (Ti/RuO ₂) b) contra-electrodo (barra de grafito) c) electrodo de referencia (SSE)	37

7.5. Voltamperograma cíclico (10 mV s^{-1}) obtenido en con un electrodo de Ti/RuO_2 (1 cm^2) en una solución 1 M NaSO_4 . Algunas coordenadas importantes se indican en la figura	37
7.6. Sistema experimental utilizado para la imposición del campo eléctrico al suelo. Los diferentes componentes del sistema se indican en la figura	38
8.1. Esquematación de la montmorillonita, arcilla más abundante en las muestras de suelo en estudio (Fuente: elaboración propia)	43
8.2. Isoterma de fisisorción para la muestra de suelo (STP: condiciones estándar de temperatura y presión)	43
8.3. Distribución de tamaños de poro en la muestra de suelo	44
8.4. Esquematación de los componentes de la materia orgánica del suelo (Fuente: elaboración propia)	45
8.5. Esquematación del complejo organo-mineral formado por la asociación entre la materia orgánica del suelo y las arcillas (Fuente: elaboración propia)	46
8.6. Diagrama esquemático del interior de un poro del suelo y sus componentes (a); agua de poro son sustancias disueltas (b); arcillas (c); SOM (d); y complejo organo-mineral (e) (Fuente: elaboración propia)	47
8.7. Procedimiento de extracción secuencial con solventes definidos y fracciones obtenidas después de cada etapa de extracción (S: sonicación, C: centrifugación, D: decantación, MAE: extracción asistida por microondas, ELL: extracción líquido-líquido, CG: cromatografía de gases)	48
8.8. Cinética de adsorción para los hidrocarburos en el suelo. c_i representa la concentración en la fase líquida para HXD (\blacktriangle), PHE (\blacksquare) y PYR (\bullet). q_i representa la concentración en la fase sólida para HXD (\triangle), PHE (\square) y PYR (\circ). Ambas concentraciones se normalizaron respecto a la concentración inicial (q_i^0). Línea punteada representa el ajuste al modelo de pseudo-primero orden para todos los hidrocarburos en cada fase	53
8.9. Distribución porcentual de los hidrocarburos a) hexadecano, b) fenantreno, y c) pireno en cada una de las fracciones obtenidas por la extracción secuencial con solventes	57
8.10. Evolución del campo eléctrico (\blacktriangle) y la temperatura (\blacksquare) durante la imposición de distintas densidades de corriente (300 g de suelo humectado a capacidad de campo). El comportamiento Óhmico se representa con una línea punteada . . .	60

8.11. Evolución del campo eléctrico durante la imposición de 72 h de una densidad de corriente de 0.708 mA cm^{-2} (300 g de suelo humectado a capacidad de campo)	61
8.12. Ambientes químicos y perfiles de pH formados en la celda electroquímica, como consecuencia de la imposición del campo eléctrico (0.708 mA cm^{-2} , 72 h	63
8.13. Muestra de suelo con aparente desagregación después de la imposición del campo eléctrico (72 h, 0.708 mA cm^{-2})	64
8.14. Materia orgánica disuelta después de una extracción líquida en suelo antes (a) y después de la imposición del campo eléctrico (zonas anódica (b), central (c), y catódica (d))	64
8.15. Distribución porcentual de cada hidrocarburo en las fracciones obtenidas por la extracción secuencial con solventes: a), b), y c) antes y a1), b3, y c3) después después de la imposición de un campo eléctrico (72 h, 0.708 mA cm^{-2})	67
10.1. Estructura de la doble capa eléctrica de acuerdo con el modelo de Stern y el correspondiente cambio de potencial respecto a la distancia de la superficie cargada (Fuente: elaboración propia)	101

Índice de tablas

2.1. Métodos de extracción comúnmente utilizados para determinar contaminantes orgánicos en suelos y las ventajas y desventajas relacionadas con la información que se obtiene al utilizarlas	19
2.2. Ejemplos de factores que modifican el destino ambiental de contaminantes en suelos	22
7.1. Pruebas de esterilidad en muestras de suelo por ciclo de esterilización	32
8.1. Características fisicoquímicas de las muestras de suelo	42
8.2. Soluciones de extracción propuestas para determinar cada fracción del esquema de especiación, y su relevancia ambiental	49
8.3. Concentración de cada hidrocarburo en las diferentes fracciones obtenidas en el esquema de especiación por SSE	55
8.4. Concentración de cada hidrocarburo en las diferentes fracciones obtenidas en el esquema de especiación por SSE, después de la imposición del campo eléctrico	66

1 | Introducción

Los hidrocarburos son contaminantes altamente tóxicos, muchos de ellos presentan propiedades mutagénicas y carcinogénicas; se encuentran en el medio ambiente de manera natural, pero también son depositados por el ser humano, de manera accidental. Una vez liberados, están propensos a experimentar diferentes procesos como lixiviación, volatilización, adsorción, y degradación, entre otros. La localización de los contaminantes, como consecuencia de este conjunto de procesos, se conoce como destino ambiental.

El destino ambiental de hidrocarburos en suelos depende, principalmente, de las interacciones que éstos formen con los componentes del suelo. Estas interacciones determinan la facilidad con la que los hidrocarburos serán liberados y, como consecuencia, la magnitud de sus efectos sobre los ecosistemas y la salud humana. Actualmente, el estatus de contaminación de un sitio y sus opciones de manejo se definen con base en la concentración total de hidrocarburos. Por ejemplo, los tratamientos de bioremediación y su éxito se determina comparando las concentraciones totales pre y post tratamientos. El problema de utilizar este parámetro es que describe un panorama general del estado de los contaminantes, ya que no considera su destino ambiental. Las consecuencias de pasar por alto el destino ambiental es que imposibilita discriminar los hidrocarburos que representan riesgos potenciales para el medio ambiente y la salud humana, de los que no.

Hasta ahora se sabe que los hidrocarburos que no pueden extraerse del suelo, conocidos como secuestrados, no representan riesgos ecotoxicológicos potenciales. Por otra parte, es necesario que los hidrocarburos solubles, conocidos como biodisponibles, se distingan de aquéllos que sólo lo son potencialmente, conocidos como bioaccesibles. Esta distinción elimina ambigüedades y otorga certeza sobre los contaminantes y sus potenciales riesgos. Por otra parte, la identificación del destino ambiental de los hidrocarburos permite hacer propuestas de control y manejo más acertadas para sitios contaminados.

De acuerdo con lo anterior, es necesario que las técnicas de evaluación permitan identificar la porción del suelo con la que los contaminantes interactúan, así como la magnitud de esta interacción que influye en su liberación. Existen técnicas analíticas que ya consideran estos aspectos, por ejemplo, la especiación de metales en suelos, que permite determinar la distribución de especies químicas de un mismo elemento para inferir sobre las posibles asociaciones con los diferentes componentes del suelo; así como sus consecuencias. Un enfoque similar podría utilizarse para contaminantes orgánicos, considerando su solubilidad en distintos solventes. En este sentido, la especiación de hidrocarburos proporcionaría información sobre su potencial toxicidad y comportamiento en el medio ambiente. Por otra parte, conocer cómo los contaminantes orgánicos se distribuyen en el suelo y cómo interactúan con sus distintos componentes, brindaría un panorama donde habría claridad sobre su biodisponibilidad.

En este trabajo se propone un esquema de especiación, basado en una extracción secuencial con mezclas de solventes. Esta especiación establece y cuantifica el tipo de interacciones que se forman entre los componentes de un suelo y una mezcla de hidrocarburos. Así mismo, se utiliza un campo eléctrico como agente modificador de dichas interacciones. El esquema de especiación brinda una imagen de las interacciones antes y después de la aplicación del campo eléctrico. El esquema de especiación es una herramienta que permite hacer inferencias sobre el destino ambiental de los contaminantes basada en cambios de concentración de cada hidrocarburo en las fracciones de especiación, dependiendo del componente del suelo con el cual esté interaccionando.

2 | Antecedentes

En este Capítulo se desarrolla el marco conceptual que da forma a las ideas expresadas en esta tesis, y que soporta la discusión de los resultados experimentales, así como las conclusiones.

Primero se plantea el problema de contaminación de suelos, haciendo énfasis en la contaminación por hidrocarburos y sus consecuencias.

Posteriormente, se enumeran algunas de las estrategias que se utilizan para limpiar sitios contaminados; así como de sus limitaciones.

Por último, se discute sobre las perspectivas desde donde se ha abordado el estudio del destino ambiental de contaminantes orgánicos en suelos y los factores que influyen sobre éste.

2.1. Contaminación de suelos

La contaminación del suelo es un término que se refiere a la presencia anormal, o en altas concentraciones, de una sustancia que tiene efectos nocivos los organismos y en el equilibrio ecológico de los ecosistemas (FAO y ITPS, 2015a). La mayoría de los contaminantes tienen orígenes antropogénicos, y son resultado de actividades industriales o de la deposición de residuos municipales; sin embargo, también se encuentran en el suelo de manera natural consecuencia de eventos naturales, como los incendios forestales o la biodegradación de material vegetal. La presencia de contaminantes en suelos puede no ser perceptible visualmente y/o evaluada directamente, lo que la convierte en un peligro oculto y latente (Rodríguez-Eugenio *y col.*, 2018).

Los suelos contaminados son un asunto alarmante que pone en riesgo la salud y el bienestar de la humanidad, además de que ocasiona la pérdida de los valores ambientales, económicos y culturales asociados con su uso (SEMARNAT, 2018b). Este problema ha sido identificado como la tercera amenaza más importante para las funciones de los suelos, en la mayoría de las regiones del planeta. Es necesario que los gobiernos de todas las naciones implementen políticas con estándares por arriba de los niveles establecidos actualmente para garantizar la recuperación de los suelos en todo el mundo (FAO y ITPS, 2015a,b). La importancia de los suelos contaminados y su depuración es un problema que ha cobrado importancia en los últimos años, cuestión que se refleja en la cantidad de investigación científica realizada sobre el tema a nivel mundial (Figura 2.1).

Las más de 30 mil investigaciones científicas publicadas desde hace más de dos décadas responden a la necesidad de limpiar los suelos contaminados; sin embargo, la comparación de los resultados publicados tiende a ser difícil y compleja debido a las diferencias entre las regiones estudiadas, los tipos de contaminantes, climas, técnicas utilizadas, entre otros factores.

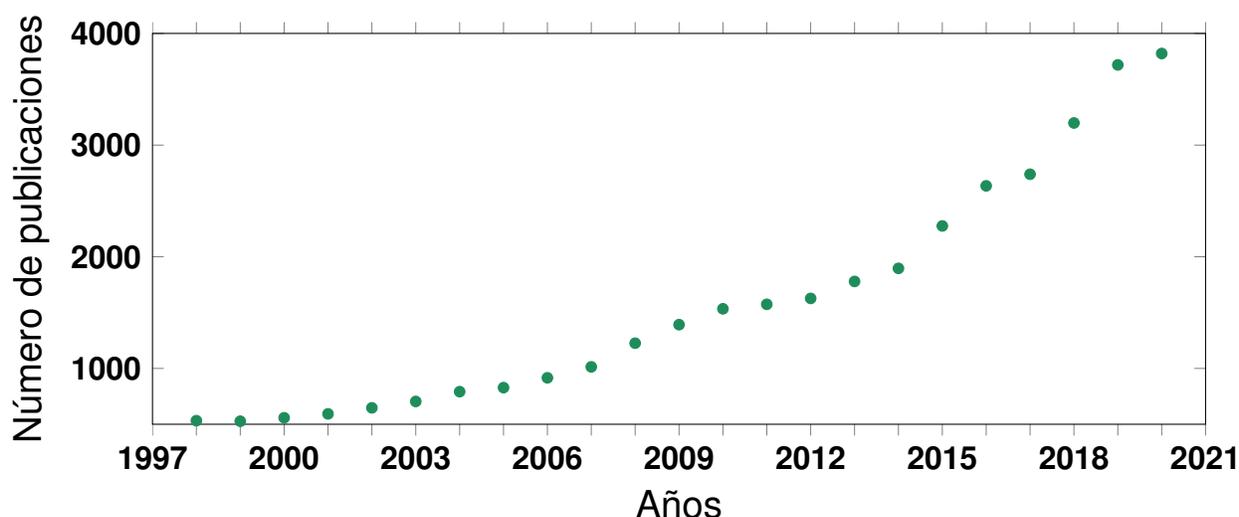


Figura 2.1: Número de publicaciones científicas sobre contaminación de suelos durante el periodo 1997-2021 (Fuente: elaboración propia con información obtenida del repositorio de publicaciones Web of Science utilizando las palabras clave 'soil pollution')

Además, actualmente no existe un consenso sobre 'niveles de concentración normales' o 'aceptables' que no representen daños a la salud, tanto del medio ambiente como la de los seres humanos; ya que las definiciones y conceptos utilizadas para sustentar dichos valores, difieren entre las propuestas de los científicos alrededor del mundo. Utilizar un lenguaje común y simplificado facilitaría, a los tomadores de decisiones, el entendimiento sobre la contaminación de suelos y sus consecuencias, con lo que podrían proponerse estrategias eficaces respaldadas con un marco científico sólido y consensuado (Rodríguez-Eugenio *y col.*, 2018).

2.1.1. Origen y tipos de contaminantes

La alarmante presencia de altas concentraciones de contaminantes en suelos es, en su mayoría, resultado de las actividades humanas. La industrialización, la minería intensiva, las actividades petroleras y agrícolas han tenido efectos devastadores en los suelos alrededor del mundo (Cachada *y col.*, 2014). Además de estas actividades, la expansión urbana ha generado la formación de vertederos de residuos en donde la acumulación de contaminantes está alcanzando niveles preocupantes (Swartjes, 2011).

La diversidad de contaminantes evoluciona continuamente a medida que las industrias avanzan (Rodríguez-Eugenio *y col.*, 2018). Entre los contaminantes más comunes en suelos se encuentran: metales pesados, solventes, lodos, residuos radioactivos, surfactantes, productos

farmacéuticos, fertilizantes, pesticidas, y compuestos orgánicos derivados del petróleo (Yaron *y col.*, 2012). Los pesticidas y los compuestos orgánicos derivados del petróleo forman parte de un grupo de contaminantes conocido como contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés), cuyo comportamiento, retención y degradación dependen de distintos mecanismos (Arias-Estévez *y col.*, 2008).

En México, estos contaminantes son clasificados como residuos peligrosos (RP), debido a que presentan características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas y, por lo tanto, representan altos riesgos a la salud humana y al medio ambiente (PROFEPA, 2014). En cuanto a contaminación con RP en México, hasta el 2016 se tenían registrados 21 sitios contaminados y 333 potencialmente contaminados. De los sitios mencionados, solamente se reportan 29 casos de remediación, siendo los sitios con contaminantes de tipo orgánico (hidrocarburos de la fracción ligera y pesada), los más comúnmente remediados (SEMARNAT, 2018a,b,c).

2.1.2. Contaminantes orgánicos persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés) son sustancias constituidas principalmente por átomos de carbono, que se encuentran distribuidos en el medio ambiente, en forma de gases o adsorbidos en partículas sólidas (Gaur *y col.*, 2018). Se clasifican en dos grandes categorías: (i) los que se producen intencionalmente, como los pesticidas organoclorados y los éteres de difenilo polibromados (PBDEs); y los que se producen de manera accidental como subproductos, como los furanos, las dioxinas, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés) (Ren *y col.*, 2018; Gaur *y col.*, 2018).

Debido a su hidrofobicidad, estos contaminantes presentan alta afinidad por materiales orgánicos. Los POPs más hidrofóbicos se acumulan en el suelo o entran a la cadena alimenticia, acumulándose en los tejidos adiposos de distintos organismos (Jones y de Voogt, 1999). Su persistencia en estos tejidos hace que los POPs se muevan dentro de la cadena alimenticia, causando el fenómeno conocido como *biomagnificación* (Jones y de Voogt, 1999; Vasseur y Cossu-Leguille, 1999; Koenig, 2012). Algunos POPs presentan niveles altos de movilidad y se transportan a los mantos acuíferos, o se volatilizan y dispersan en la atmósfera; como consecuencia, estas sustancias se han encontrado en ambientes donde nunca han sido utilizados, como en los océanos (Jones y de Voogt, 1999; Farrington y Takada, 2014).

Además de los efectos negativos sobre las funciones del suelo, la presencia de POPs en el medio ambiente ha sido ligada con efectos adversos sobre la salud reproductiva, neurológica, endocrina e inmunológica en organismos de la vida salvaje y en humanos (EPA, 2009). Estos contaminantes generan una preocupación particular para la comunidad científica y los organismos regulatorios, por lo que en el año 2001 se firmó el Convenio de Estocolmo, un tratado mundial que tiene como fin de regular la producción y el uso de POPs para proteger la salud y el medio ambiente.

2.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los PAHs son un grupo de cientos de compuestos químicamente relacionados con diversas estructuras, están formados únicamente con átomos de carbono e hidrógeno que se enlazan formando dos o más anillos bencénicos con conformaciones lineales, de cluster o angulares (Figura 2.2) (Abdel-Shafy y Mansour, 2016).

En general, estos compuestos tienen altos puntos de fusión y ebullición (por eso son sólidos a temperatura ambiente), tienen bajas presiones de vapor y muy baja solubilidad en agua. Estas dos propiedades tienden a presentar valores más pequeños cuando la molécula tiene más anillos bencénicos, y por el contrario, su resistencia a ser oxidados o reducidos incrementa (Masih y col., 2012). Los PAHs son muy solubles en solventes orgánicos, por lo que son altamente lipofílicos y bioacumulables (Akyüz y Çabuk, 2010).

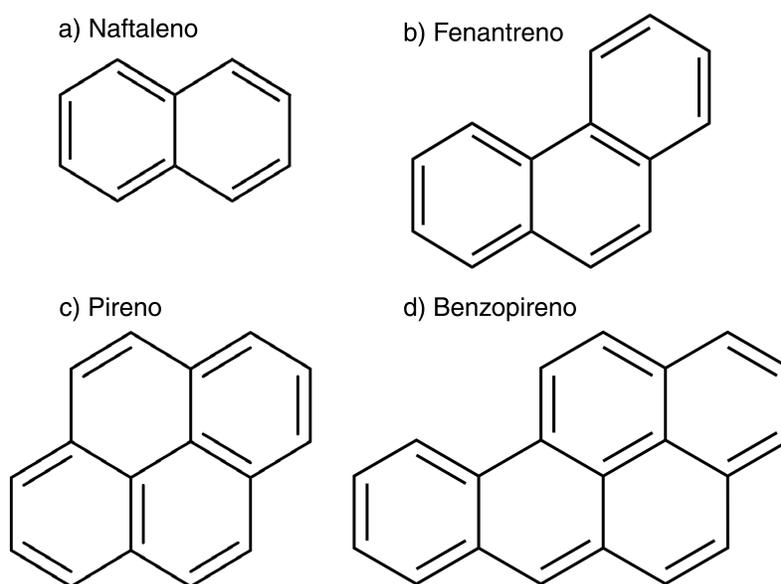


Figura 2.2: Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Fuente: elaboración propia)

Los PAHs presentes en el medio ambiente provienen de distintas fuentes (Figura 2.3), y se encuentran repartidos alrededor de todo el mundo. A pesar de que este grupo de compuestos está formado por cientos de moléculas, solamente 16 se han identificado como peligrosos y están listados como contaminantes de eliminación prioritaria por la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (USEPA por sus siglas en inglés) (USEPA, 1984).

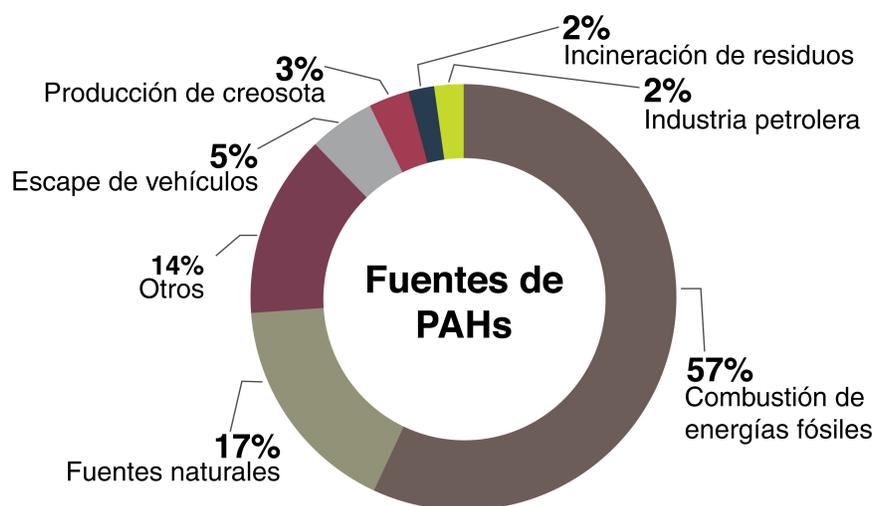


Figura 2.3: Fuentes de emisión de PAHs a nivel mundial (Fuente: elaboración propia con información obtenida de *Kuppusamy y col. (2017a)*)

Se ha demostrado que estos 16 contaminantes tienen efectos carcinogénicos y mutagénicos, además de que interfieren con la función de las membranas celulares; así como con los sistemas enzimáticos asociados a las mismas, por lo que se consideran contaminantes con una alta toxicidad para la salud humana (*Abdel-Shafy y Mansour, 2016*).

Existen organismos con capacidades metabólicas tales que les permiten aprovechar a los PAHs como fuente de energía, logrando transformarlos o acumularlos, disminuyendo así el riesgo que presentan al medio ambiente (*Šmídová y col., 2016*). En este sentido, las comunidades microbianas propias de los suelos se consideran el principal y más importante mecanismo en la disipación de hidrocarburos (*Semple y col., 2003*). Se han encontrado un gran número de organismos nativos de suelos con capacidades para degradar PAHs, y entre los más importantes se pueden mencionar a bacterias de los géneros *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, y *Pseudomonas* spp (*Leahy y Colwell, 1990*).

Además del tipo y cantidad de organismos degradadores, la disipación de PAHs en suelos está controlada por varios factores abióticos: la temperatura, la humedad, el pH, y características

fisicoquímicas del suelo, como la textura y el contenido de materia orgánica (Vázquez-Cuevas, 2018). En general, la humedad, la temperatura, y el pH afectan la actividad metabólica de las comunidades microbianas degradadoras; mientras que las propiedades fisicoquímicas del suelo se relacionan con los procesos físicos de adsorción/desorción entre los contaminantes y los componentes del suelo. Así, el conjunto de factores abióticos limitan la disipación de los contaminantes, al interferir con las actividades metabólicas de los organismos que los degradan o modificando su accesibilidad. La consecuencia de estas limitaciones es el aumento de su persistencia en el medio ambiente, y el riesgo que éstos representan (Odabasi y col., 2016; Ortega-Calvo y col., 2020).

2.2. Manejo de suelos contaminados

La presencia de contaminantes en suelos representa un problema no sólo para el medio ambiente, si no para la salud y la seguridad alimentaria de la humanidad. Generalmente, cuando un área se ve afectada por una emergencia ambiental, dependerá de la legislación de cada país establecer qué sucede con los sitios contaminados y las acciones a tomar, respecto a ellos (Rodríguez-Eugenio y col., 2018). La eliminación de contaminantes en suelos se logra a través del uso de tecnologías de remediación, mismas que deben seleccionarse para cada sitio de manera individual, ya que su selección depende de la combinación: contaminante, las propiedades del lugar, el uso de suelo, los recursos económicos, y la legislación vigente (Swartjes, 2011).

Las tecnologías de remediación se dividen entre las que se aplican directamente en los sitios contaminados (*in situ*) o fuera de ellos (*ex situ*); de entre las tecnologías disponibles se encuentran las que se basan en principios físicos, químicos o biológicos (Volke-Sepúlveda y Velasco, 2002). En los últimos 30 años se han desarrollado tecnologías que agrupan estos principios, conocidas como *tecnologías emergentes*, dentro de las cuales se encuentran: la remediación electrocinética, la fitorremediación asistida, la biorremediación mediada por enzimas, entre otras (Kuppusamy y col., 2017b).

Los altos costos de las tecnologías químicas y físicas, así como la novedad y todavía poco escalamiento de las tecnologías emergentes, convierte a las tecnologías biológicas en una opción sumamente atractiva para eliminar POPs de suelos (Chaudhry y col., 2005). Además, las tecnologías biológicas representan la opción más amigable con el medio ambiente, ya que

los organismos o microorganismos que se utilizan tiene capacidades metabólicas para oxidar completamente los contaminantes, es decir, mineralizarlos. A pesar de sus ventajas, las tecnologías biológicas están limitadas a que los organismos o microorganismos accedan a los contaminantes para metabolizarlos, es decir, dependen de su biodisponibilidad y bioaccesibilidad (Oleimani, 2012).

2.3. Limitaciones que disminuyen el éxito de la biorremediación

Para favorecer el éxito de las tecnologías biológicas en los sitios contaminados es necesario entender las limitaciones que impone naturalmente su historial de contaminación; así como las características naturales intrínsecas del lugar, las interacciones que el suelo forma con los contaminantes, y el tiempo que han estado en contacto.

Por otra parte, es importante tener en cuenta que las tecnologías biológicas de remediación se ven limitadas, no porque los contaminantes sean poco biodegradables, sino porque son contaminantes persistentes (Ortega-Calvo y *col.*, 2020). Como se mencionó anteriormente, se conoce una gran variedad de microorganismos con las capacidades metabólicas para degradar hidrocarburos, siempre y cuando éstos se encuentren biodisponibles. En este sentido, la biodisponibilidad de los contaminantes disminuye debido a sus características químicas, y a las características fisicoquímicas y ambientales del sitio contaminado. Así, la biodisponibilidad se ve limitada por la persistencia de los contaminantes, fenómeno que ocasiona una disminución en las tasas de desorción de los contaminantes. A continuación se analizan algunos de los principales factores que inciden sobre la persistencia de los hidrocarburos en suelos.

2.3.1. Características de un suelo

El suelo es probablemente el ecosistema más complejo del planeta. Lo comprenden distintos componentes orgánicos e inorgánicos distribuidos de manera heterogénea y jerárquica entre fases sólidas, líquidas y gaseosas (Young y Crawford, 2004; He y Zheng, 2010).

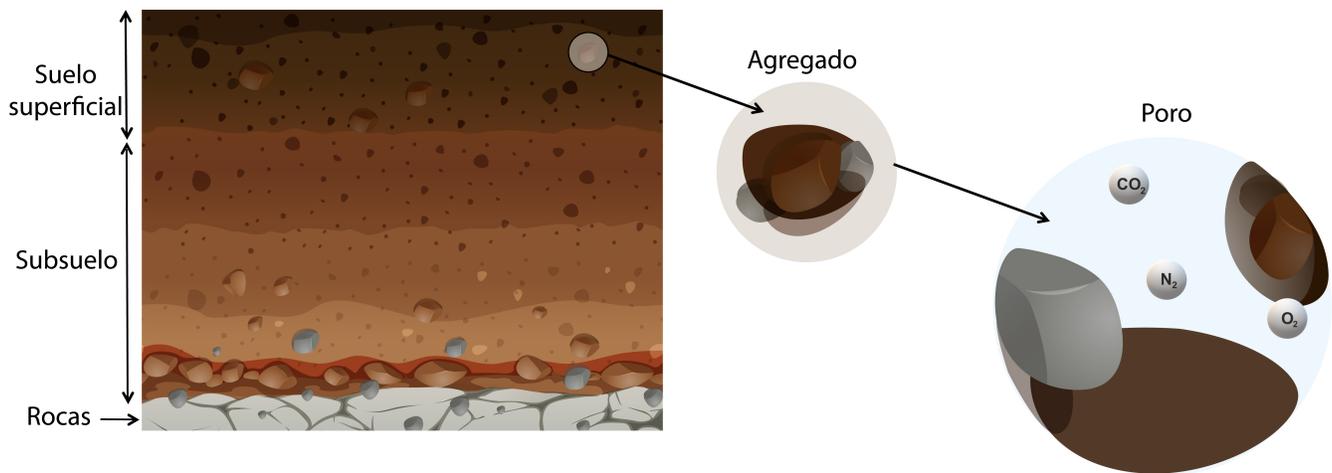


Figura 2.4: Ilustración de los perfiles de un suelo, un agregado y un poro (Fuente: elaboración propia)

La distribución de estos componentes, así como sus propiedades, varían con respecto a la profundidad del suelo (Figura 2.4). De manera muy general, el suelo se divide en suelo superficial, subsuelo y rocas. El suelo superficial está compuesto por materiales orgánicos y minerales muy diversos, además, es la porción más reactiva del suelo y ahí se lleva a cabo toda la actividad biológica debido a su cercanía con la superficie. El subsuelo y la roca son las porciones del suelo donde se almacenan mayormente materiales minerales intemperizados (USDA, 1999). El suelo está formado por agregados, que se diferencian entre sí dependiendo de su tamaño. Los microagregados pequeños van de los 20 a los 50 μm , mientras que el tamaño de los microagregados más grandes varía entre los 50 y los 250 μm . Además, hay partículas con tamaños menores a 20 μm que se organizan en estructuras que involucran una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos (Asano y Wagai, 2014).

La mezcla heterogénea de materiales y tamaños que conforman al suelo, constituyen los poros del suelo, donde además nacen las interfases biogeoquímicas. Estas interfases, donde se conjuntan la actividad química y biológica del suelo superficial, se consideran el centro reactivo del suelo. Los sucesos ocurriendo en las interfases biogeoquímicas juegan un papel central en procesos de filtración, transformación y acumulación de materia y energía que se llevan a cabo en el medio ambiente (Totsche y *col.*, 2018; Novák y Hlaváčiková, 2019).

Minerales

Los principales componentes minerales de suelos son los carbonatos y los aluminosilicatos. Los carbonatos del suelo tienen un rol como mediadores químicos, estabilizadores de la materia orgánica y los agregados, y amortiguadores de pH (Virto *y col.*, 2018). Las arenas son aluminosilicatos que forman el esqueleto general del suelo; debido a su gran tamaño, tienen un área específica baja por lo que no exhiben propiedades coloidales y tampoco intervienen con las reacciones químicas que se llevan a cabo en el suelo; sin embargo, tienen la capacidad de participar en distintos procesos de adsorción (Tan, 2010). Las arcillas son los aluminosilicatos con menor tamaño, su composición química; así como la naturaleza de sus átomos superficiales (principalmente oxígeno e hidrógeno), la carga que éstos le otorgan, y su tipo de cationes intercambiables, confieren a los suelos propiedades superficiales y eléctricas íntimamente relacionadas con procesos de adsorción, intercambio, y reacción (Schoonheydt y Johnston, 2013).

De entre los materiales inorgánicos que conforman al suelo, las arcillas tienen el menor tamaño y la mayor reactividad, debido principalmente a su estructura laminar. Los átomos que forman las láminas están fuertemente unidos entre sí, mientras que la unión entre láminas es más débil; como consecuencia, cada lámina se comporta como una unidad estructural independiente. Las unidades estructurales más comúnmente presentes en suelos superficiales (Figura 2.5) son el tetraedro de sílice, y el complejo octaédrico MX_{6m-6b} compuesto por una unidad metálica (M^{m+}) y seis aniones (X^{b-}) (Berkowitz *y col.*, 2008b).

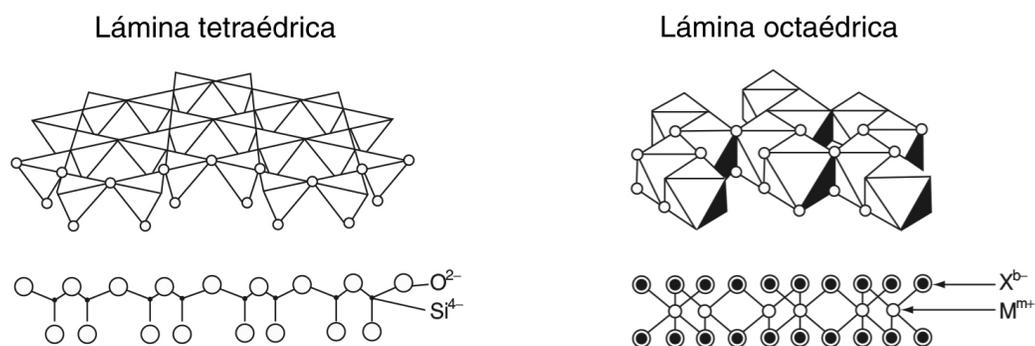


Figura 2.5: Estructuras típicas de arcillas en suelos superficiales (Fuente: (Sposito, 1984))

En función de sus propiedades estructurales, las arcillas interactúan de manera diferente con materiales orgánicos (e.g. polisacáridos, proteínas, lípidos, sustancias húmicas) e inorgánicos (e.g. cationes, agua) presentes en el ambiente que las rodea (Boyd *y col.*, 2001; Totsche *y col.*, 2018). Otro efecto de la naturaleza laminar de algunas arcillas es su expansividad, exceso de

carga superficial, gran área superficial, y capacidad de intercambio catiónico (e.g. esmectitas). El conjunto de estas características hace que las arcillas expansivas, como las esmectitas, desempeñen un rol fundamental en el destino ambiental de contaminantes orgánicos, ya que afectan su retención, transporte y persistencia en el medio ambiente (Berkowitz *y col.*, 2008b).

Materia orgánica

La materia orgánica del suelo (SOM, por sus siglas en inglés) es una mezcla de productos resultado de la descomposición microbiana de residuos vegetales y animales, así como de sus subproductos. Su diversidad en composición y la variabilidad de su origen hacen que presente distintos tipos de reactividad que dependen de su contenido total de carbono, contenido y tipo de grupos funcionales, su grado de condensación y su grado de degradación (Luthy *y col.*, 1997; Berkowitz *y col.*, 2008a). El mayor contenido de materia orgánica en el suelo se encuentra principalmente en el suelo superficial, y pocas veces se transporta hacia el subsuelo.

La SOM está compuesta principalmente de sustancias húmicas (~60 %); sin embargo, otros de sus componentes son la biomasa microbiana del suelo, la materia orgánica disuelta (DOM, por sus siglas en inglés), y las sustancias no húmicas (proteínas, aminoácidos, carbohidratos, lípidos) (Sanderman *y Amundson*, 2014). Las sustancias húmicas (HS, por sus siglas en inglés) se distinguen de las no húmicas en el sentido de que son únicas del suelo, y en que son biopolímeros de alto peso molecular. Una de las maneras para clasificarlas es por medio de sus características de solubilidad (Aiken *y col.*, 1985). Las fracciones que se obtienen comúnmente se dividen entre las que son solubles en cualquier valor de pH (ácidos fúlvicos), las que son insolubles en valores de pH ácidos (ácidos húmicos), y las insolubles en cualquier pH (humina). Estas tres moléculas son importantes para las características estructurales del suelo por su asociación con las arcillas, además de que transfieren micronutrientes a las plantas y los microorganismos que viven en el suelo (Senesi *y col.*, 1991).

La humificación es el mecanismo mediante el cual las HS aumentan su grado de polimerización por asociación con varios componentes, como aminoácidos, ligninas, pectinas, carbohidratos, entre otros; este proceso depende de las condiciones geográficas, climáticas, físicas y biológicas, mismas que determinarán la estructura química de estas sustancias (Pena-Mendez *y col.*, 2005). Debido a su heterogeneidad, las estructuras de las HS son poco conocidas; sin embargo, varios modelos se han propuesto como base para conocer mejor sus características (Figura 2.6).

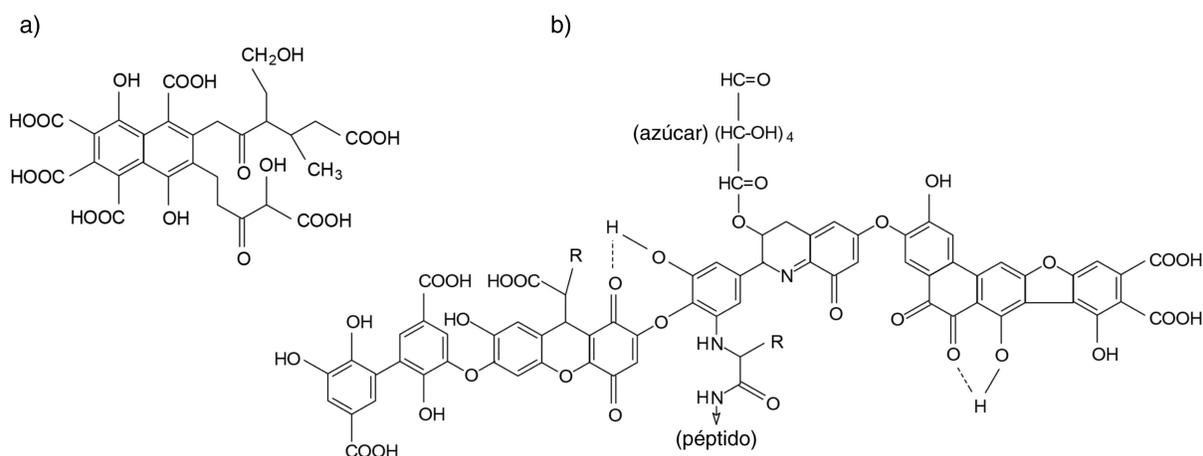


Figura 2.6: Estructuras moleculares modelo propuestas para a) ácidos fúlvicos y b) ácidos húmicos (Fuentes: Buffle *y col.* (1997) y Stevenson (1982))

Los elementos que invariablemente conforman a las SH son C (50-60 %), O (30-35 %), H, N, y S; sin embargo, dependiendo de su origen, su contenido de grupos funcionales y sus pesos moleculares puede variar, lo que les confiere diferentes características químicas (Pena-Mendez *y col.*, 2005; Tan, 2003). Los ácidos fúlvicos (FA) se caracterizan por su alto contenido en grupos de naturaleza ácida (-COOH, -OH, C=O), misma que depende del grado de polimerización y peso molecular. Por su parte, los ácidos húmicos (HA) son sustancias con características menos ácidas, y su contenido de oxígenos ocurre principalmente como componente estructural de su núcleo. Las características químicas de los HA y FA contribuyen fuertemente con la CIC del suelo, y dicha contribución aumenta con respecto al grado de humificación del suelo (Aiken *y col.*, 1985; Hoyle, 2013).

Los FA y HA forman asociaciones estables pero dinámicas por medio de puentes de hidrógeno, lo que les otorga la capacidad de formar estructuras micelares. Schaumann (2006) consideran a la SOM como una fase tridimensional con características poliméricas, compuesta por micro y macromoléculas que le confieren una carga dependiendo del pH del ambiente. Bajo condiciones neutras a ligeramente alcalinas, las moléculas se encuentran expandidas como resultado de la repulsión de cargas de sus grupos ácidos; mientras que en pH ácido, la disminución de cargas propicia agregación molecular de las HS. Estas características de agregación dependientes del pH hacen que las HS presenten propiedades hidrofóbicas, mismas que gobiernan sus interacciones con sustancias orgánicas, como los PAHs (Berkowitz *y col.*, 2008a).

Los mecanismos causantes de la adsorción de contaminantes orgánicos con la SOM, que controlan su retención y persistencia, se han identificado principalmente como: atracción de Van der Waals, enlaces hidrofóbicos, interacciones de hidrógeno, transferencia de carga, fuerzas intermoleculares, o intercambio de ligandos (Pignatello, 2012).

2.3.2. Interacciones suelo-contaminantes

Los efectos que los contaminantes tienen en el medio ambiente dependen de las propiedades del suelo, ya que éstas controlan su movilidad, disponibilidad y tiempo de residencia (FAO y ITPS, 2015a). En general, los POPs interactúan tanto con la fracción mineral como con la fracción orgánica del suelo, pero es esta última quien gobierna las interacciones (Huang y col., 2003). Los contaminantes se transportan y unen con los constituyentes del suelo hasta el punto de quedar irreversiblemente atrapados (Ehlers y Loibner, 2006).

Los procesos de adsorción controlan la movilidad de los contaminantes orgánicos. Una de las maneras más comunes de medir la afinidad de suelos para adsorber POPs es utilizando el coeficiente de partición (K), que expresa la cantidad adsorbida de un contaminante en un medio con respecto a la concentración en otro medio (Smernik y Kookana, 2015). La magnitud de adsorción será diferente de acuerdo con la composición química de la SOM y también dependerá de: su contenido en C, sus proporciones en compuestos aromáticos y alifáticos, y su conformación física (Ahangar y col., 2008). Las arcillas tienen capacidad directa e indirecta de adsorber POPs ya sea por su capacidades intercambiar sus cationes, sus capacidades de hinchamiento, o porque se encuentran unidas a la SOM en lo que se conoce como el complejo organo-mineral (McAllister y Semple, 2010).

2.3.3. Intemperización

Aunado a la naturaleza de las interacciones conferidas por las propiedades de los suelos, el tiempo de contacto entre los contaminantes y los suelos es uno de los factores más importantes que determinará del éxito de las tecnologías de remediación.

Cuando un sitio contaminado no se limpia a tiempo, éste se somete a distintos procesos durante los cuales, muchos factores ambientales modifican las interacciones suelo-contaminantes. Entre estos factores están cambios de pH (por presencia de precipitaciones o moléculas secretadas por plantas, como exudados de raíz), temperatura (variaciones naturales de los sitios) y contenido de humedad (temporadas de lluvias o secas) (Yu y col., 2018). La incidencia de

estos factores a través del tiempo modificarán el transporte de los contaminantes, favorecerán su movimiento hasta sitios dentro del suelo donde quedarán inaccesibles, incluso para los microorganismos más pequeños, y propiciarán la formación de interacciones irreversibles entre los contaminantes y el suelo (Alexander, 2000). La última consecuencia de estos mecanismos es la modificación del destino ambiental de los contaminantes en suelos por intemperización.

2.4. Destino ambiental de los contaminantes

La persistencia de los contaminantes orgánicos en el medio ambiente depende tanto de sus características, como las de la matriz en la que se encuentre, las condiciones ambientales a las que esté sometido, agravándose con el paso del tiempo. Los POPs presentes en suelos están sometidos a distintos procesos que conducen a sus transformaciones químicas (fotólisis, oxidación, hidrólisis), volatilización, lixiviación, biodegradación, adsorción al suelo, difusión dentro del suelo (Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020).

El conjunto de interacciones y procesos descritos anteriormente engloban el concepto *destino ambiental*, término que hace referencia a qué sucede con una molécula una vez que ha sido liberada al medio ambiente, y depende de tres factores principales (Covaci, 2014):

1. La afinidad del contaminante por un medio específico,
2. El tiempo que el contaminante permanece dentro del medio y los tipos de transporte a los que estará sujeto, y
3. La tasa de transformación del contaminante en otras sustancias.

La evaluación del destino ambiental no es obligatoria para el tratamiento de sitios contaminados en México; sin embargo, resulta una herramienta poderosa que permite tener una mejor gestión y manejo de los sitios. En general, las herramientas utilizadas para evaluar el destino ambiental de los contaminantes proporcionan información para hacer predicciones a largo plazo sobre la persistencia y el riesgo que los contaminantes representan en el medio ambiente (Suciu y col., 2013).

2.4.1. Evaluación de persistencia

La contaminación de suelos con hidrocarburos no es un problema nuevo; sin embargo, hasta la fecha, no hay claridad en cómo solucionarlo. Una de las razones principales para esta falta de

claridad es que los parámetros diagnóstico establecidos actualmente en los marcos regulatorios (i.e. concentraciones totales) son poco representativos de la realidad de contaminación en los sitios, lo que lleva a sobrestimar en las concentraciones que realmente representan riesgos a la salud y al medio ambiente (Alexander, 2000). Como ya se describió en secciones anteriores, un hidrocarburo interactuará de diferente manera con cada uno de los componentes de un suelo. Las implicaciones de estas interacciones están relacionadas con una disminución en la biodegradabilidad de las moléculas por impedimentos de accesibilidad; sin embargo, resulta necesario conocer y cuantificar la totalidad o mayoría de los hidrocarburos en suelos. Además, la cantidad del contaminante que puede extraerse dependerá no sólo de cómo interactúe, sino de la técnica que se utilice para extraerlo. De acuerdo con lo anterior, es necesario cambiar el paradigma del uso de concentraciones totales, como medida diagnóstica, por un enfoque más realista.

Tomando en cuenta todas estas implicaciones, Ortega-Calvo y col. (2015) proponen profundizar en la determinación de contaminantes orgánicos en suelos por medio de la identificación de 'concentraciones parciales' como parámetros diagnósticos. La propuesta se resume en la Figura 2.7.

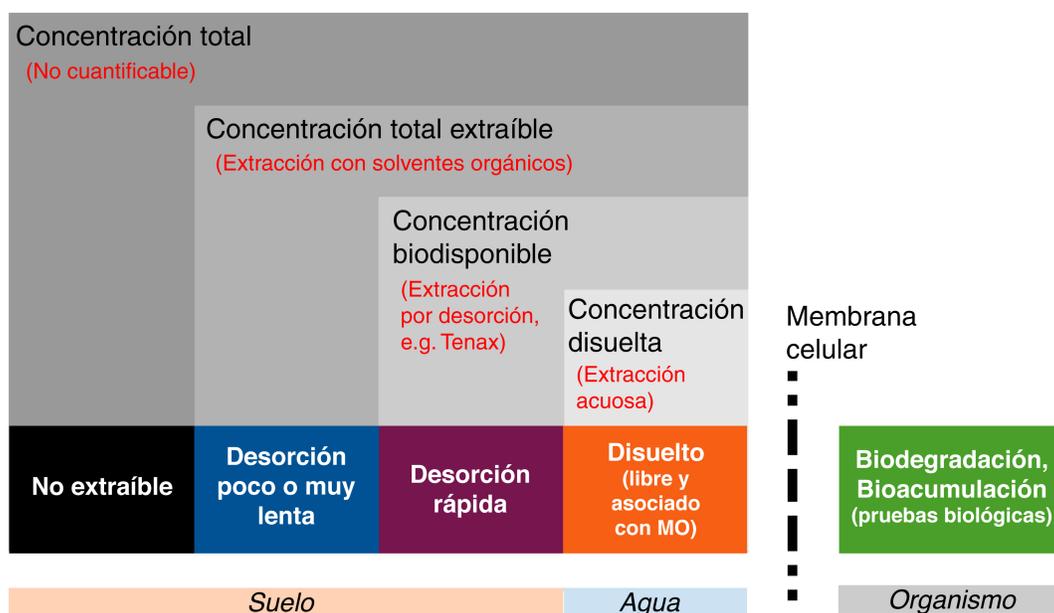


Figura 2.7: Conceptualización de la distribución de contaminantes orgánicos dependiendo de su estado y relación con los componentes del suelo; así como sugerencias de técnicas de extracción (Fuente: traducida al español de Ortega-Calvo y col. (2015))

Una conceptualización basada en el estado de asociación de los contaminantes con las partículas de suelo permite tener una visión más realista de la realidad de contaminación de los sitios. De acuerdo con la Figura 2.7, una partícula de suelo contaminado rodeada de agua, y en presencia de un organismo, contendrá cinco diferentes fracciones de hidrocarburos, y cada una puede determinarse utilizando diferentes técnicas. De esta forma, las fracciones se agrupan como: las que forman interacciones irreversibles con el sólido y son no extraíbles, las que pueden desorberse lenta o rápidamente, las que se encuentran disueltas en el agua de poro, y las que pueden traspasar la membrana celular donde serán metabolizadas.

La importancia de un enfoque de este tipo es que introduce conceptos clave que se pasan inadvertidos cuando se utilizan extracciones de concentraciones totales. Estos conceptos son la *biodisponibilidad* (dependiente de la concentración disuelta de un contaminante), la *bioaccesibilidad* (dependiente de la fracción que se desorbe de manera rápida de las partículas de suelo), y los *residuos no extraíbles*. Estos conceptos todavía no han sido integrados a los marcos regulatorios ambientales a nivel mundial; sin embargo, existen distintas técnicas que permiten evaluarlas por medio de métodos químicos.

En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de algunas de las técnicas más utilizadas para determinar los hidrocarburos contenidos en suelos. Estas técnicas se diferencian entre sí, de acuerdo con la cantidad de contaminantes que se extraen con cada una, y su uso individual depende de la información que desee obtenerse.

Las concentraciones determinadas con el uso de técnicas menos agresivas (i.e. muestreadores pasivos y extracciones en fase líquida) han permitido la obtención de buenas correlaciones con las concentraciones biodisponibles y directamente biodisponibles, ya que con ellas se obtienen concentraciones presentes en fase acuosa. Por otra parte, las concentraciones determinadas utilizando las tecnologías más agresivas (i.e. extracciones exhaustivas y no exhaustivas con solventes orgánicos) brindan información sobre las concentraciones totales de los contaminantes, sobrestimando la biodisponibilidad de los mismos.

Tabla 2.1: Métodos de extracción comúnmente utilizados para determinar contaminantes orgánicos en suelos y las ventajas y desventajas relacionadas con la información que se obtiene al utilizarlas

Tipo	Método	Ventajas	Desventajas
Muestreadores pasivos de fase sólida	<ul style="list-style-type: none"> - Microextracciones en fase sólida con polimetilsiloxano (SPME) - Extracciones con polioximetileno (POM-SPE) - Membranas embebidas con acetato de celulosa (TECAM) - Gradientes difusivos en películas (DGT) - Dispositivos de membranas permeables 	Proporcionan información útil sobre concentraciones biodisponibles	Se enfocan en concentraciones solubles libres y no asociadas con materia orgánica
Extracciones en fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> - Extracción acuosa subcrítica (SWE) - Técnica de agua sobrecalentada (SWAT) - Extracción acuosa supercrítica (SFE) - Extracción secuencial acuosa supercrítica (SSFE) 	Permite obtener información sobre concentraciones liberadas a largo plazo, además de que se obtienen buenas correlaciones con las concentraciones biodisponibles	Potencial degradación de los contaminantes por uso de altas temperaturas, bajas correlaciones entre lo sorbido y lo que puede ser biológicamente asimilado, uso limitado a suelos recientemente contaminados
Técnicas de extracción no exhaustivas	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de solventes suaves (butanol, n-propanol, acetato de etilo) - Combinaciones de solventes y surfactantes de CaCl₂ (Triton X-100) - Tenax - Ciclodextrinas 	Se han obtenido buenas correlaciones con las fracciones extraíbles y lo consumido en lombrices, además de lo obtenido en ensayos de ecotoxicidad, buenas aproximaciones a concentraciones biodegradables y mineralización	Resultado no consistentes en suelos de distintas características, alta variabilidad, poca correlación y sobrestimación de concentraciones Tenax a concentraciones biodisponibles, malas predicciones para organismos diferentes a lombrices
Técnicas de extracción exhaustivas	<ul style="list-style-type: none"> - Extracción por Soxhlet - Extracción asistida por microondas 	Determinación de concentraciones totales	Altos costos de operación, sobrestimación de concentraciones biodisponibles

Fuente: Modificada de (Cipullo y col., 2018)

Es primordial que el uso de estas técnicas de extracción se relacione con la distribución de contaminantes orgánicos en suelos y con las interacciones que forman (Figura 2.7); ya que esto permitiría tener un panorama más amplio acerca de las necesidades de cualquier sitio contaminado y, como éste debe ser evaluado y tratado. Un enfoque similar se utiliza para caracterizar iones metálicos en suelos, procedimientos en los que se utilizan extracciones secuenciales con diferentes solventes (González-Flores *y col.*, 2010; Okoro *y col.*, 2012). La especiación ofrece información detallada acerca de las distintas especies y las características químicas de un mismo ion metálico, de acuerdo con su solubilidad, que impactan en su interacción con el suelo y en su biodisponibilidad (Reeder *y col.*, 2006; Chon *y col.*, 2017).

De esta forma, el principio de extracción por modificación de la solubilidad, podría aplicarse a especies orgánicas en suelos, utilizando extracciones secuenciales, lo que permitiría ampliar la información obtenida con las tecnologías de extracción utilizadas de manera individual. De manera similar a como ocurre para metales, la especiación de moléculas orgánicas proporcionaría información sobre su potencial toxicidad y comportamiento en el medio ambiente. Por otra parte, conocer cómo los contaminantes orgánicos se distribuyen en el suelo y cómo interactúan con sus distintos componentes, brindaría un panorama donde habría claridad sobre su biodisponibilidad.

Hasta la fecha, en muchos países se utilizan a las concentraciones totales como marco de referencia para tomar decisiones sobre sitios contaminados; sin embargo, la investigación ambiental y la integración de distintas áreas de la ciencia, han permitido generar conocimientos sobre la biodisponibilidad de compuestos orgánicos; su utilización como un parámetro alternativo para tomar mejores decisiones, hace de la biodisponibilidad un parámetro extremadamente útil que poco a poco está siendo integrado a los marcos legislativos alrededor del mundo (Wang *y col.*, 2015; Ortega-Calvo *y col.*, 2015; Harmsen *y col.*, 2019; Hughes *y col.*, 2020).

2.4.2. Biodisponibilidad, bioaccesibilidad y riesgo ambiental

El término biodisponibilidad se utiliza en una gran variedad de contextos, desde medicina hasta ciencias ambientales; es típicamente utilizado en análisis de riesgo donde se considera solamente como absorción biológica, debido a que fue desarrollado bajo principios toxicológicos (Ortega-Calvo *y col.* (2015). Aunque Semple *y col.* (2004) no fueron los primeros en introducir el concepto, si hicieron una distinción importante sobre los procesos involucrados en la biodisponibilidad y su distinción de la *bioaccesibilidad* (Figura 2.8).

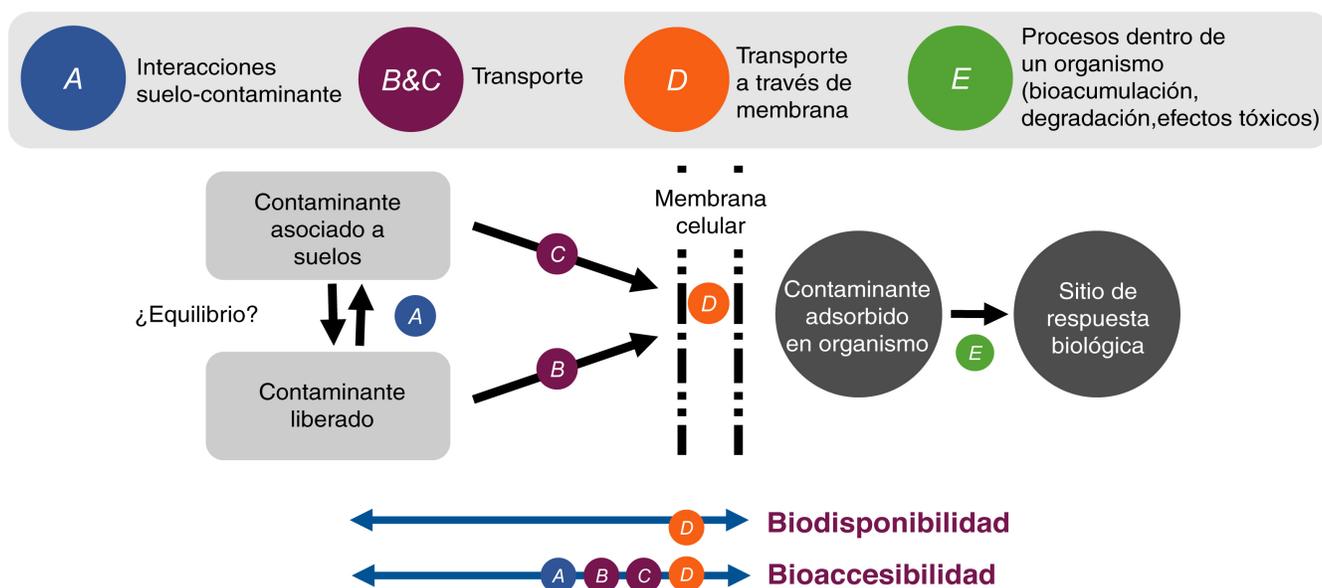


Figura 2.8: Procesos involucrados en la biodisponibilidad y bioaccesibilidad de POPs (Fuente: Modificada de Ortega-Calvo y col. (2015) utilizando los conceptos propuestos por Semple y col. (2004))

De acuerdo con la Figura 2.8, para que un contaminante se considere como biodisponible es necesario que ocurra una serie de procesos. En primer lugar, el contaminante debe de ser liberado del sedimento o suelo hacia el agua de poro, para que entonces pueda transportarse o ser transportado hacia las cercanías de un organismo donde, al penetrar la membrana del mismo, tendrá acción sobre algún receptor biológico. Mientras que la concentración de un contaminante que naturalmente se encuentra libre para penetrar la membrana celular, se considera biodisponible (Figura 2.8, procesos C y D); sólo la que puede ser liberada de un sedimento, se considera como bioaccesible (Figura 2.8, procesos A, B, C, y D).

Entonces, la bioaccesibilidad se propone como un conjunto procesos que desencadenan en la biodisponibilidad, y ambos conceptos, forman parte del destino ambiental de los contaminantes. El destino ambiental de los contaminantes depende de las interacciones que mantienen a los contaminantes unidos a las partículas de suelo, y puede modificarse como consecuencia de muchos factores. Algunos de estos factores, ambientales y antropogénicos, se describen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Ejemplos de factores que modifican el destino ambiental de contaminantes en suelos

Factor	Posibles causas	Posibles efectos sobre el destino ambiental, bioaccesibilidad, y biodisponibilidad
Perturbaciones físicas	Cambio de uso de suelo, fenómenos naturales geológicos	Modificaciones en las propiedades físicas del suelo que aumentan la biodisponibilidad
Cambios de pH o fuerza iónica	Crecimiento de plantas, desecho de residuos	Modificación de las interacciones de los contaminantes con el suelo, cambio en la forma química de los contaminantes (e.g. especiación de metales)
Intemperización	Negligencia de atención ante emergencias ambientales	Modificación del destino ambiental por favorecimiento de las interacciones entre el suelo y los contaminantes, lo que ocasiona una disminución de la bioaccesibilidad
Humedad	Cambios naturales o antropogénicos en el ciclo hídrico de un suelo	Modificación del transporte de contaminantes del suelo hacia los organismos, aumento de la bioaccesibilidad
Temperatura	Cambios naturales o antropogénicos	Modificación de las condiciones de reacción, lo que favorece la transformación de contaminantes por vías biológicas o volatilización

Fuente: Modificada de (NRC, 2003)

Estas modificaciones tienen efectos sobre los procesos descritos en la Figura 2.8, y las consecuencias de estas modificaciones se observan en el destino ambiental de los contaminantes.

Otros factores que afectan el destino ambiental de los contaminantes es la aplicación de tratamientos de remediación. Por ejemplo, la biorremediación de sitios contaminados con hidrocarburos busca minimizar la toxicidad de estos contaminantes; sin embargo, se ha reportado que los hidrocarburos pueden ser parcialmente degradados y transformados a subproductos con mayor polaridad y toxicidad, como las cetonas aromáticas; o a subproductos con mayor peso molecular y persistencia, como el coroneno o pentaceno (Tabak *y col.*, 2003; Chibwe *y col.*, 2017). Otro ejemplo de un tratamiento de remediación que modifica el destino ambiental de contaminantes en suelos es la fitorremediación, que utiliza plantas para remover contaminantes de suelos ya sea por almacenamiento en sus tejidos (metales) o por degradación en sus raíces (hidrocarburos) (NRC, 2003). Los mecanismos de remoción que utilizan las plantas promueven la biomagnificación de los contaminantes almacenados en sus tejidos, ya que éstos se transportan hacia arriba en la cadena alimenticia, proceso conocido como biomagnificación.

El uso de la biodisponibilidad y bioaccesibilidad como criterios cuantificables dentro de las legislaciones ambientales es todavía limitado (Titaley *y col.*, 2020). Identificar el impacto ambiental y antropogénico sobre el destino ambiental de los contaminantes es fundamental para entender el riesgo y proponer maneras para evaluarlo y legislarlo. Entender estos procesos, y sus implicaciones, mejoraría las bases científicas para la proposición de tecnologías de remediación más adecuadas. Además de que su uso permitiría incluir al destino ambiental de contaminantes dentro de las evaluaciones de riesgo ambiental. En el corto plazo, la información que se obtiene de manera empírica y genera conocimientos específicos sobre ciertos sitios contaminados debe servir como base para promover el desarrollo de modelos predictivos (NRC, 2003).

3 | Justificación

Los contaminantes orgánicos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, son xenobióticos altamente persistentes en el ambiente. Los PAHs suelen encontrarse mayormente en suelos, donde permanecen por largos periodos de tiempo debido: a sus características químicas, las características del sitio donde se encuentran, y su historia conjunta. Estos contaminantes son lipofílicos, lo que los hace altamente bioacumulables y biomagnificables. Además, se ha comprobado que tienen propiedades mutagénicas y carcinogénicas. Su eliminación del ambiente es imperativa. Las tecnologías de biorremediación se han convertido en una herramienta de gran utilidad para estos propósitos, pero éstas se ven limitadas por la biodisponibilidad de los contaminantes; sin embargo, ésta llega a ser costosa y poco efectiva, por lo que deben existir estrategias que permitan su control y manejo.

Hasta la fecha los marcos legislativos de México, y de una gran cantidad de países en el mundo, utilizan a las concentraciones totales de contaminantes como medida diagnóstica en sitios contaminados con hidrocarburos; lo que supone dos grandes problemas: (i) se sobrestima la concentración que realmente supone un riesgo a la salud y al medio ambiente, y lleva a la proposición de procedimientos innecesarios o inadecuados; y (ii) ofrecen información poco detallada sobre el estado de los contaminantes en el suelo, por lo que se desconoce el riesgo que éstos representan.

De acuerdo con lo anterior, es necesario utilizar de procedimientos que proporcionen información detallada acerca del estado de los contaminantes orgánicos en suelos. Contar con esta información permitiría ofrecer opciones de control y manejo más adecuadas a las condiciones reales de los sitios contaminados; así como hacer inferencias más precisas y acertadas sobre el riesgo que éstos representan.

4 | Hipótesis

La extracción secuencial de los hidrocarburos presentes en un suelo contaminado permitirá, con base en un esquema de especiación, cuantificar los hidrocarburos y definir su interacción con los componentes del suelo, lo que a su vez llevará a determinar el destino ambiental de estos contaminantes.

5 | Objetivos

5.1. General

Utilizar un esquema de especiación, basado en una extracción secuencial con solventes con distintas propiedades químicas, para determinar el destino ambiental de los hidrocarburos; mediante la cuantificación de su interacción con los componentes del suelo.

5.2. Específicos

1. Identificar y caracterizar los componentes del suelo con los que los hidrocarburos pueden formar interacciones.
2. Seleccionar solventes, con distintas propiedades químicas, para proponer un esquema de especiación que permita extraer selectivamente los hidrocarburos que interaccionan con cada componente del suelo.
3. Determinar la interacción de los hidrocarburos con los componentes del suelo, a través de su cuantificación después de la extracción selectiva utilizando el esquema de especiación.
4. Verificar la eficiencia del esquema de especiación propuesto, mediante la aplicación de una corriente eléctrica que modifique las interacciones entre los hidrocarburos y los componentes del suelo.
5. Relacionar las interacciones entre los componentes del suelo y los hidrocarburos, así como sus modificaciones, con el destino ambiental de los contaminantes.

6 | Estrategia experimental

Para cumplir con los objetivos, se diseñó una estrategia experimental en 4 etapas (Figura 6.1). Durante la primera etapa, el suelo sin contaminar se caracterizó de manera cuantitativa y cualitativa. Esta información se utilizó, durante la segunda etapa, con el fin de seleccionar distintos solventes para el esquema de especiación a aplicar en suelo contaminado. Este esquema se utilizó en la tercera etapa para realizar la especiación de los hidrocarburos. La cuarta etapa consistió en modificar las interacciones suelo-hidrocarburos, utilizando un campo eléctrico, y aplicar nuevamente el esquema de especiación para comprobar la eficiencia de la técnica. Al final de la tercera y cuarta etapa se discute sobre las implicaciones del uso del esquema de especiación como una herramienta para evaluar el destino ambiental de los contaminantes en el suelo.

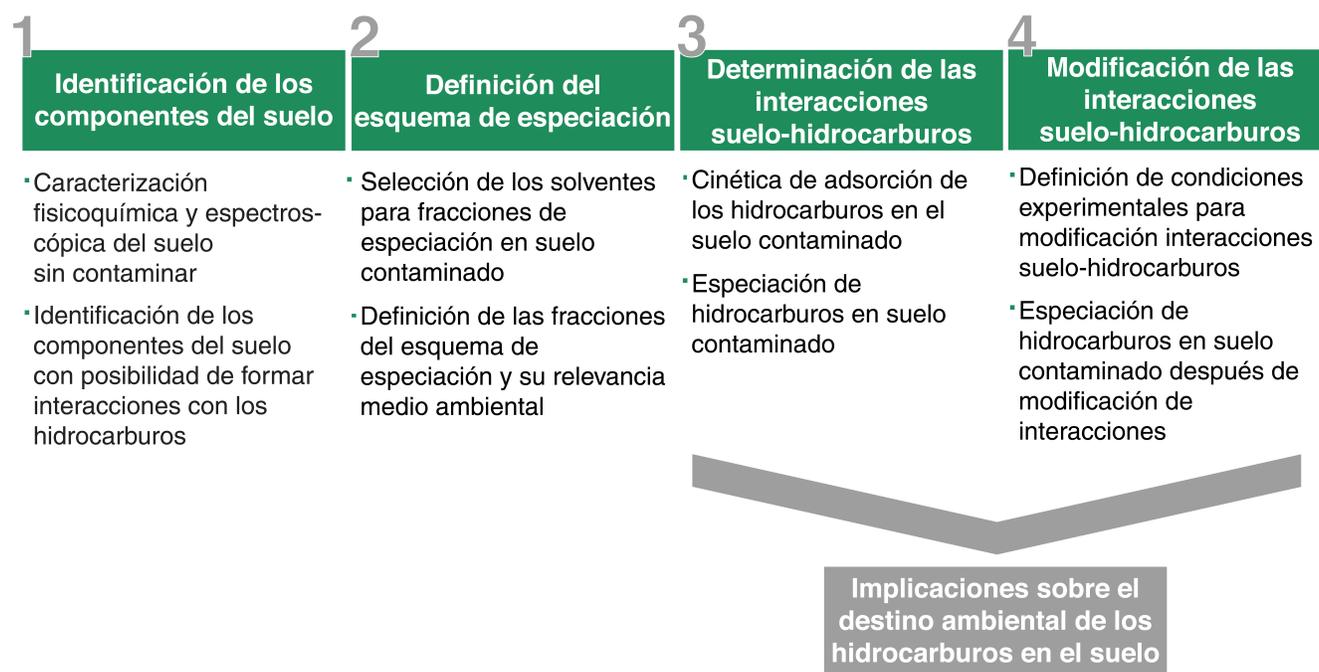


Figura 6.1: Estrategia experimental dividida en 4 etapas experimentales, cada una con actividades generales y particulares

7 | Materiales y Métodos

En este Capítulo se describen los procedimientos experimentales relacionados con:

- *Las características de las muestras de suelo*
- *Los contaminantes y las técnicas de cuantificación*
- *Las condiciones y materiales utilizadas para la imposición del campo eléctrico*

Asimismo, se especifican cuestiones sobre los análisis estadísticos que permiten llegar a conclusiones significativas.

7.1. Suelo

Para este trabajo fue necesario utilizar un suelo sin antecedentes de contaminación por hidrocarburos, ya que este factor genera interferencias sobre la cuantificación durante la experimentación. En una primera aproximación, se construyó un suelo artificial utilizando componentes comerciales (arcillas, arena y materia orgánica). A pesar de que el procedimiento permitió la formación de agregados (los resultados se muestran en el Apéndice A.2), éstos fueron poco estables. La baja estabilidad de los agregados se relaciona con la ausencia de microorganismos productores de exopolisacáridos y lipopolisacáridos que consolidaran su estructura (Six *y col.*, 2004; Totsche *y col.*, 2018). Por esta razón, como una segunda aproximación se optó por utilizar un suelo natural para todos los experimentos.

7.1.1. Muestreo

El suelo utilizado en el presente estudio proviene de la periferia de la Presa El Pedernalillo, ubicada en el ejido La Zacatecana del municipio de Guadalupe, en el estado de Zacatecas. Este sitio se seleccionó porque no cuenta con historial de contaminación antropogénica directa por hidrocarburos.

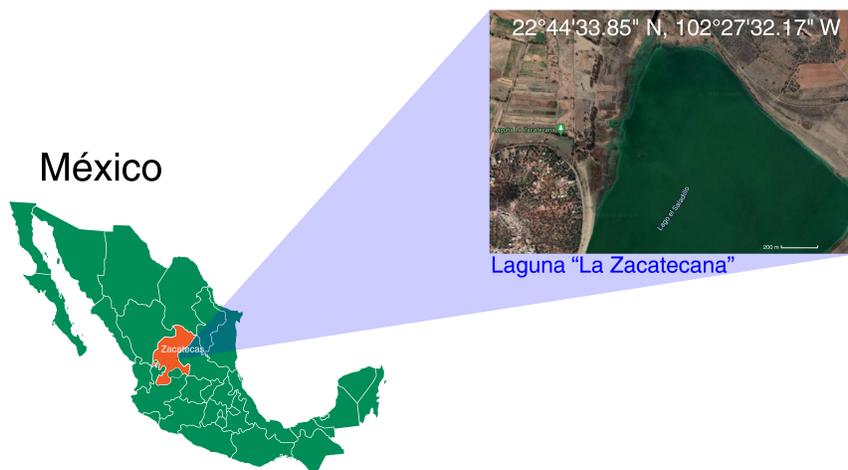


Figura 7.1: Ubicación geográfica del lugar de muestreo (Fuente: elaboración propia)

La muestra simple utilizada en el estudio fue de suelo superficial, y se obtuvo cavando a una profundidad de 20-30 cm hasta recolectar 40 kg. El total de la muestra se tamizó utilizando una malla de 2 mm para descartar piedras y raíces, y se almacenó a temperatura ambiente en barriles de plástico hasta antes de que el suelo fuera utilizado.

7.1.2. Caracterización

El destino ambiental de los contaminantes se ve influenciado por las características químicas (pH, contenido de SOM, contenido y naturaleza de sustancias húmicas, y capacidad de intercambio catiónico) y físicas (capacidad de campo, distribución de tamaños de partículas, textura, contenido de arcillas, y microtopología) del suelo en el cual se encuentren. A continuación se detallan las técnicas utilizadas para realizar la caracterización de las muestras de suelo.

La capacidad de campo del suelo se determinó por medio de un método gravimétrico, midiendo la cantidad de agua retenida en muestras de 60 g de suelo (peso seco); después de tres días en los que se saturaron con agua y se drenaron. El pH del suelo se determinó utilizando un sensor para sólidos (Tris-Compatible Flat pH Sensor, Vernier), en muestras de 30 g de suelo húmedo, a capacidad de campo, dentro de un vaso de precipitados.

La SOM se cuantificó por medio del método de Walkley-Black (Pansu y Gautheyrou, 2006); el carbono orgánico total de las muestras (1 g peso seco) se oxida con dicromato de potasio (1 N) en un medio ácido fuerte (H_2SO_4), y el exceso de dicromato no reducido se valora utilizando sulfato ferroso (0.5 N). Las sustancias húmicas (SH) se extrajeron siguiendo el método propuesto por Schnitzer (Pansu y Gautheyrou, 2006); muestras de 10 g de suelo (peso seco) se ponen en contacto con 100 mL de una solución alcalina 0.1 M ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaOH) bajo un atmósfera de N_2 ; el pH del extracto líquido resultante, se acidificó (2 M HCl) para separar las sustancias húmicas (ácidos húmicos (HA), fracción precipitada) y fúlvicas (ácidos fúlvicos (FA), fracción soluble). Una vez separadas, ambas fracciones se liofilizaron para su posterior cuantificación. La estabilidad del suelo y su grado de polimerización se determinaron utilizando el indicador HA/FA (Kleber y Johnson, 2010; Ukalska-Jaruga *et al.*, 2019).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por medio del método del Versenato (Motsara y Roy, 2008), utilizando muestras de 1 g de suelo (peso seco) que se mantuvieron durante 10 min en 10 mL de una solución de Ca^{+2} (1 N CaCl_2) para saturar los sitios de intercambio. Posteriormente, la muestra se lavó tres veces (10 mL Et-OH 96 %) para eliminar el exceso de iones Ca^{+2} , y se le añadieron 10 mL de una solución 1 N de NaCl para inducir el intercambio de cationes en tres ocasiones sucesivas, reservando el sobrenadante obtenido cada vez. La CIC de la muestra se determinó de manera indirecta, cuantificando el desplazamiento de Ca^{+2} por titulación con una solución 0.02 N de EDTA .

La distribución de tamaños de partícula se determinó en muestras de 55 g de suelo (peso seco) utilizando el método del hidrómetro (Pansu y Gautheyrou, 2006), que se basa en las características de dispersión y sedimentación de las partículas para determinar sus propiedades texturales. Además del contenido total de arcillas, se determinó el tipo de arcilla predominante en las muestras de suelo por medio de difracción de rayos X (DRX); utilizando un difractómetro Bruker a una longitud de onda de 1.54 Å con una variación angular de 5 hasta 71 en 2θ , con tamaño de paso de 0.02 Å y un ánodo de cobre. Los resultados se interpretaron utilizando el software de adquisición Diffrac Plus V4.

El área superficial y la distribución de tamaños de poro en las muestras de suelo se analizaron aplicando el modelo multipunto BET y el método BJH (Rouquerol y col., 1994) a los datos de desorción de las isothermas de N₂ obtenidas en un equipo Micrometrics ASAP 2020.

7.1.3. Esterilización

La actividad biológica de los microorganismos nativos del suelo es un factor que también genera incertidumbre sobre la cuantificación de los contaminantes. Para eliminar esta interferencia, las muestras se sometieron a ciclos sucesivos de esterilización húmeda en autoclave (121 °C, 15 min, 15 psi), colocando 330 g de suelo en matraces Erlenmeyer de 1 L. El suelo se colocó dentro de los matraces formando una cama de suelo de 1-1.5 cm de altura, lo que facilita el paso del calor húmedo en toda la muestra de suelo de manera homogénea.

Para evaluar la eficiencia del proceso de esterilización por ciclos, se utilizó 1 g de sólido, se suspendió en 100 mL de solución isotónica (0.9% NaCl) y se agitó en vortex durante 1 min. Posteriormente, se tomaron 100 μ L de la suspensión y se sembraron cajas con medio agar papa dextrosa (PDA) y agar tripticasa soya (AST) para observar el crecimiento de hongos y bacterias, respectivamente.

La esterilización se consideró exitosa si después de los periodos de incubación (30°C, 7 d para hongos y 48 h para bacterias) hubo ausencia de crecimiento en las cajas de cultivo. Los resultados de las pruebas de esterilización se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Pruebas de esterilidad en muestras de suelo por ciclo de esterilización

Medio de cultivo	Ciclos de esterilización		
	1	2	3
AST	+	-	-
PDA	+	+	-

+ representa crecimiento fúngico o bacteriano

- representa ausencia de crecimiento fúngico o bacteriano

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 7.1, se requirieron dos y tres ciclos de esterilización para eliminar el crecimiento de bacterias y hongos, respectivamente. Por lo que para todos los experimentos posteriores, las muestras de suelo se sometieron a tres ciclos de esterilización húmeda, asegurando así la eliminación de la actividad microbiana propia de los microorganismos del suelo.

Tomando en cuenta que la esterilización húmeda tiene efectos sobre las propiedades del suelo, las muestras se sometieron a un procedimiento de caracterización. El objetivo de estos experimentos fue cuantificar las modificaciones causadas por este procedimiento. De acuerdo con los resultados, la esterilización no modificó significativamente las propiedades de las muestras de suelo natural; los resultados se presentan en el Apéndice A.3.

7.2. Contaminación del suelo

Las muestras de suelo se contaminaron con una mezcla de hidrocarburos (HCM por sus siglas en inglés) que contenía hexadecano (HXD), fenantreno (PHE) y pireno (PYR) en una proporción 100:1:1 (p/p) disueltos en una mezcla de hexano (HXN) y acetona (ACE) (1:1, v/v). Esta mezcla imita la proporción de hidrocarburos aromáticos y alifáticos contenida en el Diesel (Sánchez-Vázquez *y col.*, 2017). El HXD es un hidrocarburo alifático presente en muchas otras mezclas complejas de combustibles; mientras que el PHE y el PYR son dos de los hidrocarburos más frecuentemente detectados en suelos contaminados (Harayama, 1997) y están listados como contaminantes prioritarios por la USEPA. Estos tres hidrocarburos han sido los más comúnmente utilizados en estudios de secuestro y biodisponibilidad de PAHs (Gao *y col.*, 2010; Umeh *y col.*, 2019; Shan *y col.*, 2020; Vázquez-Cuevas *y col.*, 2020).

7.2.1. Metodología

Durante la experimentación se utilizaron dos distintas concentraciones de la HCM: 50,000 mg HCM (kg de suelo)⁻¹ en mezclas de 1 g para la cinética de adsorción; y 25,000 mg HCM (kg de suelo)⁻¹ en muestras de 1 y 300 g de suelo, para los demás procedimientos experimentales. Las concentraciones de las soluciones de contaminación se verificaron para cada experimento por medio de cromatografía de gases (el procedimiento de cuantificación por cromatografía se detalla más adelante).

Antes de ser contaminadas, todas las muestras de suelo fueron secadas al aire y esterilizadas. El procedimiento de contaminación para las muestras de 1 g se realizó en tubos de Teflón, adicionando 1 mL de la HCM. Para las muestras de 300 g se utilizaron charolas de acero inoxidable donde el suelo se colocó esparcido en el fondo de ésta, formando una cama de 1 cm de altura, a la cual se adicionó un volumen de 45 mL de la HCM. Ambos tipos de muestras se colocaron dentro de campanas de extracción, previamente sanitizadas, para permitir la evaporación de los solventes de la HCM (HXN y ACE).

7.2.2. Evaluación de la homogeneidad

Debido a que la metodología de contaminación fue distinta entre las muestras de 1 y 300 g, para realizar comparaciones válidas entre ambas, fue necesario evaluar que los contaminantes se encontraran distribuidos homogéneamente en las muestras de 300 g. Para ello se tomaron cinco muestras de 1 g de diferentes puntos, dentro de la charola de acero inoxidable que contenía el suelo contaminado, se extrajo el total de los contaminantes por medio de extracción asistida por microondas (MAE por sus siglas en inglés), y se cuantificaron por medio de cromatografía de gases (CG) (los procedimientos de cuantificación por cromatografía y extracción por MAE se detallan más adelante).

La homogeneidad de contaminación se determinó por medio del coeficiente de variación de Pearson, y una muestra se consideró homogéneamente contaminada si su valor de dispersión fue menor al 5%. Para las muestras de 1 g (n=3) que se contaminaron individualmente, la variación fue de 3, 4 y 13 % para HXD, PHE y PYR respectivamente; mientras que para los cinco puntos obtenidos de la muestra de 300 g, se encontró una variación de 5, 5, y 3 % para HXD, PHE y PYR, respectivamente. Así, se aseguró que las muestras de 1 y 300 g estaban contaminadas de manera homogénea y, por lo tanto, serían comparables entre sí.

7.3. Cinética de adsorción

Para determinar el tiempo de equilibrio, en las muestras de suelo, se utilizó la cinética de adsorción de la HCM. Muestras de 1 g de suelo secas y estériles se colocaron en tubos de Teflón, se contaminaron con a una concentración de $50,000 \text{ mg HCM (kg de suelo)}^{-1}$ y se mantuvieron dentro de una campana de extracción durante 3 h para permitir que los solventes de contaminación se evaporaran. Posterior a este paso, las muestras se dejaron reposar por 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24 y 40 h a $30 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ en una cámara de temperatura controlada. Pasado cada tiempo, se adicionaron 5 mL de agua destilada a cada tubo, agitando suave y manualmente para posteriormente decantar. La fase líquida (fracción no adsorbida) se recuperó y se llevó a extracción líquido-líquido, mientras que la fase sólida (fracción adsorbida) se sometió a extracción por MAE y cuantificación por CG.

7.4. Extracción y cuantificación de hidrocarburos

7.4.1. Extracción secuencial con solventes

Procedimiento

La extracción secuencial por solventes (SSE) corresponde al procedimiento de especiación, donde se van obteniendo fracciones con cada etapa de extracción. El proceso se esquematiza en la Figura 7.2.

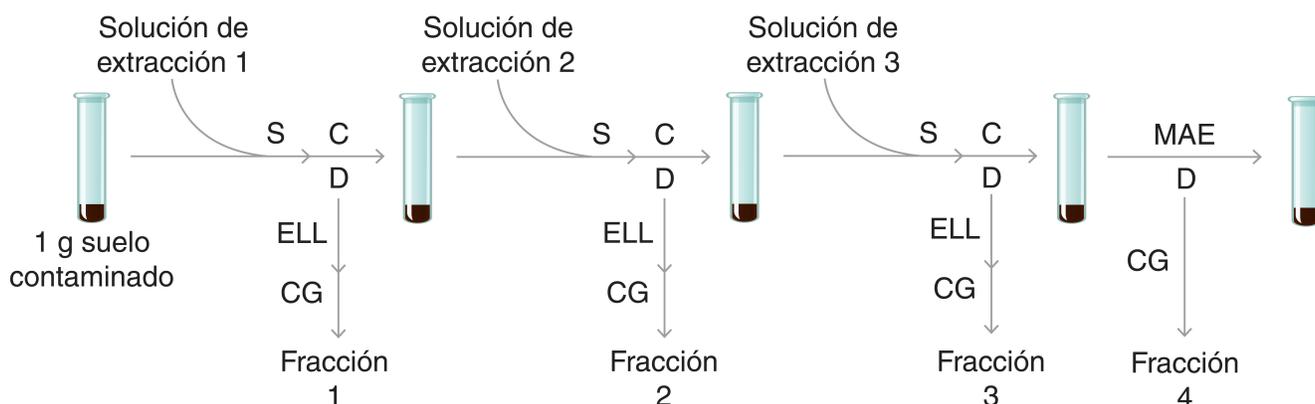


Figura 7.2: Procedimiento de extracción secuencial con solventes (S: sonicación, C: centrifugación, D: decantación, MAE: extracción asistida por microondas, ELL: extracción líquido-líquido, CG: cromatografía de gases)

La SSE es un proceso en el que 1 g de muestra de suelo contaminado y estéril se somete a cuatro etapas de extracción. Las primeras tres etapas, consistieron en un ciclo de ultrasonificación por 15 min a 20 °C (SONICA Ultrasonic Cleaner 2200ETH), seguido por un ciclo de centrifugación durante 15 min, a 3,500 rpm y 20 °C (Eppendorf Centrifuge 5810R), y finalmente una decantación. Al final de cada etapa, el sobrenadante se llevó a extracción líquido-líquido para después cuantificar los hidrocarburos por CG. Para cada una de estas etapas, se utilizó una solución de extracción diferente (la selección de los solventes de extracción se explica detalladamente más adelante). En cada etapa se obtuvo una fracción diferente de hidrocarburos. Cada etapa se repitió tres veces con solución de extracción fresca. En la cuarta etapa, el suelo remanente en los tubos se sometió a extracción asistida por microondas (MAE), para después cuantificar los hidrocarburos por CG.

Error experimental

La manipulación de las muestras de suelo durante el procedimiento de SSE genera incertidumbre sobre la cuantificación de hidrocarburos. Por esta razón es necesario determinar el error experimental relacionado con la pérdida de suelo e hidrocarburos en cada una de las extracciones sucesivas. Para la cuantificación se utilizaron perlas de vidrio (1 g, 0.5 mm), consideradas un material inerte que no adsorbe hidrocarburos de manera irreversible. Las perlas se contaminaron con el mismo método que las muestras de suelo y se sometieron al proceso de SSE. Las pérdidas por error experimental se determinaron comparando la concentración inicial de hidrocarburos con la suma de los hidrocarburos extraídos durante la SSE. Las pérdidas en masa para cada hidrocarburo fueron $8,290 \pm 6,480$, 85 ± 10 y 71 ± 4 mg de HXD, PHE y PYR (kg de suelo)⁻¹ respectivamente. Las pérdidas de hidrocarburos por manipulación durante la SSE están consideradas en los cálculos y la presentación de todos los resultados de especiación.

7.4.2. Extracción líquido-líquido

Este procedimiento de extracción se realizó a muestras líquidas adicionando 10 mL de una mezcla HXN-ACE (1:1 v/v) dentro de embudos de separación. Las muestras se mezclaron manualmente durante 1 min y se dejaron reposar hasta que la fase orgánica y la fase líquida se separaran completamente (aproximadamente 30 min). Posteriormente, la fase líquida se descartó y los hidrocarburos presentes en la fase orgánica se cuantificaron por cromatografía de gases (CG).

7.4.3. Extracción sólido-líquido

Este procedimiento de extracción se realizó a muestras sólidas, previamente secadas en horno (60 °C, 48 h), mediante extracción asistida por microondas (MarsCEM) por 30 min (150 °C, 175 psi, 60 % 1600 W) con HXN-ACE (1:1 v/v) como mezcla de extracción. El extracto líquido se filtró y concentró en un rotavapor (Büchi R-295) previamente a ser cuantificado por CG.

7.4.4. Cuantificación de hidrocarburos

Los hidrocarburos se cuantificaron por cromatografía de gases en un equipo Shimadzu GC-2010 Plus con autoinyector de muestras Shimadzu AOC-20i y detector de ionización de flama (FID). La separación de hidrocarburos se logró utilizando una columna DB-H1T (15 m × 0.25 mm × 0.10 μm) y N_2 como gas acarreador (2 mL min^{-1} , muestras de 2 μL en modo splitless). La temperatura del inyector fue de 300 °C, la temperatura inicial del horno de 100 °C se incrementó hasta 200 °C a una tasa de 20 °C/min. Los hidrocarburos se cuantificaron individualmente utilizando estándares externos (curvas patrón en Apéndice A.1.).

7.5. Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada en este trabajo es una adaptación del dispositivo propuesto por Murillo-Rivera *y col.* (2009). La celda consistió en un tubo de acrílico transparente con un radio de 5.5 cm y una longitud de 20 cm dividida en 3 compartimentos: anódico, central y catódico (Figura 7.3). Entre el compartimento central y los compartimentos anódico y catódico se colocaron electrodos circulares fabricados de Ti y recubiertos con RuO_2 utilizando el método de Pechini (Freitas *y col.*, 2007).

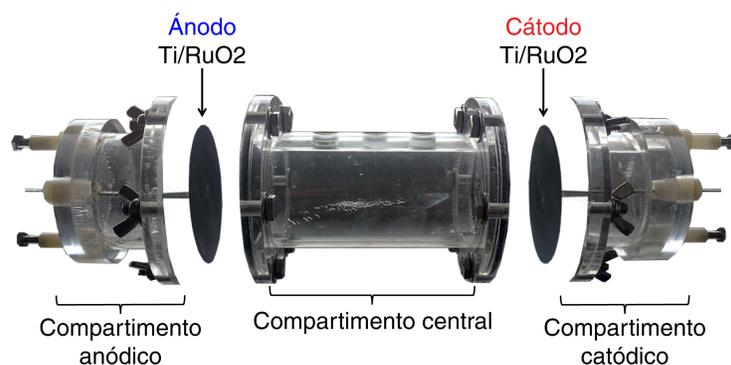


Figura 7.3: Celda electroquímica (Modificada de Murillo-Rivera *y col.* (2009)).
Especificaciones sobre el dispositivo se indican en la figura

Los electrodos producidos utilizando esta metodología, se caracterizan por favorecer las reacciones de oxidación y reducción de moléculas de agua y presentan alta resistencia a la corrosión (Trasatti, 2000). Para corroborar la especificidad catalítica de los electrodos se realizó una voltamperometría cíclica en un sistema de tres electrodos (Figura 7.4) sumergidos en una solución 0.1 M NaSO_4 .

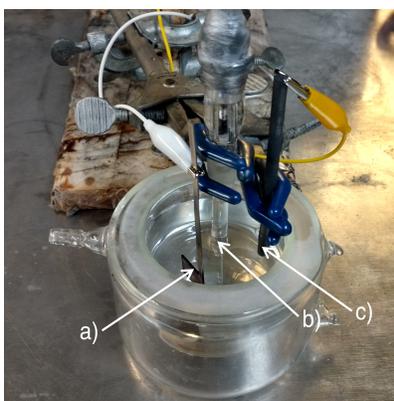


Figura 7.4: Sistema de tres electrodos a) electrodo de trabajo (Ti/RuO_2) b) contra-electrodo (barra de grafito) c) electrodo de referencia (SSE)

Como electrodo de trabajo se utilizó Ti recubierto con RuO_2 que presentaba un área expuesta de 1 cm^2 , como contra electrodo se utilizó una barra de grafito puro y como referencia se utilizó un electrodo saturado de sulfatos (SSE). La voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 7.5.

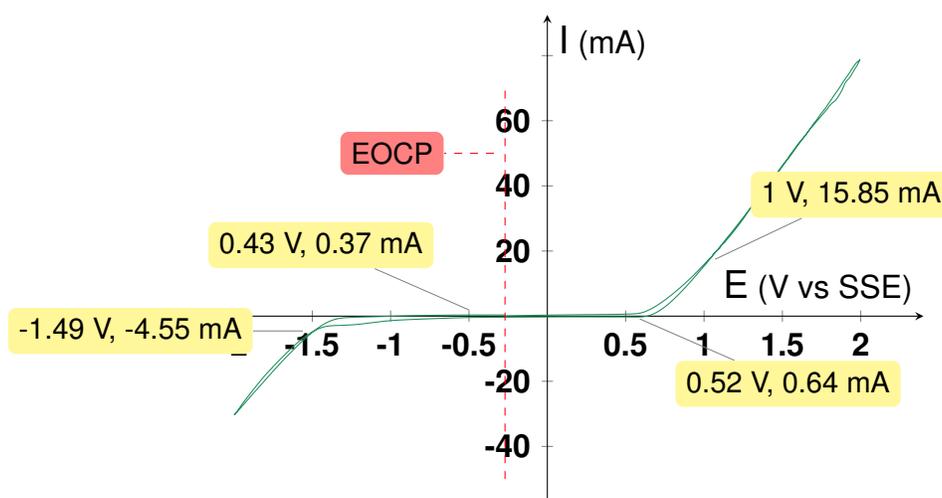


Figura 7.5: Voltamperograma cíclico (10 mV s^{-1}) obtenido en con un electrodo de Ti/RuO_2 (1 cm^2) en una solución 1 M NaSO_4 . Algunas coordenadas importantes se indican en la figura

Se llevó a cabo un barrido desde el potencial a corriente nula (OCP) hasta un potencial positivo de 2 V, en sentido inverso hasta -2 V a una velocidad de 10 mV s^{-1} , utilizando un potenciostato-galvanostato BioLogic VMP3, con el software de adquisición EC-Lab V11.12. La Figura 7.5 muestra la detección de incrementos importantes de corriente hacia potenciales positivos y negativos. Ambos incrementos se relacionan con reacciones electroquímicas que corresponden a la oxidación de agua (en potenciales positivos) y reducción de agua (en potenciales negativos), respectivamente (Bard y Faulkner, 2001). Estos resultados corroboran la especificidad catalítica de los electrodos.

7.6. Experimentos con campo eléctrico

7.6.1. Sistema experimental

Con el fin de evitar que la humedad del suelo empacado dentro de las celdas electroquímicas superara su capacidad de campo, se verificó que los compartimentos anódicos y catódicos de cada dispositivo fueran herméticos. Para esto, previo a cada experimento, los compartimentos se llenaron con agua destilada para descartar posibles fugas. Un vez corroborada la hermeticidad y previamente a cada experimento, el compartimento central de las celdas se empacó con 300 g de suelo estéril homogéneamente contaminado, y se añadió agua destilada estéril para humectar las muestras a capacidad de campo. Los compartimentos anódico y catódico se llenaron con electrolito ($0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) y se mantuvieron en circulación (80 mL h^{-1}) dentro de los compartimentos utilizando una bomba peristáltica. En la Figura 7.6 se muestra la configuración de la celda experimental para la imposición del campo eléctrico al suelo.

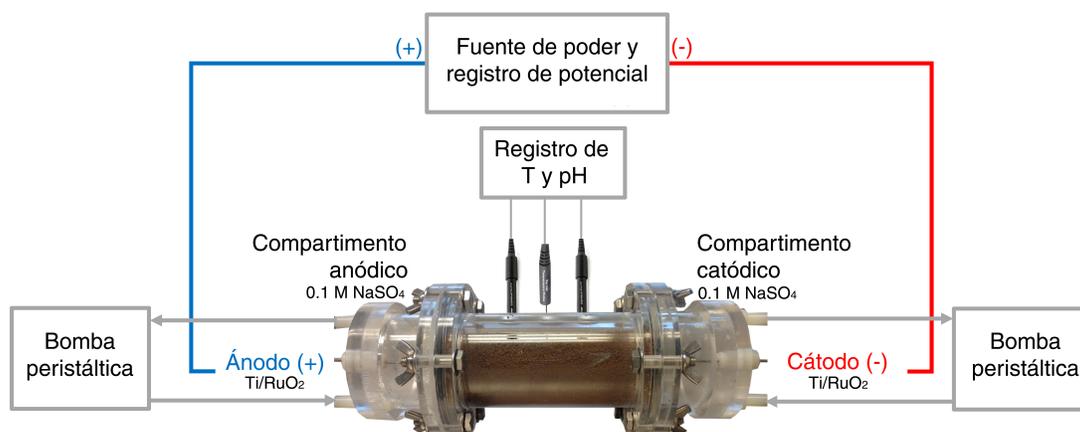


Figura 7.6: Sistema experimental utilizado para la imposición del campo eléctrico al suelo. Los diferentes componentes del sistema se indican en la figura

7.6.2. Experimentos de polarización

Las condiciones experimentales para la imposición del campo eléctrico se establecieron por medio de experimentos de polarización. Estos experimentos permitieron identificar bajo qué condiciones el suelo presenta un comportamiento Óhmico, es decir, el intervalo en donde el campo eléctrico generado es directamente proporcional a la densidad de corriente.

Para identificar esta zona, se aplicó una ventana de densidad de corriente (Extech 382200) desde los 0 a los 2.5 mA cm^2 a una tasa de $0.04 \text{ mA cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Durante todo el experimento se registraron el potencial de celda (Graphtec midiLogger GL00A) y la temperatura (Vernier Stainless Steel Temperature Probe).

7.6.3. Imposición de campo eléctrico

Delimitar la zona de comportamiento Óhmico es importante para tener control sobre las condiciones experimentales y certeza sobre los posibles procesos que ocurren en el suelo. Lo anterior resulta fundamental para el presente estudio, ya que el destino ambiental de los contaminantes depende en mayor parte de las interacciones que se llevan a cabo entre los contaminantes y los componentes del suelo.

Los experimentos con campo eléctrico tuvieron una duración de 72 h y, de acuerdo con lo previamente mencionado, la densidad de corriente seleccionada pertenece a la zona de comportamiento Óhmico. Para corroborarlo, se monitoreó: el potencial de celda (Graphtec midiLogger GL00A), la temperatura (Vernier Stainless Steel Temperature Probe) y el pH (Vernier Tris-Compatible Flat pH Sensor), durante las 72 h de duración del experimento (resultados presentados más adelante).

7.7. Diseño experimental y análisis estadístico

Todos los resultados se presentan como valores promedio con sus correspondientes desviaciones estándar. Los experimentos con muestras de 1 g son independientes y se realizaron por triplicado. Los experimentos con muestras de 300 g se realizaron simultáneamente por triplicado en celdas electroquímicas independientes. La distribución normal y la igualdad de varianza de los datos se evaluaron utilizando las pruebas de D'Angostino y de Levene, respectivamente. Cambios en la concentración de hidrocarburos en las muestras antes y después de

la imposición del campo eléctrico, se evaluaron utilizando la prueba t de Student. Los análisis estadísticos se llevaron a cabo en el programa PASW Statistics 18 (2009) con un intervalo de confianza del 95 %.

8 | Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión.

Como los resultados correspondientes a la primera etapa, se describen las características fisicoquímicas y microtopológicas de las muestras, mismas que se utilizaron para identificar los componentes del suelo. Las características de cada componente son detalladas con el objetivo de identificar sitios potenciales de interacción con contaminantes.

Los resultados correspondientes a la segunda etapa corresponden a la propuesta del esquema de especiación, por medio de un procedimiento secuencial de extracción con solventes, basado en las características de las muestras de suelo. Este esquema se utiliza para determinar directamente el reparto de hidrocarburos en las muestras de suelo e indirectamente su destino ambiental.

Con el fin de modificar el destino ambiental, en la tercera etapa se definen las condiciones experimentales de imposición de campo eléctrico bajo las cuáles fuera posible modificar el reparto de los hidrocarburos en el suelo.

Finalmente, en la cuarta etapa se evalúa el efecto del campo eléctrico sobre el destino ambiental de los hidrocarburos en suelo utilizando el procedimiento de especiación.

8.1. Características fisicoquímicas de los componentes del suelo

Las muestras de suelo se sometieron a una caracterización fisicoquímica, y los resultados se presentan en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1: Características fisicoquímicas de las muestras de suelo

pH	CC (% p/p)	SOM (% p/p)	HA/FA	CIC (mmol kg ⁻¹)	Arcilla (% p/p)	Arena (% p/p)	Limo (% p/p)
6.6 ± 0.03	46.24 ± 2.3	4.93 ± 0.041	4.5	15.8 ± 0.643	21.8	53	25.2

De acuerdo con el triángulo textural de la USDA, la textura del suelo corresponde a una muestra franco arcillo arenosa. Los suelos con esta textura se han reportado con altas capacidades para modificar el destino ambiental de contaminantes orgánicos como PAHs, debido a su alto contenido de SOM y arcillas (Umeh *y col.*, 2018b). Los suelos franco arcillo arenosos se caracterizan tener un alto contenido de arcillas (por arriba del 20% en masa). Para el caso de la muestra analizada en este estudio, el contenido en peso de arcillas es mayor al 20%. Entre los componentes cristalinos minerales más abundantes en la muestra de suelo se identificaron al cuarzo y la montmorillonita. Para corroborar que la arcilla detectada fuera montmorillonita, se utilizó como referencia un estándar de montmorillonita sódica sin aditivos (Minerales no metálicos, S.A. de C.V.) (los resultados se muestran en el Apéndice A.5). Además de que el patrón de difracción se comparó con referencias en la literatura donde se corroboró que se trataba de la arcilla montmorillonita (Gómez-Torres, 1991; Zhirong *y col.*, 2011; Ourari *y col.*, 2018).

La montmorillonita pertenece al grupo de las esmectitas, ampliamente reportado con fuertes propiedades de intercalación, grandes capacidades de adsorción y alta afinidad por moléculas orgánicas, debido a su nano estructura laminar intrínseca (Shetti *y col.*, 2019). En la Figura 8.1 se presentan una esquematización de una arcilla laminar y sus componentes. Debido a sus características químicas, cuando las arcillas se encuentran en medio líquido, los cationes de la solución se adsorben sobre su superficie. Éstos pueden ser intercambiados con el medio dependiendo de la CIC del suelo, propiedad que también determina su capacidad de hinchamiento (i.e. expansión del espacio interlaminar) y la cantidad de moléculas (e.g. agua o compuestos orgánicos) que podrán adsorberse en su interior (Barré y Velde, 2010; Schoonheydt y Johnston, 2013).

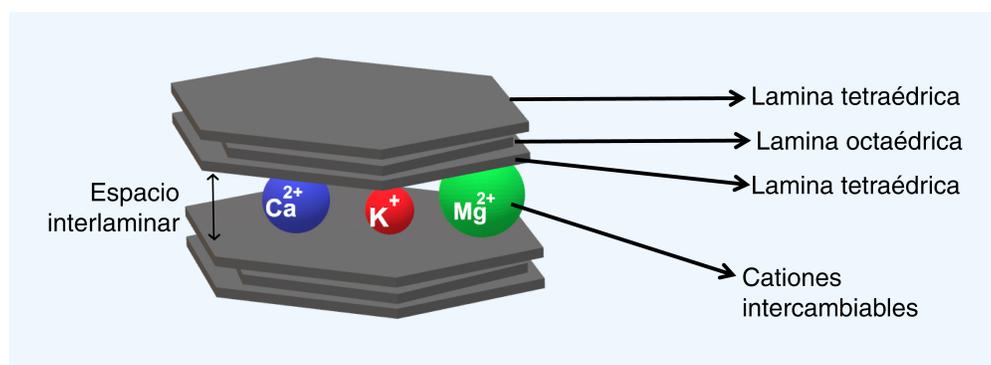


Figura 8.1: Esquemización de la montmorillonita, arcilla más abundante en las muestras de suelo en estudio (Fuente: elaboración propia)

Los espacios interlaminares de las arcillas también modifican la microtopología de los suelos, ya que aumentan su área superficial y porosidad. Estos factores influyen fuertemente en los procesos relacionados con el destino ambiental de contaminante orgánicos. En la Figura 8.2 se presenta la isoterma de fisisorción para la muestra de suelo.

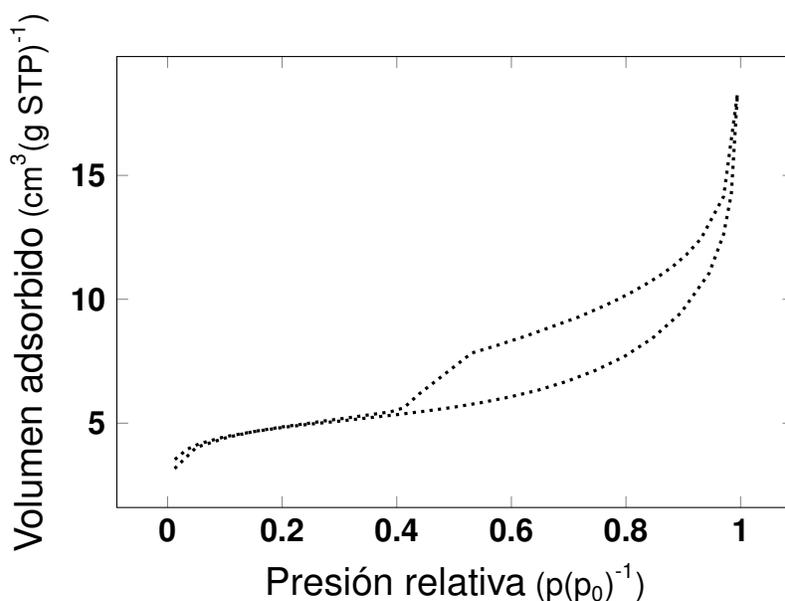


Figura 8.2: Isotherma de fisisorción para la muestra de suelo (STP: condiciones estándar de temperatura y presión)

La isoterma muestra un ciclo de histéresis en presiones relativas ($p(p_0)^{-1}$) mayores a 0.4. Este comportamiento de desorción es clásico para arcillas con mesoporos entre láminas, en suelos con agregados y poros de tamaños y formas no uniformes (Du y col., 2016). La variabilidad

de tamaños de poro (Figura 8.3) se determinó por medio del modelo de BJH (detalles sobre el modelo se presentan en el Apéndice A.4).

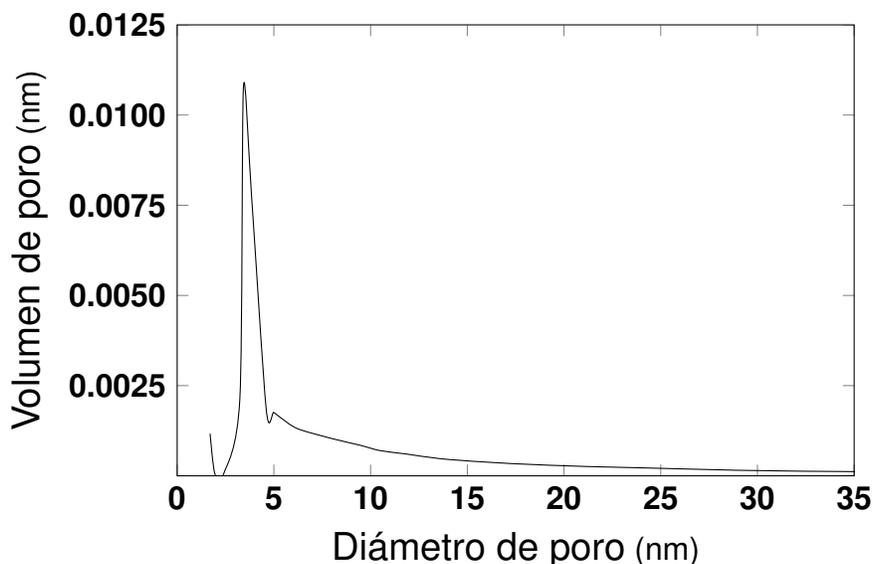


Figura 8.3: Distribución de tamaños de poro en la muestra de suelo

De acuerdo con la Figura 8.3, es posible afirmar que la muestra de suelo contiene poros que en su mayoría tienen un diámetro menor a los 10 nm, dividiéndose entre mesoporos y microporos. Estas estructuras se han relacionado con la modificación del destino ambiental de contaminantes ya que, por su tamaño y características químicas, las moléculas que se encuentran dentro de ellos son inaccesibles para plantas o microorganismos (Pignatello y Xing, 1996). Los microporos y mesoporos además incrementan el área superficial de suelos, que en general varía entre $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hasta $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Pennell, 2018). Para el caso del suelo utilizado en este estudio, el área superficial fue de $17.027 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor que se determinó por medio del modelo BET (detalles sobre el modelo se presentan en el Apéndice A.4).

Otra característica relacionada con el destino ambiental de contaminantes en suelos es la SOM, ya que tiene una gran influencia sobre el secuestro (Ren y col., 2018). Para el caso de las muestras de suelo utilizadas en este estudio, se determinó un contenido de SOM de $4.93\% \pm 0.041$, valor considerado alto para un suelo mineral de acuerdo la NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Para fines de este estudio se consideraron tres tipos de SOM: la materia orgánica disuelta (DOM, por sus siglas en inglés), los ácidos fúlvicos (FA, por sus siglas en inglés), y los ácidos húmicos (HA, por sus siglas en inglés) (Figura 8.4).

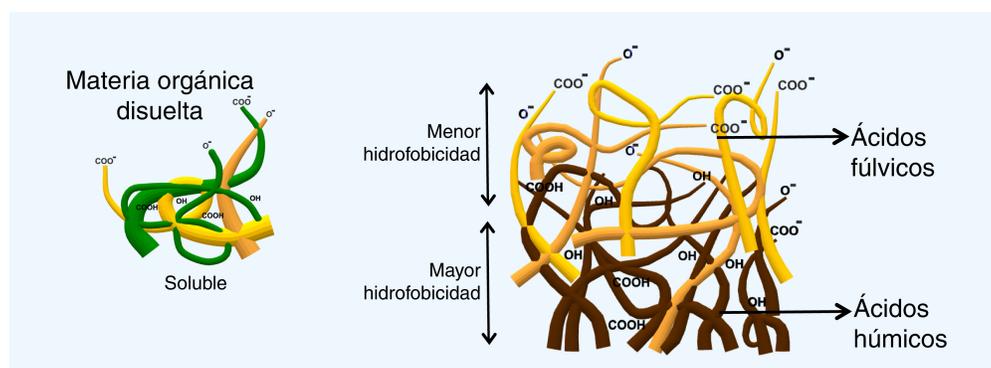


Figura 8.4: Esquemización de los componentes de la materia orgánica del suelo (Fuente: elaboración propia)

La DOM comprende una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos solubles que surgen de la descomposición vegetal, incluidos los metabolitos microbianos (Stevenson, 1994). Este tipo de SOM es el más móvil y activo, su reactividad depende completamente del pH del medio, ya que modifica los grupos funcionales que la DOM expone al medio; impactando su comportamiento de coagulación (Bolan *y col.*, 2011). De manera similar, el FA y HA responden al pH del medio. En valores de pH neutros, estos ácidos están parcialmente solubles y disociados; mientras que sus fracciones insolubles actúan como intercambiadores, liberando iones H_3O^+ al agua de poro (Ahangar *y col.*, 2008; de Melo *y col.*, 2016). La totalidad de la SOM influye en una gran variedad de procesos biogeoquímicos; así como en parámetros ambientales clave como el destino de contaminantes.

Una manera de relacionar la proporción de sustancias húmicas es por medio de índices de humificación, como el índice HA/FA. Estos indicadores proveen información sobre el grado de polimerización, estabilidad, y reactividad del suelo; características que han sido relacionadas con la biodisponibilidad de contaminantes (inorgánicos, en su mayoría) (Liu, 2016). De acuerdo con lo anterior, un suelo con un índice de humificación HA/FA mayor a uno se considera como un suelo altamente estable, es decir, en el que la SOM ha estado sometida a procesos de degradación, disminuyendo su reactividad. Es necesario aclarar que un grado menor de reactividad no necesariamente implica que los procesos de adsorción y desorción dejarán de estar presentes, sino que la reversibilidad de estos procesos será menor. La humificación del suelo y su estabilidad están también relacionadas con la asociación de los componentes orgánicos y minerales del suelo por medio de lo que se conoce como el complejo organo-mineral (Figura 8.5).

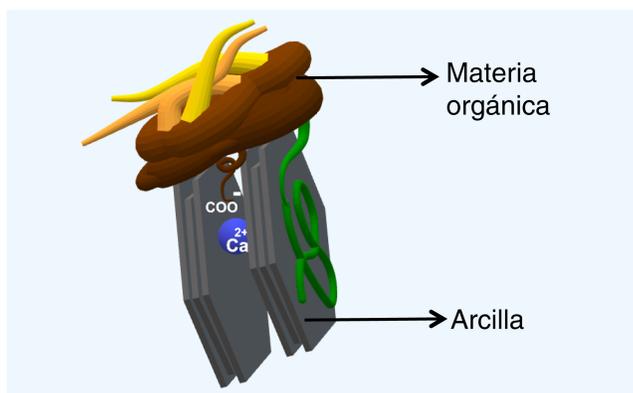


Figura 8.5: Esquematzación del complejo organo-mineral formado por la asociación entre la materia orgánica del suelo y las arcillas (Fuente: elaboración propia)

La alta estabilidad de este complejo está probada, y se sabe que determina las características de agregación y compactación del suelo, así como su capacidad de retención de agua. Además, su naturaleza anfífilica contribuye en gran medida con el secuestro de contaminantes, al propiciar la formación de zonas en donde las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas se promueven de manera independiente (Feng *y col.*, 2006; Jilling *y col.*, 2018).

Las características fisicoquímicas y microtopológicas, descritas previamente, se utilizaron para esquematizar el interior de un poro de suelo y el conjunto de componentes que lo conforman. En la Figura 8.6 a se muestra el interior de un poro del suelo saturado, donde se encuentran varias sustancias disueltas (Figura 8.6 b). El agua de poro es un componente del suelo con alta importancia, ya que es en esta fase continua donde ocurre la mayoría de la actividad química del suelo (Tan, 2010). Además, se ilustran las arcillas expandibles (Figura 8.6 c), y la SOM (Figura 8.6 c). Finalmente, se ilustra la porción más estable del suelo: el complejo organo-mineral (Figura 8.6 d).

Conocer las características del suelo e identificar sus componentes permite tener un mayor entendimiento de los procesos que se llevan a cabo dentro de este ambiente. Los hidrocarburos, siendo contaminantes orgánicos, son altamente hidrofóbicos, haciéndolos altamente afines a regiones específicas del suelo como la SOM o el complejo organo-mineral. Conocer dónde se alojan los hidrocarburos cuando están en el suelo es fundamental para comprender y modificar su destino ambiental.

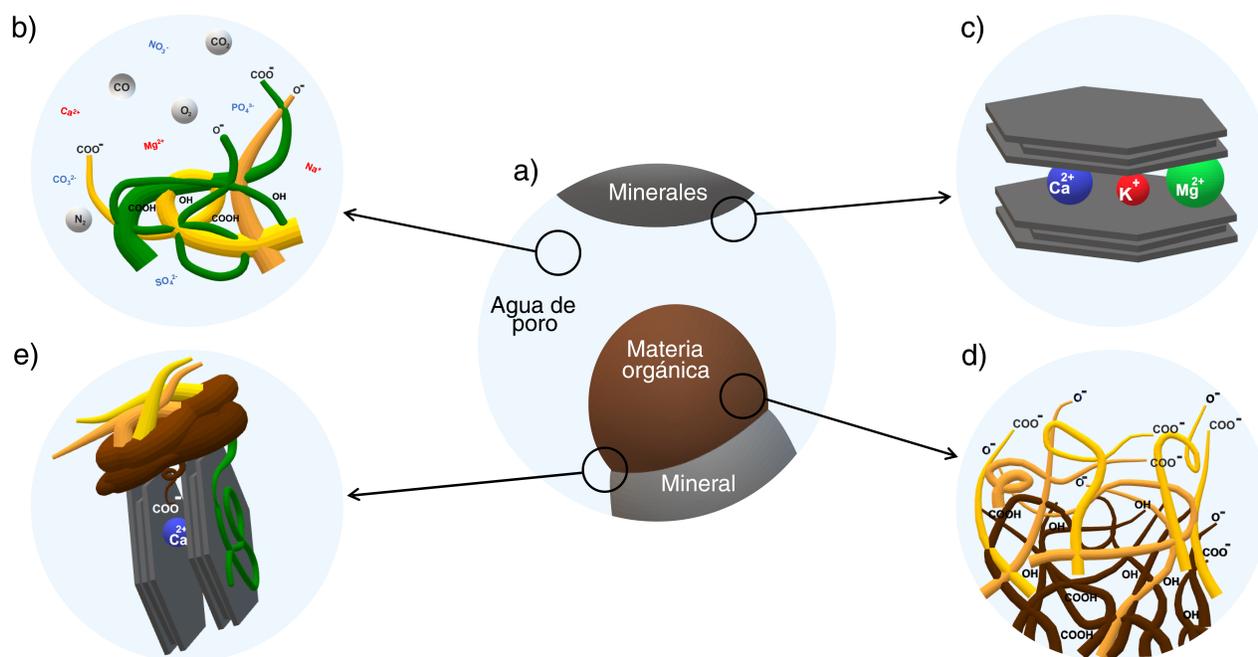


Figura 8.6: Diagrama esquemático del interior de un poro del suelo y sus componentes (a); agua de poro son sustancias disueltas (b); arcillas (c); SOM (d); y complejo organo-mineral (e) (Fuente: elaboración propia)

8.2. Esquema de especiación

De acuerdo con la hipótesis planteada en este trabajo, las características de los contaminantes y los componentes del suelo definen las interacciones formadas entre ellos, y pueden determinarse utilizando un esquema de especiación. El esquema de especiación propuesto en este trabajo permite cuantificar la cantidad de hidrocarburos que interactúan con cada uno de los componentes del suelo. El procedimiento consiste en una extracción secuencial que utiliza distintas soluciones de extracción, propuestas con base en los métodos de especiación utilizados para minerales en suelos (Okoro y col., 2012). El objetivo de utilizar un esquema de este tipo fue modificar de manera individual las interacciones constituidas en cada componente del suelo. El procedimiento metodológico de la extracción secuencial con solventes (SSE, por sus siglas en inglés) se detalla en la Sección 7.4.1, y en la Figura 8.7 se especifican las soluciones de extracción utilizadas para la obtención de cada fracción.

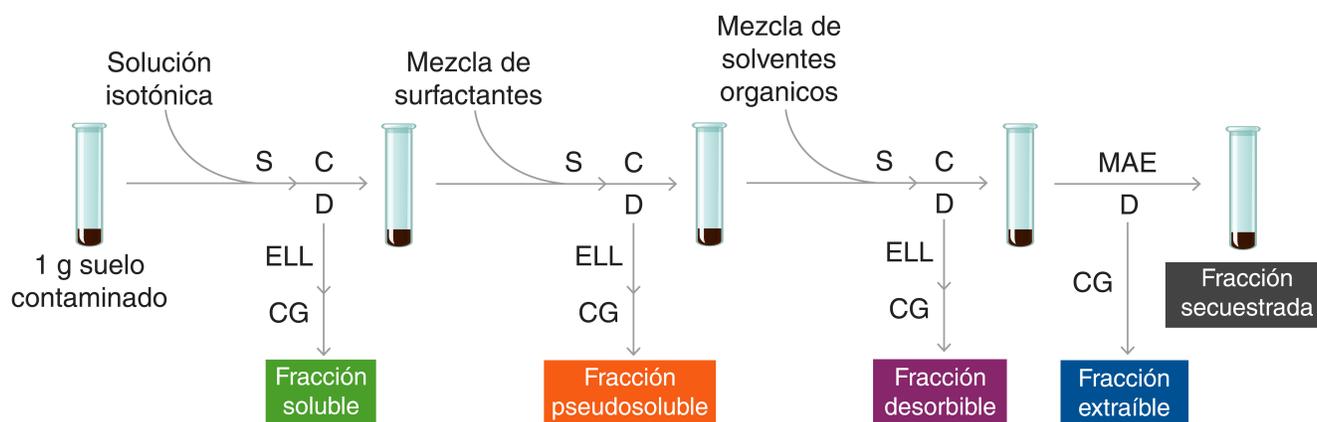


Figura 8.7: Procedimiento de extracción secuencial con solventes definidos y fracciones obtenidas después de cada etapa de extracción (S: sonicación, C: centrifugación, D: decantación, MAE: extracción asistida por microondas, ELL: extracción líquido-líquido, CG: cromatografía de gases)

Los procedimientos secuenciales de extracción son cada vez más utilizados en la evaluación del riesgo de contaminantes orgánicos en suelos (Wang *y col.*, 2015; Wu y Zhu, 2016; Umeh *y col.*, 2018a). En su mayoría, tienen un enfoque biomimético y son diseñados para determinar los contaminantes biodisponibles (Wu y Zhu, 2019); pero también se utilizan para determinar residuos no extraíbles (secuestrados) y su posible remobilización (Harmsen *y col.*, 2019). El alcance de estos estudios se queda corto al limitarse a la extracción de una sola fracción. Por otra parte, la selección de los solventes que se utilizan se limita a la capacidad de disolución de las moléculas; sin embargo, esta debería también tomar en cuenta su accesibilidad al contaminante (Harmsen y Frintrop, 2003).

En el presente trabajo se proponen distintas soluciones de extracción, en un procedimiento de extracción secuencial, mediante el cual se obtienen cinco fracciones de hidrocarburos, una por cada etapa de extracción. Las soluciones de extracción se seleccionaron para interactuar de manera específica con los componentes del suelo ilustrados en la Figura 8.6. Al utilizar soluciones de extracción con constantes dieléctricas diferentes, se modifica el ambiente químico de interacción en cada paso de la extracción secuencial. Cada fracción extraída tiene una relevancia ambiental diferente. Las cinco fracciones, los solventes de extracción asociados a cada una, y su relevancia ambiental se presentan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2: Soluciones de extracción propuestas para determinar cada fracción del esquema de especiación, y su relevancia ambiental

Fracción	Solución de extracción	Relevancia ambiental
Soluble	Solución isotónica (NaCl 0.9 % p/p)	Directamente biodisponible
Pseudosoluble	Mezcla de surfactantes (Tween 80 y Tween 20, 0.05 % 1:1 p/p)	Fácilmente bioaccesible
Desorbible	Mezcla de solventes orgánicos (Metanol y acetona 1:1 v/v, acetona y hexano 1:1 v/v)	Difícilmente biodisponible o bioaccesible
Extraíble	Extracción asistida por microondas	No biodisponible pero cuantificable
Secuestrada	-	No biodisponible y no cuantificable

Asociar una relevancia ambiental a cada fracción brinda información, cualitativa y cuantitativa, que permite relacionar el comportamiento de extracción con los mecanismos de desorción y con las propiedades del suelo (ECETOC, 2013). Así, las fracciones se pueden ordenar conforme a su velocidad de desorción: pseudosoluble < desorbible < extraíble. Las fracciones soluble y secuestrada no dependen de los procesos de desorción, ya sea porque los hidrocarburos se encuentran libres (solubles) o porque las interacciones que forman son irreversibles (secuestrados).

A continuación se profundiza sobre las interacciones y relevancia ambiental de cada fracción. La fracción soluble corresponde a los hidrocarburos que están disueltos en el agua de poro, es decir, que han alcanzado un equilibrio químico con los hidrocarburos que se mantienen interaccionando con los componentes del suelo (Reichenberg y Mayer, 2006). La fracción soluble también corresponde a los hidrocarburos que interaccionan con las superficies minerales por fuerzas de Van der Waals (Lambert, 2018), y a los hidrocarburos que se interaccionan con la DOM por partición, debido a las características anfífilas de este tipo de materia orgánica (Sabbah y col., 2004). Para extraer hidrocarburos en esta fracción regularmente se utilizan soluciones salinas diluidas, con la finalidad de no modificar la fuerza iónica de la solución del suelo (Houba y col., 2000). Conforme lo anterior, la fracción soluble contiene hidrocarburos libres e hidrocarburos que forman interacciones débiles (con DOM o arcillas). Estas caracterís-

ticas hacen de los hidrocarburos solubles una fracción altamente biodisponible. En el contexto de las ciencias ambientales, el término *biodisponibilidad* se refiere a los contaminantes que pueden traspasar la membrana celular en un momento determinado (Semple y col., 2004).

La fracción soluble se mantiene en equilibrio con los hidrocarburos que se desorben rápidamente. En este trabajo, esta fracción se denominó como pseudosoluble. Los hidrocarburos que conforman esta fracción se consideran débilmente adsorbidos, en la porción polar de la SOM, es decir, en los ácidos fúlvicos. La desorción de la fracción pseudosoluble depende de la acción de otra molécula que promueva su transporte o disolución hacia el agua de poro; por ejemplo, surfactantes químicos o biológicos, exudados de raíz, ciclodextrinas, entre otros (Yu y col., 2011). De acuerdo con esto, los hidrocarburos pseudosolubles pueden ser biodisponibles siempre y cuando existan las condiciones para que se favorezca su desorción; mientras tanto, se consideran bioaccesibles. En este sentido, el término *bioaccesibilidad* se refiere a los contaminantes que pueden traspasar la membrana celular, siempre y cuando el organismo pueda acceder a ellos (Semple y col., 2004).

Entonces, la biodisponibilidad es la consecuencia del proceso de bioaccesibilidad, en el que las moléculas se desorben del suelo y se transportan hacia el agua de poro; la principal diferencia entre los dos términos es la inmediatez del acceso que los organismos tienen a las moléculas. Así, la biodisponibilidad describe las potenciales tasas de degradación, y la bioaccesibilidad los posibles puntos finales de remediación (Semple y col., 2007; McAllister y Semple, 2010; Vázquez-Cuevas y Semple, 2017).

A diferencia de los hidrocarburos en las dos fracciones anteriores, los hidrocarburos en la fracción desorbible se consideran adsorbidos débilmente en la SOM no polar, es decir, en los ácidos húmicos. Por lo tanto, su biodisponibilidad y bioaccesibilidad son muy bajas, ya que el proceso de desorción es lento. Para extraer la fracción desorbible es necesario utilizar una mezcla de solventes no polares, debido a sus coeficientes de partición (K_{OW}) relativamente altos (Cachada y col., 2014). Las extracciones realizadas con mezclas de solventes orgánicos (e.g. diclorometano/acetona) pocas veces son representativas sobre concentraciones que realmente son biodisponibles (Duan y col., 2014, 2015); sin embargo, los resultados de extractabilidad obtenidos con estas mezclas permiten cuantificar casi la totalidad de los contaminantes en un suelo. De manera similar a los hidrocarburos en la fracción desorbible, los hidrocarburos en la fracción extraíble presentan un comportamiento de desorción muy lento. De acuerdo con la

propuesta de este trabajo, se se considera que estos hidrocarburos interactúan con el complejo organo-mineral de manera tal que para extraerlos es necesario utilizar altas temperaturas o presiones (Hatzinger y Alexander, 1997). Esta fracción tampoco se encuentra biodisponible o accesible, pero su determinación es necesaria para poder obtener conclusiones y dar recomendaciones sobre sitios contaminados.

Finalmente, la fracción que forma interacciones irreversibles y no puede desorberse del suelo se conoce como secuestrada. Se considera que los hidrocarburos presentes en esta fracción se encuentran atrapados dentro de los microporos del suelo o unidos de manera covalente a su SOM, formando lo que se conoce como secuestrados o NERs (residuos no extraíbles, por sus siglas en inglés) (Kästner y col., 2014). A pesar de que los NERs se consideran no biodisponibles y no bioaccesibles, el debate sobre su seguridad persiste en la comunidad científica. Hasta el momento no hay suficiente evidencia que los señale como un riesgo; sin embargo, debido a su persistencia deben ser incluidos en los marcos regulatorios (Schäffer y col., 2018; Ortega-Calvo y col., 2020). Debido a que la fracción secuestrada no puede ser extraída del suelo, para cuantificarlos es necesario conocer la concentración inicial de contaminantes. En este trabajo, la fracción secuestrada se determinó de acuerdo a la Ecuación (8.1).

$$HC_{\text{secuestrados}} = HC_{\text{añadidos inicialmente}} - \left(\sum HC_{\text{extraídos en SSE}} - HC_{\text{Error experimental}} \right) \quad (8.1)$$

En la Ecuación (8.1) se relacionan los hidrocarburos (HC) cuantificables (es decir, los HC añadidos inicialmente, los HC extraídos en cada una de las fracciones, y los HC perdidos debido al error experimental) con los hidrocarburos que no pueden ser extraídos del suelo (HC secuestrados).

Mediante el esquema de especiación propuesto en este trabajo se obtienen cinco fracciones de hidrocarburos, cada una con una relevancia ambiental distinta, que en conjunto, define el destino ambiental de los contaminantes.

¿Por qué resulta importante conocer el reparto de hidrocarburos, sus interacciones con los componentes del suelo, y su destino ambiental?

La ventaja de un acercamiento por especiación, sobre la determinación de concentraciones totales, es que permite diferenciar las fracciones bioaccesibles y biodisponibles de las que no lo son. Estas dos fracciones son sumamente importantes, porque ya sea que se aplique un tratamiento de remediación o no, la biodegradación es uno de los principales mecanismos encargados en la disipación de hidrocarburos en suelos. Además, estos son los hidrocarburos

que pueden causar daños a la salud del medio ambiente y los humanos de manera inmediata, permitiendo a las instancias encargadas de tomar decisiones sobre suelos contaminados, emprender acciones desde un punto de partida más realista. Las implicaciones de tener información realista se extienden al ámbito económico y de ejecución, ya que contar con información detallada sobre los contaminantes es clave para la implementación de estrategias de remediación específicas y focalizadas (Ortega-Calvo *y col.*, 2015).

En México, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) dictamina que los sitios contaminados con residuos peligrosos, como los hidrocarburos, deben ser remediados conforme al marco normativo pertinente. La NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos, y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. La NOM-138 además está complementada por la Norma Mexicana NMX-AA-146-SCFI-2008 donde se describen los métodos para la determinación de PAHs. Dentro de la NMX-AA-146-SCFI-2008 se definen a la extracción por Soxhlet ó por sonicación con solventes orgánicos, como las técnicas para extraer hidrocarburos de muestras de suelo. El uso de estas metodologías de extracción brinda un panorama general acerca del grado de contaminación por hidrocarburos en los sitios contaminados pero también sobrestima las concentraciones realmente bioaccesibles y biodisponibles, y por lo tanto el riesgo. Como consecuencia, se proponen estrategias que no necesariamente solucionan el problema de contaminación en los sitios. En este sentido, la aplicación de esquemas de especiación llevaría a propuestas de remediación más acertadas, ya que habría una mejor comprensión de las concentraciones de los contaminantes y sus interacciones de acuerdo con su destino ambiental.

De acuerdo con lo anterior, el esquema de especiación propuesto en este trabajo es una técnica sencilla que permite obtener información sobre el destino ambiental de hidrocarburos en suelos que, de utilizarse en lugar de concentraciones totales, facilitaría la toma de decisiones sobre sitios contaminados. En las siguientes secciones se evalúan los resultados obtenidos utilizando el esquema de especiación en un suelo contaminado, las implicaciones directas de su uso, y la eficiencia de la técnica.

8.3. Determinación de las interacciones formadas entre los hidrocarburos y los componentes del suelo

8.3.1. Cinética de adsorción

Las interacciones formadas entre los hidrocarburos y los componentes del suelo dependen de sus características químicas; sin embargo, el proceso de adsorción no es instantáneo. Por lo tanto, para determinar de manera correcta la distribución, es necesario que el reparto alcance el equilibrio, ya que está demostrado que bajo condiciones de no equilibrio la cantidad de hidrocarburos extraíbles en una muestra de suelo varía significativamente en tiempos que van desde horas hasta días (Hwang y Cutright, 2004).

En el presente estudio se utilizó una cinética de adsorción para determinar el tiempo de equilibrio de la HCM en las muestras. Se cuantificó la masa de hidrocarburos adsorbida progresivamente en las muestras de suelo; así como, los hidrocarburos remanentes en la fase líquida. Los resultados se muestran en la Figura 8.8.

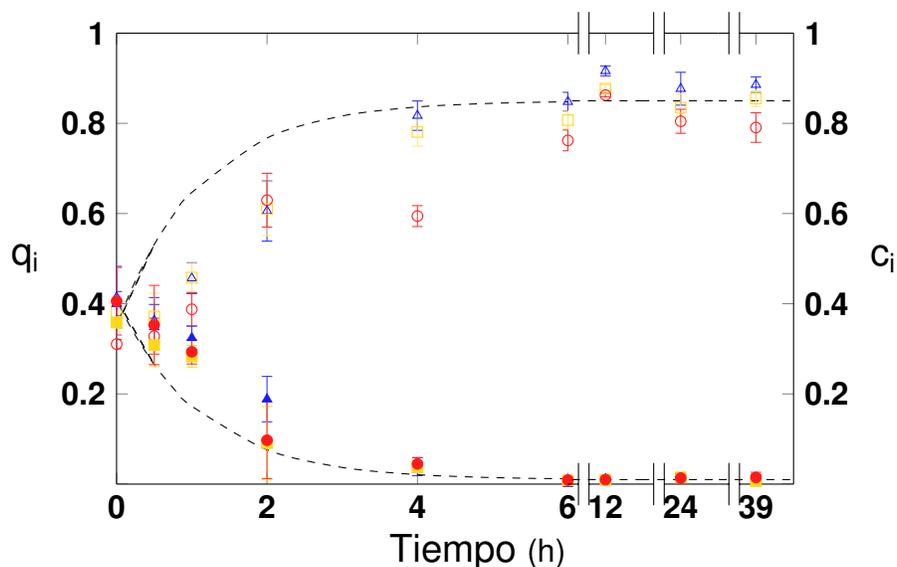


Figura 8.8: Cinética de adsorción para los hidrocarburos en el suelo. c_i representa la concentración en la fase líquida para HXD (\blacktriangle), PHE (\blacksquare) y PYR (\bullet). q_i representa la concentración en la fase sólida para HXD (\blacktriangle), PHE (\blacksquare) y PYR (\circ). Ambas concentraciones se normalizaron respecto a la concentración inicial (q_i^0). Línea punteada representa el ajuste al modelo de pseudo-primer orden para todos los hidrocarburos en cada fase

Los tres hidrocarburos presentaron un comportamiento de adsorción no lineal similar, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden (Figura 8.8, línea punteada) con una constante general (k_i) de 0.68 s^{-1} , lo que indica que no hay selectividad de adsorción en una mezcla que guarde estas proporciones. Además, el ajuste (R^2) para la fase líquida fue de 0.9756, mientras que para la fase sólida fue de 0.8836. La diferencia de ajustes podría ser resultado del procedimiento experimental para la obtención de los datos cinéticos y a la baja solubilidad de los hidrocarburos en agua.

La concentración inicial de hidrocarburos (q_i^0) para la HCM fue de 50,000 mg HCM (kg de suelo) $^{-1}$, de la cual casi la mitad se encontró adsorbida al suelo desde el inicio de los experimentos. Durante las primeras horas de la cinética (<5 h) se observó un periodo rápido de adsorción, durante el cual 90 % de los hidrocarburos presentes en la HCM se adsorbieron en el suelo. Entre las 5 y 10 h se observó un periodo de transición, durante el cual la velocidad de adsorción de los hidrocarburos disminuyó de manera considerable, para finalmente, llegar a un periodo estacionario después de 10 horas. De acuerdo con estos resultados, el tiempo de equilibrio de la HCM en el suelo se determinó como 12 h, siendo éste el tiempo a partir del cual, la concentración de hidrocarburos en la fase sólida y en la fase líquida se mantuvo constante en el tiempo.

La adsorción de contaminantes orgánicos en suelos ha sido ampliamente reconocido como un proceso no lineal compuesto principalmente de dos etapas: (i) una adsorción/desorción rápida relacionada mayormente con las características externas de las partículas de suelo (e.g. la DOM); y (ii) mecanismos de difusión intra-particular hacia la SOM condensada dentro de los nanoporos del suelo (Pignatello y Xing, 1996; Pan y col., 2007). Estos procesos influyen directamente en el destino ambiental de los contaminantes y dependen en gran medida de las propiedades interfaciales del suelo, por lo que si estas propiedades se modifican, también se modificará el destino de los contaminantes.

8.3.2. Especiación de hidrocarburos

De acuerdo con los resultados previos, se determinó que el equilibrio de adsorción para los tres hidrocarburos se alcanza después de las 12 h, por lo que la especiación de hidrocarburos se realizó pasado ese tiempo. El procedimiento de SSE se utilizó para determinar las interacciones formadas entre los hidrocarburos y los componentes del suelo, y estos resultados se presentan a continuación.

En la Tabla 8.3 se muestra la distribución de hidrocarburos en cada fracción obtenida por medio del SSE, donde la distribución total representa la suma de la concentración de todas las fracciones. La concentración inicial de cada hidrocarburo fue de 24883.47 ± 991.45 , 222.33 ± 1.91 , y 222.97 ± 1.91 mg (kg de suelo)⁻¹ para HXD, PHE y PYR, respectivamente; las diferencias entre ésta y la concentración total, se debe a las pérdidas por error experimental.

Tabla 8.3: Concentración de cada hidrocarburo en las diferentes fracciones obtenidas en el esquema de especiación por SSE

Fracción	mg HXD kg ⁻¹ _{suelo}	mg PHE kg ⁻¹ _{suelo}	mg PYR kg ⁻¹ _{suelo}
<i>Soluble</i>	179.96 ± 115.85	2.10 ± 1.53	0.034 ± 0.001
<i>Pseudosoluble</i>	2324.97 ± 669.14	65.40 ± 8.07	80.74 ± 11.91
<i>Desorbible</i>	6042.79 ± 1028.41	59.47 ± 11.86	64.47 ± 10.94
<i>Extraíble</i>	549.04 ± 248.78	2.22 ± 0.88	2.69 ± 0.83
<i>Secuestrada</i>	7572.49 ± 1082.23	23.72 ± 14.78	3.06 ± 0.39
<i>Total</i>	16669.24 ± 1658.89	152.92 ± 20.68	150.99 ± 16.20

La primera fracción obtenida durante la SSE fue la soluble, se extrajo utilizando una solución isotónica, y representa los contaminantes directamente biodisponibles. Esta fracción representa además a los hidrocarburos que se encuentran en el agua de poro (Figura 8.6 b), ya sea disueltos o interaccionando por partición con los microambientes hidrofóbicos que crea la DOM (Maxin y Kögel-Krabner, 1995), o unidos débilmente a las superficies minerales (Figura 8.6 c) por fuerzas de Van der Waals (Lambert, 2018). La magnitud de las concentraciones extraídas para los tres hidrocarburos corresponde a su baja solubilidad en agua, el alto contenido de SOM y su grado de humificación. Estos resultados son similares a aquellos reportados por Wang y col. (2015), quienes utilizaron un procedimiento de extracción secuencial, similar a la SSE utilizada en este trabajo, y de igual manera encontraron una extractabilidad baja cuando utilizaron agua como solvente. Además, estos autores encontraron que la extractabilidad de los hidrocarburos que utilizaron (fenantreno, pireno, fluoranteno y benzopireno) dependía directamente del contenido total de SOM.

La segunda fracción obtenida por medio de la SSE fue la pseudosoluble, y representa los hidrocarburos que se encuentran adsorbidos en la fracción externa y más polar de la SOM: los ácidos fúlvicos (Figura 8.6 d). Este tipo de sustancias húmicas generan un ambiente hidrofóbico (de menor magnitud que los HA) donde interaccionan débilmente con los contaminantes orgánicos por medio de puentes de hidrógeno (Ukalska-Jaruga y col., 2019). Bajo el esquema

propuesto en esta tesis, la manera de acceder a estos hidrocarburos es utilizando moléculas con propiedades superficiales, simulando la acción de biosurfactantes (Yu *y col.*, 2014) o exudados de raíz (Gao *y col.*, 2010), que facilitan la bioaccesibilidad de contaminantes en suelo. Para extraer los hidrocarburos de esta fracción se utilizó una mezcla de surfactantes, buscando modificar la afinidad de los hidrocarburos, favoreciendo su solubilización en la mezcla de extracción (Lamichhane *y col.*, 2017). Las concentraciones de hidrocarburos pseudosolubles son similares a las reportadas por Cheng y Wong (2006), quienes evaluaron la potencia del surfactante Tween 80 como agente solubilizador de PHE y PYR en sistemas agua/suelo. De manera similar, Heister y Lima (2019) encontraron que este mismo surfactante es un eficaz favorecedor de la desorción de PAHs en suelos intemperizados.

La siguiente fracción se denominó desorbible, y corresponde a los hidrocarburos que interactúan con los ácidos húmicos (Figura 8.6 d). Este tipo de SOM es estable y se encuentra espacialmente menos accesible que los ácidos fúlvicos; además dentro de ésta se crea un ambiente altamente hidrofóbico, donde se favorecen las interacciones del tipo π - π con las porciones aromáticas de estas sustancias húmicas (Wang *y col.*, 2011). Como resultado, los hidrocarburos se consideran difícilmente bioaccesibles o biodisponibles, ya que ningún organismo tiene la capacidad de romper este tipo de interacciones. Para cuantificar a estos hidrocarburos, comúnmente se utilizan distintas mezclas de solventes (Riding *y col.*, 2013).

La siguiente fracción obtenida por medio de la SSE fue la extraíble. Ésta corresponde a los hidrocarburos atrapados fuertemente en el complejo organo-mineral (Figura 8.6 e), donde no son accesible para los organismos, y por lo tanto, no son biodisponibles. Los hidrocarburos que interactúan con este complejo lo hacen principalmente por partición en su fracción orgánica; sin embargo, el pH del medio modifica la conformación de la SOM, lo que cambia la capacidad de la fracción mineral del complejo y permite la formación puentes de hidrógeno con contaminantes de tipo orgánico (Feng *y col.*, 2006). La extracción de esta fracción se lleva a cabo utilizando técnicas físicas o químicas (Lau *y col.*, 2010). En el presente trabajo se utilizó la extracción asistida por microondas (USEPA 3546) para obtener los hidrocarburos extraíbles. Junto con la fracción soluble, los hidrocarburos extraíbles presentaron los valores de extracción más bajos, siendo 549.04 ± 284.78 , 2.22 ± 0.88 y 3.06 ± 0.834 mg (kg de suelo)⁻¹ para HXD, PHE y PYR, respectivamente.

Finalmente, la última fracción obtenida por medio de la SSE fue la secuestrada. En ésta se encuentran aquellos hidrocarburos atrapados dentro del complejo organo-mineral (Figura 8.6 e). Esta estructura del suelo hace referencia a los nanoporos recubiertos por SOM, donde la desorción de los contaminantes se vuelve irreversible, ya que se forman interacciones fuertes, incluso enlaces covalentes. Además, los contaminantes atrapados dentro del complejo se encuentran espacialmente inaccesibles, lo que los hace no biodisponibles (Sun y col., 2003). A los hidrocarburos que forman estas interacciones también se les conoce como residuos no extraíbles (NERs por sus siglas en inglés) (Schäffer y col., 2018). La cuantificación de esta fracción se realizó de manera indirecta, tomando en cuenta los hidrocarburos añadidos inicialmente y los hidrocarburos cuantificados en cada una de las fracciones. El perfil de secuestro de los tres hidrocarburos fue diferente. El HXD fue el hidrocarburo con la concentración de secuestro mayor ($7,572.49 \pm 1,082.23 \text{ mg (kg de suelo)}^{-1}$). La masa de hidrocarburos en la fracción secuestrada fue mayor que la masa de hidrocarburos en la fracción soluble. Lo anterior puede atribuirse al alto contenido de SOM, su grado de humificación y el tamaño promedio de poro.

8.3.3. Implicaciones de la especiación de hidrocarburos sobre la determinación su destino ambiental

Las interacciones formadas entre los hidrocarburos y los componentes del suelo, determinadas a partir de la especiación, brindan un panorama general de la distribución de los contaminantes en el suelo. En la Figura 8.9 se presenta la distribución porcentual de los hidrocarburos en cada fracción.

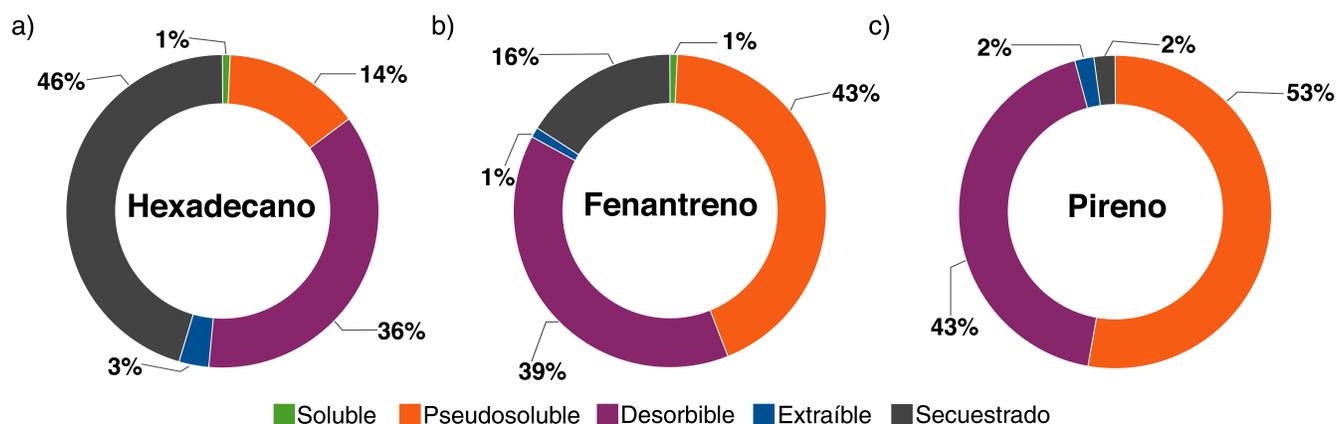


Figura 8.9: Distribución porcentual de los hidrocarburos a) hexadecano, b) fenantreno, y c) pireno en cada una de las fracciones obtenidas por la extracción secuencial con solventes

La distribución de los hidrocarburos en las fracciones sugiere que éstos forman interacciones selectivas con los componentes del suelo, lo que a su vez influye en el destino ambiental de cada contaminante. El HXD (Figura 8.9 a) es el hidrocarburo que presenta un perfil de secuestro mayor con respecto a los PAHs, PHE (Figura 8.9 b) y PYR (Figura 8.9 c). Por otra parte, la alta proporción de PAHs pseudosolubles refleja que el PHE y PYR tienen una bioaccesibilidad mayor a la del HXD. Finalmente, los tres hidrocarburos tienen una muy pequeña biodisponibilidad, ya que sus concentraciones solubles son muy bajas. Además de poder inferir sobre el destino ambiental de los contaminantes, el SSE también es una herramienta útil para conocer con qué componentes del suelo interaccionan los hidrocarburos de manera individual. Así, para el caso de la muestra de suelo y la HCM utilizados en este estudio, el SSE permitió determinar que el destino ambiental de los contaminantes está íntimamente ligado a la fracción orgánica del suelo.

El esquema de especiación se propone como una alternativa, al uso de concentraciones totales, como parámetro de decisión para sitios contaminados con hidrocarburos; ya que la información que proporciona es más detallada, permitiendo conocer la concentración de hidrocarburos biodisponibles y bioaccesibles. Para ilustrar las ventajas de la especiación, se utilizan los resultados del presente trabajo. De haber utilizado la técnica de Soxhlet para realizar la extracción de hidrocarburos de las muestras de suelo, hubiera sido imposible visualizar que las concentraciones solubles y pseudosolubles para HXD representan sólo alrededor del 15 % del total extraíble; mientras que para los PAHs estas fracciones representan cerca del 50 %. La pérdida de esta información se traduce en obviar las concentraciones que realmente se encuentran biodisponibles y bioaccesibles. Como consecuencia, el riesgo que un sitio realmente representa se sobrestima, y la definición de objetivos de remediación es poco realista. Otra cuestión que se pasaría por alto al utilizar concentraciones totales, como medida diagnóstica, es la identificación de las interacciones selectivas que forman los contaminantes con los componentes del suelo.

Los marcos normativos a nivel mundial están comenzando a integrar a la biodisponibilidad como un parámetro para la evaluación del riesgo. Introducir conceptos más allá de concentraciones totales dentro de las normas mexicanas permitirá realizar mejores evaluaciones de impacto ambiental de POPs, lo que reforzaría el compromiso de México con la agenda ambiental internacional. De esta manera, el SSE utilizado en este trabajo es ejemplo de una metodología sencilla, aplicable, y validada que mejora la evaluación del riesgo de POPs en suelos.

8.4. Modificación de las interacciones suelo-hidrocarburos

Como se discutió en la sección anterior, los hidrocarburos se encuentran repartidos en el suelo y, preferentemente, interactúan con la SOM. Las interacciones de las especies químicas presentes en este sistema heterogéneo están gobernadas por las propiedades termodinámicas de todos los componentes. Entre estas propiedades se puede mencionar al potencial químico; sin embargo, en el suelo, la peculiaridad de la interfase hace que los excesos superficiales sean la variable termodinámica determinante (detalles sobre el potencial químico y su relación termodinámica con los excesos superficiales en la interfase se muestran en el Apéndice A.7).

Un ejemplo de este tipo de superficies son las arcillas del suelo, que naturalmente presentan un exceso de carga superficial debido al déficit de carga ocasionado por sustituciones isomórficas en su estructura (Sposito, 1984). Este déficit desencadena fenómenos electrostáticos que propician la adsorción de cationes y moléculas de agua en la superficie de la arcilla cuando ésta se encuentra en presencia de una fase líquida, como el agua de poro. Los procesos de adsorción y desorción en la superficie de las arcillas entonces, están controlados por este exceso, que a su vez determina la tensión superficial en la interfase. En un sistema electroquímico como el suelo, el exceso superficial se modifica por medio de la imposición de un campo eléctrico.

De acuerdo con lo anterior, la imposición de un campo eléctrico al suelo tendrá efectos a nivel de la interfase, modificando la tensión superficial como consecuencia del exceso de carga, y sus efectos se manifestarán directamente sobre el reparto de los hidrocarburos en la interfase suelo-agua de poro controlado por los procesos de adsorción/desorción. En las siguientes secciones se detalla cómo se seleccionaron las condiciones de imposición del campo eléctrico, así como sus efectos sobre las características del suelo, las interacciones suelo-hidrocarburos, y la distribución de los hidrocarburos.

8.4.1. Imposición de campo eléctrico

Selección de condiciones

Para modificar el exceso superficial de las partículas de suelo, fue necesario determinar las condiciones experimentales dentro de las cuales es posible aislar el efecto del campo eléctrico, sin tener interferencias generadas por cambios en la temperatura o en la composición de las especies químicas del suelo.

En la Figura 8.10 se presentan los resultados para los experimentos de polarización, en los cuales se evaluó la evolución del campo eléctrico (potencial de celda por longitud) y la temperatura a diferentes densidades de corriente.

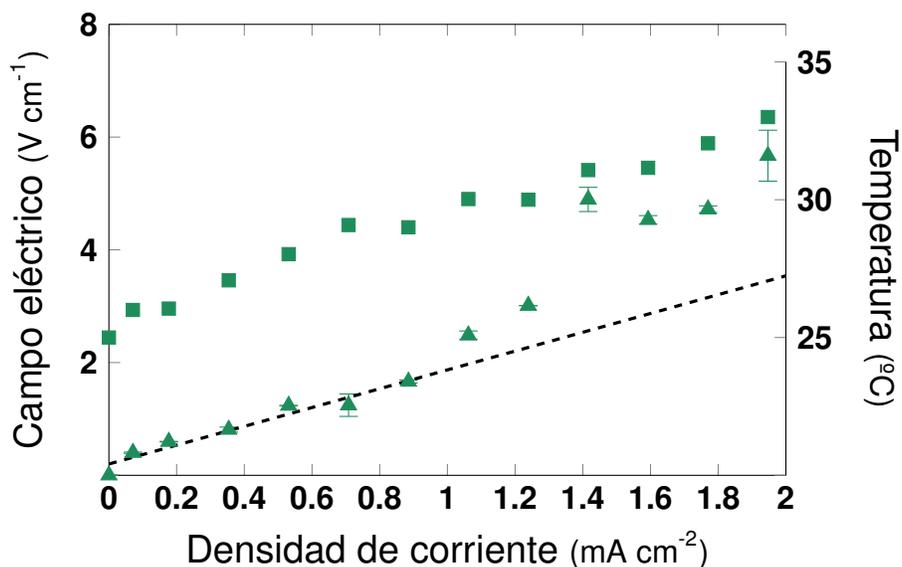


Figura 8.10: Evolución del campo eléctrico (▲) y la temperatura (■) durante la imposición de distintas densidades de corriente (300 g de suelo humectado a capacidad de campo). El comportamiento Óhmico se representa con una línea punteada

Para la evolución del campo eléctrico se identifican dos intervalos con comportamientos contrastantes: el primero de 0 a 1 mA cm⁻², donde el potencial varía linealmente con la corriente, perfil asociado a un comportamiento Óhmico (representado por la línea punteada); mientras que en el segundo (1-2 mA cm⁻²) este comportamiento se pierde. Dentro de la zona de comportamiento Óhmico, la electromigración es el fenómeno electrocinético predominante, y las reacciones electroquímicas están restringidas a la oxidación y reducción de moléculas de agua en la interfase suelo/electrodos, mismas que aseguran la transferencia de carga entre el conductor electrónico (electrodo) y el iónico (agua de poro). Fuera de la zona de comportamiento Óhmico, las reacciones de oxidación y reducción dejan de ser específicas, por lo que se necesitan de potenciales mayores para oxidar o reducir moléculas diferentes al agua para mantener el flujo de cargas.

La evolución de la temperatura muestra un comportamiento constante; sin embargo, es antes de 1 mA cm⁻² donde hay incrementos constantes que se mantienen por debajo de los 30 °C. A partir de 1 mA cm⁻², los incrementos dejan de tener un comportamiento lineal, por lo que el

calentamiento de la celda parece ser menos predecible. El aumento de temperatura de un sistema por el paso de una corriente eléctrica se conoce como efecto Joule, tiene inferencia sobre los procesos llevándose a cabo en la interfase del suelo, y su control es importante cuando se implementan tecnologías de electrorremediación (Torres y col., 2018).

El intervalo donde la temperatura se mantiene constante y no tiene efectos significativos sobre el sistema, y la intensidad del campo eléctrico es directamente proporcional a la densidad de corriente aplicada ($0-1 \text{ mA cm}^{-2}$) se conoce como *Zona Óhmica*. Dentro de ésta es posible asumir que el proceso de electromigración es el fenómeno electroquímico predominante. Además, al modificarse el exceso de carga superficial por la imposición del campo eléctrico, se favorece el desarrollo de los fenómenos superficiales (e.g. procesos de adsorción y desorción) y el intercambio de especies a través de las interfases del suelo (Wada y Umegaki, 2001; Gómez-Flores y col., 2020). Tomando en consideración lo anterior, la densidad de corriente seleccionada para aplicar el campo eléctrico fue 0.708 mA cm^{-2} , valor dentro del intervalo de la Zona Óhmica.

Evolución del campo eléctrico

Una vez seleccionada la densidad de corriente a utilizar (0.708 mA cm^{-2}), se evaluó la evolución del campo eléctrico durante las 72 horas de experimento (Figura 8.11); con el mismo fin que los experimentos anteriores: asegurar que la magnitud del campo se mantenga dentro de la Zona Óhmica.

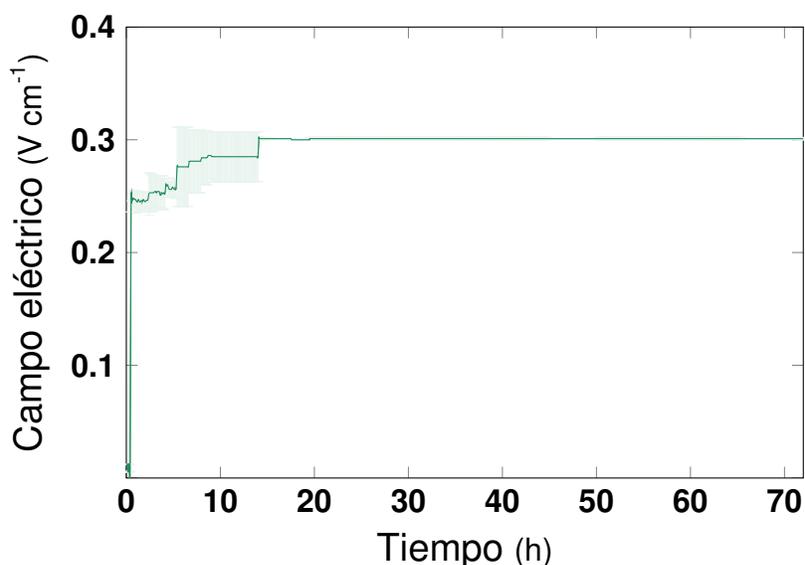
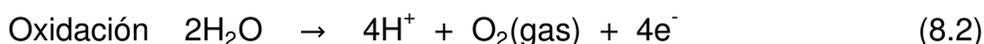


Figura 8.11: Evolución del campo eléctrico durante la imposición de 72 h de una densidad de corriente de 0.708 mA cm^{-2} (300 g de suelo humectado a capacidad de campo)

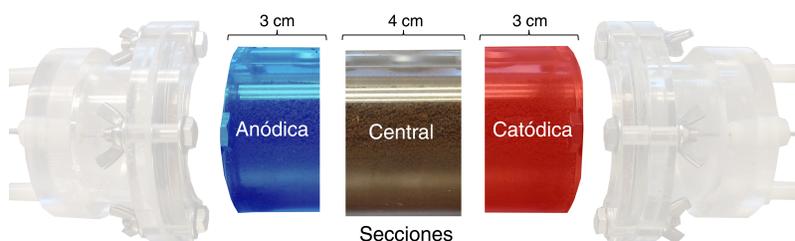
El campo eléctrico evoluciona durante las primeras 15 h, y posteriormente, se mantiene constante hasta el final del TE. Este comportamiento es importante ya que mientras no haya fluctuaciones del campo eléctrico se asegura la operación de la celda dentro de la Zona Óhmica.

Evolución del pH

Durante los experimentos de imposición de campo eléctrico hay una transferencia de carga entre el conductor electrónico (electrodos) y el electrolito (agua de poro), misma que se lleva a cabo a través de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que cierran el circuito. Debido a la especificidad de los electrodos utilizados (Ti/RuO₂), la catálisis de las reacciones de oxidación y reducción es específica para moléculas de agua (Gill *y col.*, 2014)



como consecuencia del desarrollo de estas reacciones electroquímicas, protones e hidroxilos se acumulan en distintas zonas del reactor. Esto propicia que se formen tres ambientes con características químicas distintas dentro de la misma celda electroquímica: cerca del ánodo se forma un gradiente de pH ácido, cerca del cátodo se forma un gradiente de pH alcalino, mientras que la zona central mantiene un pH neutro.



El pH inicial de las muestras de suelo fue de 6.6 ± 0.03 , muy cercano a la neutralidad (Figura 8.12). Después del TE, la acumulación de protones cerca del ánodo disminuyó el pH de esta sección hasta un valor de 1.86 ± 0.69 ; mientras que la acumulación de iones hidroxilo cerca del cátodo aumentó el pH a 10.55 ± 0.70 . En la sección media el valor de pH no tuvo cambios significativos, manteniéndose en 5.75 ± 1.94 ; sin embargo la variación de los datos aumentó, posiblemente debido al transporte de iones a lo largo del reactor debido al paso de la corriente eléctrica.

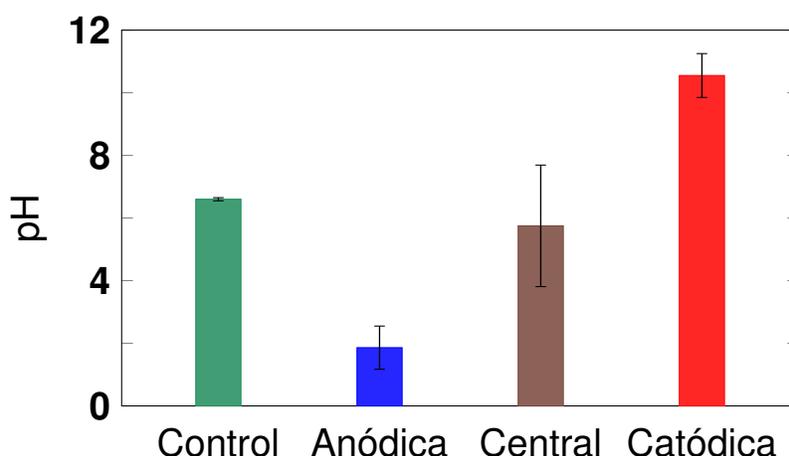


Figura 8.12: Ambientes químicos y perfiles de pH formados en la celda electroquímica, como consecuencia de la imposición del campo eléctrico (0.708 mA cm^{-2} , 72 h)

El cambio de pH en las zonas cercanas a los electrodos es consecuencia directa de las reacciones electroquímicas desencadenadas por la imposición del campo eléctrico. Una vez que comienza la hidrólisis de agua en ambos extremos de la celda electroquímica, los iones libres comienzan a desplazarse atraídos por los electrodos, fenómeno denominado electromigración. Así, el electrodo con carga positiva (ánodo) atraerá a los iones con carga negativa (aniones), y el electrodo con carga negativa (cátodo) atraerá a los iones con carga positiva (cationes).

Mientras el suelo presente un comportamiento Óhmico, es prudente pensar que, si el tiempo de imposición del campo eléctrico es lo suficientemente largo, el frente ácido y el frente básico se encontrarán, neutralizando el pH en toda la celda electroquímica. Esta hipótesis depende de que cerca de los electrodos, en todo momento, haya moléculas de agua disponibles para ser electrolizadas. Debido a la configuración del sistema experimental utilizado en este trabajo, no hay entradas de agua, por lo que una vez que esta se agota, los electrodos comenzarán a oxidar y reducir otras especies químicas disponibles en el suelo.

Por otra parte, si el tiempo de tratamiento se extiende, la concentración de protones e hidroxilos en los extremos de la celda aumentará; así como su desplazamiento hacia los electrodos contrarios. Bajo estas condiciones, eventualmente se favorecerá la generación de gradientes de presión dentro de los poros del suelo, y la electroósmosis y electroforésis serán los fenómenos electrocinéticos predominantes. Este escenario ha sido estudiado mediante el modelado computacional del transporte de iones en suelos, observando la acidificación en la totalidad de las muestras de suelo (Acar *et al.*, 1991; Yeung *et al.*, 1997).

De acuerdo con lo anterior, se supone que bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, el tiempo de tratamiento no fue lo suficientemente largo para alcanzar la acidificación de la totalidad del suelo; sin embargo, el cambio de pH en la celda electroquímica tiene efectos importantes sobre el suelo y sus propiedades. El efecto del cambio de pH y el campo eléctrico sobre la estabilidad de los agregados del suelo se muestra en la Figura 8.13.

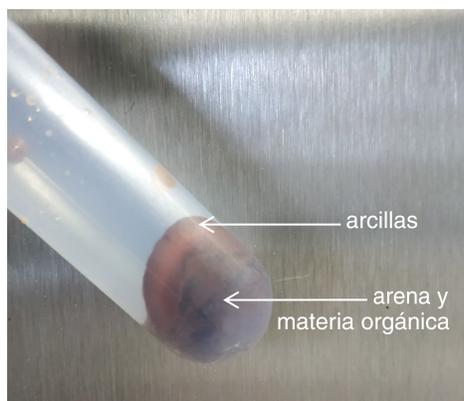


Figura 8.13: Muestra de suelo con aparente desagregación después de la imposición del campo eléctrico (72 h, 0.708 mA cm^{-2})



Figura 8.14: Materia orgánica disuelta después de una extracción líquida en suelo antes (a) y después de la imposición del campo eléctrico (zonas anódica (b), central (c), y catódica (d))

Las muestras líquidas presentadas en la Figura 8.14 se obtuvieron durante el procedimiento de especiación, es decir, durante la SSE. Específicamente, las imágenes corresponden a la extracción con solución isotónica utilizada para obtener a la fracción soluble. La DOM percibida visualmente en los extractos líquidos durante la SSE, antes de la imposición del campo eléctrico fue muy baja (Figura 8.14 a). Por el contrario, la DOM perceptible visualmente en las muestras incrementó después del paso del campo eléctrico en el suelo, y ésta a su vez fue diferente en cada sección de la celda electroquímica.

Estos resultados indican que posiblemente, su liberación está relacionada con el cambio de pH inducido por el paso del campo eléctrico en el suelo. Aparentemente, el campo eléctrico y sus efectos sobre el suelo actúan como promotores de la descomposición de la SOM, desencadenando el intercambio del material orgánico del suelo. Estos efectos a corto plazo en el intercambio de SOM se conocen como *priming effect* (Kuzyakov y col., 2000); los principales promotores de este mecanismo son la adición de nutrientes de C o N en suelos; por ejemplo, la fertilización provoca pérdidas de nutrientes debido a modificaciones en las propiedades electroquímicas superficiales de las partículas de suelo (Wang y col., 2021)

Matsumoto y col. (2018) reportaron que una rápida acidificación del suelo provoca un cambio en su potencial zeta, debido a la liberación de Al^{3+} de las arcillas, lo que causaría desagregación; mientras que la alcalinización del suelo ocasiona repulsión entre las partículas cargadas negativamente, que resulta en la erosión del mismo. Esta desagregación también fue observable con la liberación de SOM en valores de pH ácidos (Figura 8.14 b) y alcalinos (Figura 8.14 d).

La formación de un gradiente de pH con ambientes químicos independientes, en zonas diferentes del reactor, representan un problema importante para evaluar el efecto del campo eléctrico sobre la distribución de contaminantes, ya que compromete la estabilidad estructural del suelo. Tomando en cuenta esto, se decidió utilizar solamente la sección central de la celda electroquímica para la evaluación de las interacciones suelo-hidrocarburos, ya que únicamente de esta manera sería posible discriminar entre el *priming effect* (desencadenado por el campo eléctrico) y el efecto del pH sobre el destino ambiental de los contaminantes.

8.4.2. Especiación de hidrocarburos después de la imposición del campo eléctrico y sus implicaciones sobre el destino ambiental

Los efectos macroscópicos de la imposición de campos eléctricos en suelos, sobre el transporte de contaminantes orgánicos como los hidrocarburos, son bien conocidos; sin embargo, los efectos en la escala microscópica han sido poco estudiados (Wick y col., 2007). En este trabajo se modificaron las condiciones en la escala microscópica (interfase del suelo-agua de poro, donde se llevan a cabo las interacciones suelo-hidrocarburos) por medio de la imposición de un campo eléctrico. Estas modificaciones se reflejaron en cambios en la distribución de los hidrocarburos en las fracciones obtenidas en el SSE, con respecto a la distribución antes de la aplicación del campo eléctrico.

La especiación se realizó solamente en la zona central del reactor, es decir, donde no hubo cambios de pH durante la imposición del campo eléctrico. Los resultados se muestran en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4: Concentración de cada hidrocarburo en las diferentes fracciones obtenidas en el esquema de especiación por SSE, después de la imposición del campo eléctrico

Fracción	mg HXD kg ⁻¹ _{suelo}	mg PHE kg ⁻¹ _{suelo}	mg PYR kg ⁻¹ _{suelo}
Soluble	1228.85 ± 529.05	7.15 ± 3.99	11.70 ± 2.60
Pseuosoluble	1744.43 ± 548.54	51.73 ± 17.51	60.23 ± 17.87
Desorbible	7341.58 ± 2138.96	77.29 ± 27.38	89.10 ± 30.16
Extraíble	723.83 ± 212.59	2.57 ± 1.34	3.99 ± 1.38
Secuestrada	8476.14 ± 1692.78	26.51 ± 14.00	29.42 ± 9.30
<i>Total con campo eléctrico</i>	19514.83 ± 2840.18	165.25 ± 35.63	194.43 ± 36.38
<i>Total sin campo eléctrico</i>	16669.24 ± 1658.89	152.92 ± 20.68	150.99 ± 16.20

La concentración total de los tres hidrocarburos extraídos, después de la imposición del campo eléctrico, no mostró cambios significativos con respecto a la concentración en experimentos sin imposición de campo eléctrico ($p < 0.05$). Este resultado confirma que, si el comportamiento resistivo del suelo se mantiene dentro de la Zona Óhmica, se asegura que los fenómenos electrocinéticos sean despreciables con respecto a los superficiales, ya que de haber ocurrido, se hubieran manifestado como un aumento o disminución en la concentración por transporte a través de la celda electroquímica. En cambio, lo que se muestra en los resultados es solamente un cambio entre las interacciones suelo-hidrocarburos, por modificaciones en el exceso de carga superficial, y otras propiedades termodinámicas clave en los procesos de adsorción y desorción (Sposito, 1984; Bard y Faulkner, 2001). Estos cambios termodinámicos, por ejemplo, en la tensión superficial, favorecen el intercambio de materia entre la fase sólida (partículas de suelo) y la fase líquida (agua de poro) (Yeung y Gu, 2011; Hassan y col., 2015).

Las modificaciones en las interacciones suelo-hidrocarburos favorecieron una redistribución entre las fracciones obtenidas en el esquema de especiación. Estos resultados se muestran en la Figura 8.15.

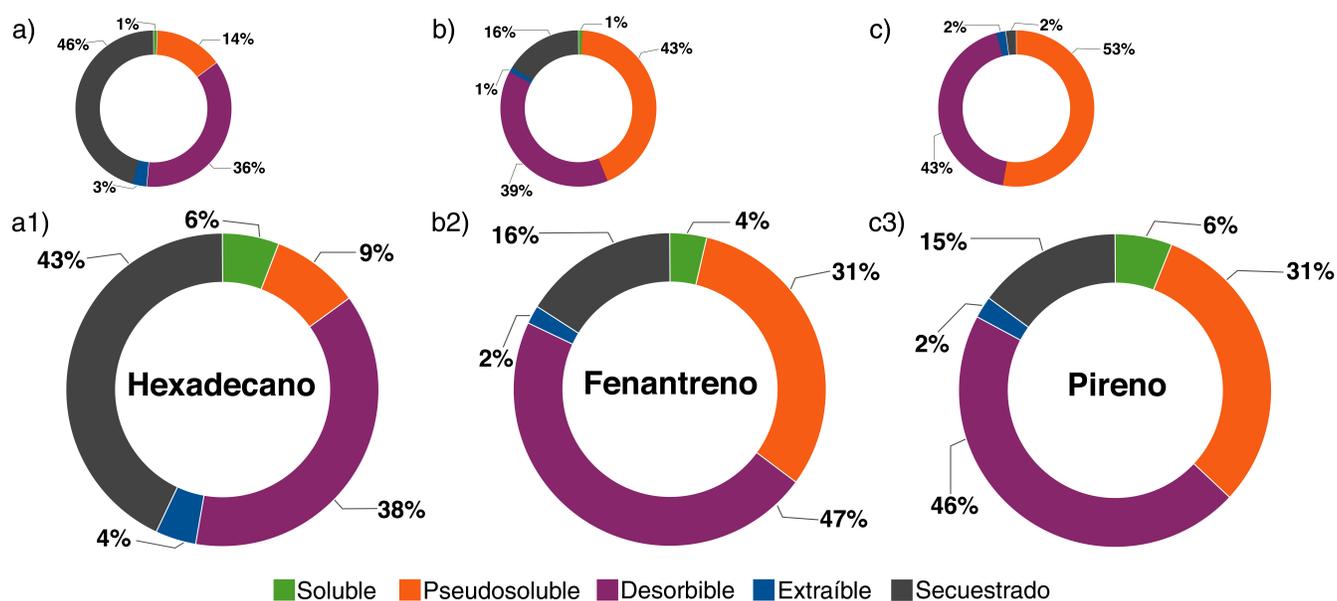


Figura 8.15: Distribución porcentual de cada hidrocarburo en las fracciones obtenidas por la extracción secuencial con solventes: a), b), y c) antes y a1), b3, y c3) después después de la imposición de un campo eléctrico (72 h, 0.708 mA cm⁻²)

El cambio de tensión superficial impactó a las fracciones soluble, pseudosoluble y secuestrada; y se manifestaron de manera diferente para cada hidrocarburo. La fracción soluble representa a los hidrocarburos que se encuentran solubles en el agua de poro, interaccionando con DOM, o depositadas en las superficies minerales. La concentración soluble de HXD tuvo un incremento de 7 veces respecto a las muestras antes de la aplicación del campo eléctrico, alcanzando 1228.85 ± 529.05 mg (kg de suelo)⁻¹. Por otro lado, el PHE extraíble se duplicó en las muestras después del paso del campo eléctrico, alcanzando una concentración de 7.15 ± 3.99 mg (kg de suelo)⁻¹. El PYR resultó ser el hidrocarburo más sensible ante los cambios propiciados por la corriente eléctrica, ya que su concentración extraíble alcanzó los 11.70 ± 2.60 mg (kg de suelo)⁻¹, siendo 30 veces más alta que en las muestras que no se expusieron al campo eléctrico. Posiblemente, los incrementos en la concentración soluble de los tres hidrocarburos se deban a las modificaciones en el exceso superficial de carga en las superficies minerales de las partículas de suelo, que cambian la tensión superficial en su interfase con el agua de poro.

Cérémonie y col. (2008) impusieron pulsos eléctricos de distintas magnitudes (0-5.8 kV cm⁻¹) a una muestra de suelo con un contenido de SOM de ~4%. Estos investigadores reportan que los pulsos ocasionaron modificaciones en la distribución de pesos moleculares en la DOM del suelo, sin que esto afectara su contenido total de carbono orgánico; es decir, que algunos com-

ponentes de la DOM se hidrolizaron, lo que modificó su peso molecular. Cabe resaltar que la magnitud de la densidad de corriente aplicada en los pulsos es significativamente mayor, a la utilizada en este trabajo. Los cambios en la concentración de los hidrocarburos solubles que interaccionaban con la DOM podrían deberse a modificaciones en el exceso de carga superficial de la misma, que pudieran influir en las propiedades coloidales y de agregación de la DOM, y así, durante este proceso, los hidrocarburos adsorbidos a este tipo de SOM quedarían libres.

Otra fracción sensible a los efectos del campo eléctrico sobre el suelo fue la pseudosoluble. Los hidrocarburos presentes en esta fracción son aquellos que interaccionan con la porción más polar de la SOM, es decir, con los FA. Para esta fracción, el paso del campo eléctrico tuvo efectos sólo sobre la concentración de PYR, que disminuyó 1.34 veces, alcanzando una concentración de $60.23 \pm 17.87 \text{ mg (kg de suelo)}^{-1}$. La disminución de la concentración de PYR pseudosoluble implica que la cantidad de PYR que interaccionó con los FA fue mayor, por lo tanto, su extracción utilizando la mezcla de surfactantes durante la SSE fue menos exitosa. Estos resultados podrían estar ocasionados por alteraciones en las propiedades coloidales de los ácidos fúlvicos. Este tipo de SOM se ha reportado altamente sensible a la presencia de campos eléctricos, debido a la numerosa cantidad de grupos funcionales en sus extremos (mayormente ácidos carboxílicos de las HS). Aunque todavía no está claro qué tipo de mecanismo es responsable, posiblemente se deba a que existe una redistribución en las cargas superficiales de los ácidos, lo que favorece que los compuestos modifiquen sus propiedades de agregación (Übner *y col.*, 2004). Aparentemente la estabilidad de las interacciones formadas entre la mezcla de hidrocarburos y los ácidos húmicos fue tal, que el campo eléctrico no tuvo efectos significativos sobre la concentración de la fracción desorbible ($p < 0.05$). De manera similar con la fracción anterior, los hidrocarburos atrapados en el complejo organo-mineral son altamente estables, por lo que su concentración extraíble después de la imposición del campo eléctrico no tuvo cambios significativos ($p < 0.05$).

Finalmente, el campo eléctrico tuvo efectos solamente sobre la fracción secuestrada de PYR, que se incrementó hasta alcanzar una concentración de $29.42 \text{ mg} \pm 9.30 \text{ mg (kg de suelo)}^{-1}$, disminuyendo su extractabilidad 19.24 veces. Estos resultados son comparables con lo publicado por Shan *y col.* (2020), quienes observaron un incremento en la adsorción de PHE en materiales orgánicos de carbono, como resultado de fenómenos electrocinéticos, como la electromigración. Las modificaciones mencionadas anteriormente sobre las sustancias húmicas y la disminución de la tensión superficial, también podrían estar relacionadas con el aumento

de secuestro para este hidrocarburo, en conjunto con las características altamente hidrofóbicas de este contaminante. El valor de K_{OW} del PYR permite su acceso a las superficies más hidrofóbicas por medio del fenómeno de partición (Zhou *y col.*, 2014). Adicionalmente, la modificación de la tensión superficial, en las interfaces del suelo, indujo la adsorción irreversible de este hidrocarburo a la SOM dado su alto grado de humificación. Por otra parte, las sustancias húmicas y las arcillas del suelo exhiben ciertas propiedades que, bajo la influencia de campos eléctricos, propician el intercambio de materiales en la fracción hidrofóbica del suelo (Chianese *y col.*, 2020). Este intercambio dinámico de materiales y el ambiente de la SOM, altamente condensado e hidrofóbico, es lo que podría haber determinado la selectividad de adsorción para PYR; sin embargo, todavía es necesaria más investigación para entender completamente el comportamiento de la molécula en el suelo.

De acuerdo con los resultados, el campo eléctrico modificó las interacciones formadas entre los contaminantes y el suelo. Estas modificaciones se tradujeron en un incremento de la biodisponibilidad de los tres hidrocarburos, la disminución de la bioaccesibilidad de PYR, y el aumento en el secuestro de PYR. El cambio en la distribución de los contaminantes en el suelo se atribuye al efecto sinérgico entre los fenómenos de superficie inducidos por el campo eléctrico en el suelo, y a las propiedades intrínsecas de los contaminantes (Saichek y Reddy, 2005).

9 | Conclusiones

Las técnicas utilizadas actualmente para diagnosticar sitios contaminados sobrestiman la concentración de hidrocarburos biodisponibles y bioaccesibles. La consecuencia es la propuesta de tratamientos de biorremediación inadecuados, que se ven limitados por la persistencia de los contaminantes debido a las interacciones que éstos forman con el suelo, más que por su biodegradabilidad. De acuerdo con lo anterior, es necesario utilizar técnicas de diagnóstico que permitan conocer las asociaciones de los contaminantes en suelos, para que de esta forma, las propuestas de solución tengan un enfoque más realista y acertado.

En el presente trabajo se propuso y utilizó un esquema de especiación que permite cuantificar las interacciones formadas entre los componentes del suelo y una mezcla de hidrocarburos, por medio de una extracción secuencial con solventes de distintas características químicas. Cada solvente relaciona las interacciones de los componentes del suelo y los hidrocarburos, con fracciones que representan un destino ambiental. La eficiencia del esquema se evaluó antes y después de la aplicación de un campo eléctrico, que se utilizó con el fin de modificar las interacciones suelo-hidrocarburos. Este trabajo contribuye al entendimiento de los fenómenos microscópicos que influyen en el destino ambiental de hidrocarburos en un suelo. Además, hace hincapié en la importancia de los procesos termodinámicos que ocurren a nivel de la interfase sólido-líquido del suelo, y cómo es que éstos pueden modificarse por medio de tecnologías electroquímicas.

La contribución principal del trabajo es el esquema de especiación, con el que se logró realizar una extracción selectiva de los hidrocarburos en el suelo. Su uso permitió identificar que estos contaminantes formaron interacciones específicas con los componentes del suelo, particularmente con la fracción orgánica, y que su destino ambiental está ligado al contenido y características químicas de los ácidos húmicos y fúlvicos. Además, se determinó que la mayor parte del hexadecano se encontró en las fracciones secuestrada (46 % interactuando con el complejo órgano-mineral) y desorbible (36 % interactuando con los ácidos húmicos); mientras

los PAHs se encontraron predominantemente en las fracciones desorbible (~41 % interactuando con los ácidos húmicos) y pseudosoluble (~50 % interactuando con los ácidos fúlvicos). Para todos los hidrocarburos, el esquema de especiación permitió determinar que la fracción soluble representó menos del 1 %.

La segunda contribución de este trabajo fue, utilizar un campo eléctrico para modificar las interacciones suelo-hidrocarburos, impactando así su destino ambiental. La aplicación del campo eléctrico incrementó la concentración soluble de HXD (7 veces) y PHE (2 veces); pero tuvo el mayor efecto sobre la distribución del PYR, incrementando las fracciones soluble (30 veces) y secuestrada (20 veces). En el caso del HXD y PHE, el campo eléctrico incrementó su biodisponibilidad. En el caso del PYR, el campo eléctrico disminuyó su bioaccesibilidad y aumentó su secuestro. Las consecuencias de la aplicación del campo eléctrico se atribuyeron, principalmente, a cambios en el exceso superficial de carga en las partículas del suelo, que modificaron la tensión superficial en las interfases del suelo, alteraron las propiedades coloidales de la SOM, y provocaron cambios en la distribución de los hidrocarburos en las fracciones del esquema de especiación.

El esquema de especiación propuesto en este trabajo es una herramienta eficiente y útil, que relaciona cambios de concentración con el destino ambiental de contaminantes. Utilizar esta herramienta para diagnosticar sitios contaminados permitiría hacer propuestas de control y manejo más acertadas, y hacer predicciones e inferencias sobre el riesgo real que estos contaminantes representan en el medio ambiente.

10 | Prospectivas

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere que futuras investigaciones relacionadas con este tema indaguen en los siguientes puntos.

- Utilizar la extracción secuencial con solventes en suelos con características diferentes, con el fin de generalizar el esquema de especiación como una herramienta robusta para la cuantificación de hidrocarburos en suelos.
- Evaluar el esquema de especiación con moléculas orgánicas con características diferentes, por ejemplo, con pesticidas o contaminantes emergentes.
- Relacionar el efecto del campo eléctrico con modificaciones cuantificables en el exceso superficial de carga (potencial Z).
- Estudiar el uso de soluciones de humectación del suelo, durante la aplicación del campo eléctrico, que permitan disminuir los cambios de pH que desestabilizan los agregados de suelo.
- Estudiar extensivamente los efectos del campo eléctrico sobre las propiedades coloidales de la SOM, con el fin de ampliar los conocimientos actuales sobre la relación del destino ambiental de los contaminantes con los componentes orgánicos del suelo.
- Realizar estudios de biodegradación, bioacumulación, y toxicidad, que permitan evaluar la eficiencia del método para extraer hidrocarburos biodisponibles y bioaccesibles.

Bibliografía

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* **25**, 107–123.
- Acar, Y., Gale, R., Hamed, J., Putnam, G. (1991). Acid/Base distributions in electrokinetic soil processing. *Transportation Research Board* **1288**, 23–34.
- Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S., Chittleborough, D.J. (2008). Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. *Chemosphere* **70**, 1153–1160.
- Aiken, G., McKnight, D., Wershaw, E., MacCarthy, P. (1985). An introduction to humic substances in soil, sediment and water. Wiley.
- Akyüz, M., Çabuk, H. (2010). Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of zonguldak, turkey. *Science of The Total Environment* **408**, 5550–5558.
- Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology* **34**, 4259–4265.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J., García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **123**, 247–260.
- Asano, M., Wagai, R. (2014). Evidence of aggregate hierarchy at micro- to submicron scales in an allophanic andisol. *Geoderma* **216**, 62–74.
- Bard, A., Faulkner, L. (Eds.) (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc.

- Barré, P., Velde, P. (Eds.) (2010). *Soils, Plants and Clay Minerals; Mineral and Biologic Interactions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (2008a). *Characterization of the Subsurface Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (2008b). *Clay Minerals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Übner, M., Lepane, V., Lopp, M., Kaljurand, M. (2004). Electrophoretic aggregation of humic acid. *Journal of Chromatography A* **1045**, 253–258.
- Bolan, N., Adriano, D., Kunhikrishnan, A., James, T., McDowell, R., Senesi, N. (2011). Chapter one - dissolved organic matter: Biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils, Academic Press. *Advances in Agronomy*.
- Boyd, S., Sheng, G., Teppen, B., Johnson, C. (2001). Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environmental Science & Technology* **35**, 4227–4234.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of The American Chemical Society* **60**, 309–319.
- Buffle, J., Greter, F., Haerdi, W. (1997). Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry* **49**, 216–222.
- Cachada, A., Pereira, R., da Silva, E.F., Duarte, A. (2014). The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: State of the art and future challenges. *Science of The Total Environment* **472**, 463–480.
- Chaudhry, Q., Blom-Zandstra, M., Gupta, S., Joner, E. (2005). Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environmental Science and Pollution Research - International* **12**, 34–4.
- Cheng, K.Y., Wong, J.W.C. (2006). Effect of synthetic surfactants on the solubilization and distribution of PAHs in water/soil-water systems. *Environmental Technology* **27**, 835–844.
- Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D., Salvestrini, S. (2020). Sorption of organic pollutants by humic acids: A review. *Molecules* **25**, 918.

- Chibwe, L., Davie-Martin, C.L., Aitken, M.D., Hoh, E., Massey Simonich, S.L. (2017). Identification of polar transformation products and high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in contaminated soil following bioremediation. *Science of The Total Environment* **599-600**, 1099–1107.
- Chon, H.T., Lee, J.U., soo Lee, J. (2017). Chapter 15 - heavy metals contamination of mine soil, their risk assessment, and bioremediation*, en: Bech, J., Bini, C., Pashkevich, M.A. (Eds.), *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*. Academic Press, pp. 387–417.
- Cipullo, S., Prpich, G., Campo, P., Coulon, F. (2018). Assessing bioavailability of complex chemical mixtures in contaminated soils: Progress made and research needs. *Science of The Total Environment* **615**, 708–723.
- Covaci, A. (2014). Environmental fate and behavior, en: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*. Academic Press.
- C er monie, H., Dudal, Y., Buret, F. (2008). Pulsed electric field induced redistribution of fluorescent compounds from water-extractable soil organic matter. *European Journal of Soil Biology* **44**, 10–17.
- de Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C* **62**, 967–974.
- Du, C., Ren, X., Zhang, L., Xu, M., Wang, X., Zhuang, Y., Du, Y. (2016). Adsorption characteristics of phosphorus onto soils from water level fluctuation zones of the Danjiangkou Reservoir. *CLEAN – Soil, Air, Water* **44**, 975–983.
- Duan, L., Naidu, R., Liu, Y., Palanisami, T., Dong, Z., Mallavarapu, M., Semple, K.T. (2015). Effect of ageing on benzo[a]pyrene extractability in contrasting soils. *Journal of Hazardous Materials* **296**, 175–184.
- Duan, L., Palanisami, T., Liu, Y., Dong, Z., Mallavarapu, M., Kuchel, T., Semple, K.T., Naidu, R. (2014). Effects of ageing and soil properties on the oral bioavailability of benzo[a]pyrene using a swine model. *Environment International* **70**, 192–202.
- ECETOC (2013). Technical report no. 117: Understanding the relationship between extraction technique and bioavailability. <https://www.ecetoc.org/publication/tr-117-understanding-the-relationship-between-extraction-technique-and-bioavailability/>.

- Ehlers, G., Loibner, A. (2006). Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* **141**, 494–512.
- EPA (2009). Persistent organic pollutants: A global issue, a global response. <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>.
- Essington, M. (2003). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press.
- FAO, ITPS (2015a). *Status of the World's Soil Resources (SWSR) - Main Report*. Reporte técnico. UN. Rome, Italy.
- FAO, ITPS (2015b). *World Soil Charter*. Reporte técnico. FAO. Rome, Italy.
- Farrington, J., Takada, H. (2014). Persistent organic pollutants (POPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and plastics: Examples of the status, trend, and cycling of organic chemicals of environmental concern in the ocean. *Oceanography* **27**, 196–213.
- Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J. (2006). Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption. *Environmental Science & Technology* **40**, 3260–3266.
- Freitas, R., Marchesi, L., Oliveira, R., Mattos-Costa, F., Pereira, E., Bulhões, L., Santos, M. (2007). Methanol oxidation reaction on Ti/RuO₂(x)Pt(1-x) electrodes prepared by the polymeric precursor method. *Journal of Power Sources* **171**, 373–380.
- Gao, Y., Ren, L., Ling, W., Gong, S., Sun, B., Zhang, Y. (2010). Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates. *Bioresource Technology* **101**, 1159–1165.
- Gaur, N., Narasimhulu, K., Y, P. (2018). Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production* **198**, 1602–1631.
- Gill, R., Harbottle, M., Smith, J., Thornton, S. (2014). Electrokinetic-enhanced bioremediation of organic contaminants: A review of processes and environmental applications. *Chemosphere* **107**, 31–42.
- Gómez-Flores, P., Velasco-Álvarez, N., González, I., Sánchez-Vázquez, V. (2020). Biotechnological processes improved with electric fields: the importance of operational parameters selection. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **19**, 111–121.

- Gómez-Torres, S. (1991). *Preparación y caracterización de arcillas pilareadas*. Tesis de maestría. Departamento Universidad Autónoma Metropolitana.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M., Ángeles Cruz, Y., Bonilla-Fernández, N. (2010). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **25**, 15–22.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (Eds.) (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, Inc.
- Guenet, B., Leloup, J., Hartmann, C., Barot, S., Abbadie, L. (2011). A new protocol for an artificial soil to analyse soil microbiological processes. *Applied Soil Ecology* **48**, 243–246.
- Harayama, S. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design. *Current Opinion in Biotechnology* **8**, 268–273.
- Harmsen, J., Frintrop, P. (2003). *Non-halogenated and volatile compounds*. Blackwell Publishing.
- Harmsen, J., Hennecke, D., Hund-Rinke, K., Lahr, J., Deneer, J. (2019). Certainties and uncertainties in accessing toxicity of non-extractable residues (NER) in soil. *Environmental Sciences Europe* **31**, 99.
- Hassan, I., Mohamedelhasan, E., Yanful, E.K., Yuan, Z.C. (2015). Sorption of phenanthrene by kaolin and efficacy of hydraulic versus electroosmotic flow to stimulate desorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3**, 2301–2310.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1997). Biodegradation of organic compounds sequestered in organic solids or in nanopores within silica particles. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 2215–2221.
- He, J., Zheng, Y. (2010). Soil micro-interfaces control the fate of pollutants in soil environment, en: Xu, J., Huang, P. (Eds.), *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Heister, K., Lima, A. (2019). Soil heterogeneity and surfactant desorption influence PAH distribution during electroremediation at a tar oil–contaminated site. *Environmental Monitoring and Assessment* **191**, 625.

- Houba, V., Temminghoff, E., Gaikhorst, G., van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **31**, 1299–1396.
- Hoyle, F. (2013). Managing soil organic matter: A practical guide. <https://grdc.com.au/resources-and-publications/all-publications/publications/2013/07/grdc-guide-managingsoilorganicmatter>.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* **18**, 955–972.
- Hughes, C.B., Brown, D.M., Camenzuli, L., Redman, A.D., Arey, J.S., Vione, D., Wang, N., Vaiopoulou, E. (2020). Can a chemical be both readily biodegradable AND very persistent (vP)? Weight-of-evidence determination demonstrates that phenanthrene is not persistent in the environment. *Environmental Sciences Europe* **32**, 148.
- Hwang, S., Cutright, D.T.J. (2004). Evidence of underestimation in PAH sorption/desorption due to system nonequilibrium and interaction with soil constituents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **39**, 1147–1162.
- Jilling, A., Keiluweit, M., Contosta, A.R., Frey, S., Schimel, J., Schnecker, J., Smith, R.G., Tiemann, L., Grandy, A.S. (2018). Minerals in the rhizosphere: Overlooked mediators of soil nitrogen availability to plants and microbes. *Biogeochemistry* **139**, 103–122.
- Job, G., Hermann, F. (2006). Chemical potential—A quantity in search of recognition. *European Journal of Physics* **27**, 353–371.
- Jones, K., de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* **100**, 209–221.
- Kleber, M., Johnson, M.G. (2010). Chapter 3. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment, en: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press.
- Koenig, S. (2012). *Bioaccumulation of persistent organic pollutants (POPs) and biomarkers of pollution in Mediterranean deep-sea organisms*. Tesis de doctorado. Universidad de Barcelona.

- Kästner, M., Nowak, K.M., Miltner, A., Trapp, S., Schäffer, A. (2014). Classification and modeling of nonextractable residue (NER) formation of xenobiotics in soil – A synthesis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **44**, 2107–2171.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y., Naidu, R., Megharaj, M. (2017a). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* **168**, 944–968.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M. (2017b). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* **168**, 944–968.
- Kuzyakov, Y., Friedel, J., Stahr, K. (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry* **32**, 1485–1498.
- Lambert, J.F. (2018). 7 - organic pollutant adsorption on clay minerals, en: Schoonheydt, R., Johnston, C., Bergaya, F. (Eds.), *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier.
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K., Sarukkalige, R. (2017). Surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *Journal of Environmental Management* **199**, 46–61.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids part i. solids. *Journal of The American Chemical Society* **38**, 2221–2295.
- Lau, E.V., Gan, S., Ng, H.K. (2010). Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *International Journal of Analytical Chemistry* **2010**, 398381.
- Leahy, J.G., Colwell, R.R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological reviews* **54**, 305–315.
- Levenspiel, O. (Ed.) (1998). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley.
- Liu, H. (2016). Relationship between organic matter humification and bioavailability of sludge-borne copper and cadmium during long-term sludge amendment to soil. *Science of The Total Environment* **566-567**, 8–14.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Westall, J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology* **31**, 3341–3347.

- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V., Taneja, A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of northern india. *Aerosol and Air Quality Research* **12**, 515–525.
- Matsumoto, S., Ogata, S., Shimada, H., Sasaoka, T., Hamanaka, A., Kusuma, G. (2018). Effects of ph-induced changes in soil physical characteristics on the development of soil water erosion. *Geosciences* **8**, 134.
- Maxin, C., Kögel-Krabner, I. (1995). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. *European Journal of Soil Science* **46**, 193–204.
- McAllister, L., Semple, K. (2010). Role of clay and organic matter in the biodegradation of organics in soil, en: Barton, L., Mandl, M., Loy, A. (Eds.), *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective*. Springer.
- Šmídová, K., Hofman, J., Ite, A., Semple, K. (2016). Fate and bioavailability of ¹⁴C-pyrene and ¹⁴C-lindane in sterile natural and artificial soils and the influence of aging. *Environmental Pollution* **171**, 93–98.
- Motsara, M., Roy, R. (2008). Guide to laboratory establishment for plant nutrient analysis. FAO.
- Murillo-Rivera, B., Labastida, I., Barrón, J., Oropeza-Guzman, M., González, I., Teutli-Leon, M. (2009). Influence of anolyte and catholyte composition on tphs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation. *Electrochemical Acta* **54**, 2119–2124.
- Novák, V., Hlaváčiková, H. (2019). Soil-water interface phenomena, en: Novák, V., Hlaváčiková, H. (Eds.), *Applied Soil Hydrology*. Springer.
- NRC (2003). *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. The National Academies Press.
- Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Falay, E.O., Tuna, G., Altioek, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. (2016). Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere* **160**, 114–125.
- Okoro, H., Fatoki, O., Adekola, F., Ximba, B., Snyman, R. (2012). A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Open Access Scientific Reports* **1**, 1–9.

- Oleimani, M. (2012). Bioremediation: An environmental friendly solution for oil contaminated soils. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* **3**, e109.
- Ortega-Calvo, J., Stibany, F., Semple, K., Schaeffer, A., Parsons, J., Smith, K. (2020). Why Biodegradable Chemicals Persist in the Environment?. Springer.
- Ortega-Calvo, J.J., Harmsen, J., Parsons, J.R., Semple, K.T., Aitken, M.D., Ajao, C., Eadsforth, C., Galay-Burgos, M., Naidu, R., Oliver, R., Peijnenburg, W.J.G.M., Römbke, J., Streck, G., Versonnen, B. (2015). From bioavailability science to regulation of organic chemicals. *Environmental Science & Technology* **49**, 10255–10264.
- Ourari, A., Tennah, F., Ruiz-Rosas, R., Aggoun, D., Morallon, E. (2018). Bentonite modified carbon paste electrode as a selective electrochemical sensor for the detection of cadmium and lead in aqueous solution. *International Journal of Electrochemical Science* **13**, 1683–1699.
- Pan, B., Xing, B., Tao, S., Liu, W., Lin, X., Xiao, Y., Dai, H., Zhang, X., Zhang, Y., Yuan, H. (2007). Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere* **68**, 1262–1269.
- Pansu, M., Gautheyrou, J. (Eds.) (2006). *Handbook of soil analysis*. Springer.
- Pena-Mendez, M., Havel, J., Patocka, J. (2005). Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine* **3**, 13–24.
- Pennell, K.D. (2018). Specific Surface Area. John Wiley & Sons, Ltd.
- Pignatello, J. (2012). Dynamic interactions of natural organic matter and organic compounds. *Journal of Soils and Sediments* **12**, 1241–1256.
- Pignatello, J.J., Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* **30**, 1–11.
- PROFEPA (2014). Control de residuos peligrosos. http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/1370/1/mx/control_de_residuos_peligrosos.html.
- Reeder, R., Schoonen, M., Lanzirotti, A. (2006). Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **64**, 59–113.

- Reichenberg, F., Mayer, P. (2006). Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental toxicology and chemistry* **25**, 1239–45.
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S., Deng, R. (2018). Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of The Total Environment* **610-611**, 1154–1163.
- Riding, M.J., Doick, K.J., Martin, F.L., Jones, K.C., Semple, K.T. (2013). Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: Fundamentals to application. *Journal of Hazardous Materials* **261**, 687–700.
- Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M., Pennock, D. (2018). *Soil Pollution: A hidden reality*. FAO.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry* **66**, 1739–1758.
- Sabbah, I., Rebhun, M., Gerstl, Z. (2004). An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Contaminant Hydrology* **75**, 55–70.
- Saichek, R., Reddy, K. (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **35**, 115–192.
- Sanderman, J., Amundson, R. (2014). 10.7 - Biogeochemistry of decomposition and detrital processing, en: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 217–272.
- Schaumann, G.E. (2006). Soil organic matter beyond molecular structure part ii: Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **169**, 157–167.
- Schäffer, A., Kästner, M., Trapp, S. (2018). A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environmental Science Europe* **30**, 51.
- Schoonheydt, R., Johnston, C. (2013). Chapter 5 - Surface and interface chemistry of clay minerals, en: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier.

- SEMARNAT (2018a). *Informe de la situación del medio ambiente en México: Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave de desempeño ambiental y de crecimiento verde*. Reporte técnico.
- SEMARNAT (2018b). *Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados*. Reporte técnico.
- SEMARNAT (2018c). Sitios contaminados remediados según tipo de contaminante, competencia de la ASEA. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2018/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServlet2103.html.
- Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H. (2004). Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science & Technology* **38**, 228A–231A.
- Semple, K.T., Doick, K.J., Wick, L.Y., Harms, H. (2007). Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement. *Environmental Pollution* **150**, 166–176.
- Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I. (2003). Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science* **54**, 809–818.
- Senesi, N., Miano, T., Provenzano, M., Brunetti, G. (1991). Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* **152**, 259–271.
- Shan, Y., Qin, J., Harms, H., Wick, L.Y. (2020). Electrokinetic effects on the interaction of phenanthrene with geo-sorbents. *Chemosphere* **242**, 125161.
- Shetti, N.P., Nayak, D.S., Reddy, K.R., Aminabhvi, T.M. (2019). Chapter 10 - Graphene–clay-based hybrid nanostructures for electrochemical sensors and biosensors, en: Pandikumar, A., Rameshkumar, P. (Eds.), *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules*. Elsevier.
- Six, J., Bossuyt, H., Degryze, S., Denef, K. (2004). A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research* **79**, 7–31.

- Smernik, R.J., Kookana, R.S. (2015). The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere* **119**, 99–104.
- Sánchez-Vázquez, V., Shirai, K., González, I., Gutiérrez-Rojas, M. (2017). Fungal biocatalyst activated by an electric field: Improved mass transfer and non-specificity for hydrocarbon degradation in an airlift bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* **337**, 62–71.
- Sposito, G. (1984). *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Stevenson, F. (1982). *Humus chemistry genesis, composition, and reaction*. Willey Interscience.
- Stevenson, F.J. (Ed.) (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley.
- Suciu, N., Tanaka, T., Trevisan, M., Schuhmacher, M., Nadal, M., Rovira, J., Segui, X., Casal, J., Darbra, R., Capri, E. (2013). Environmental fate models, en: Bilitewski, B., Darbra, R.M., Barceló, D. (Eds.), *Global Risk-Based Management of Chemical Additives II: Risk-Based Assessment and Management Strategies*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sun, H., Tateda, M., Ike, M., Fujita, M. (2003). Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters. *Water Research* **37**, 2960–2968.
- Swartjes, F. (Ed.) (2011). *Dealing with Contaminated Sites: From Theory towards Practical Application*. Springer Netherlands.
- Tabak, H.H., Lazorchak, J.M., Lei, L., Khodadoust, A.P., Antia, J.E., Bagchi, R., Suidan, M.T. (2003). Studies on bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments: Bioavailability, biodegradability, and toxicity issues. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 473–482.
- Tan, K. (2003). *Chemical composition of humic matter*. Marcel and Dekker.
- Tan, K. (Ed.) (2010). *Principles of Soil Chemistry*. Boca Raton: CRC Press.
- Titaley, I.A., Simonich, S.L.M., Larsson, M. (2020). Recent advances in the study of the remediation of polycyclic aromatic compound (PAC)-contaminated soils: Transformation products, toxicity, and bioavailability analyses. *Environmental Science & Technology Letters* **En prensa**.

- Torres, C.M., Arce, P.E., Justel, F.J., Romero, L., Ghorbani, Y. (2018). Joule heating effects in electrokinetic remediation: Role of non-uniform soil environments: Temperature profile behavior and hydrodynamics. *Environments* **5**, 92.
- Totsche, K., Amelung, W., Gerzabek, M., Guggenberger, G., Klumpp, E., Knief, C., Lehndorff, E., Mikutta, R., Peth, S., Prechtel, A., Ray, N., Kögel-Knabner, I. (2018). Microaggregates in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **181**, 104–136.
- Trasatti, S. (2000). Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta* **45**, 2377–2385.
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B. (2020). The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. *Molecules* **25**, 2470.
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A. (2019). Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Soils and Sediments* **19**, 1890–1900.
- Umeh, A.C., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T. (2018a). Comparison of single- and sequential-solvent extractions of total extractable benzo[a]pyrene fractions in contrasting soils. *Analytical Chemistry* **90**, 11703–11709.
- Umeh, A.C., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T. (2018b). Time-dependent remobilization of nonextractable benzo[a]pyrene residues in contrasting soils: Effects of aging, spiked concentration, and soil properties. *Environmental Science & Technology* **52**, 12295–12305.
- Umeh, A.C., Panneerselvan, L., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T. (2019). Bioaccumulation of benzo[a]pyrene nonextractable residues in soil by *Eisenia fetida* and associated background-level sublethal genotoxicity (DNA single-strand breaks). *Science of The Total Environment* **691**, 605–610.
- USDA (1999). Examination and description of soil profiles. https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_054253.
- USDA-NCRS (2001). Rangeland soil quality—aggregate stability. https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_050964.pdf.
- USEPA (1984). *Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Reporte técnico.

- Vasseur, P., Cossu-Leguille, C. (1999). Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations. *Chemosphere* **62**, 1033–1042.
- Vázquez-Cuevas, G., Semple, K.T. (2017). Measurement of Hydrocarbon Bioavailability in Soil. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. pp. 231–246.
- Virto, I., Antón, R., Apesteguía, M., Plante, A. (2018). Chapter 9 - Role of Carbonates in the Physical Stabilization of Soil Organic Matter in Agricultural Mediterranean Soils. Academic Press.
- Volke-Sepúlveda, T., Velasco, J. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. INE-SEMARNAT.
- Vázquez-Cuevas, G. (2018). *The impact of plant root biomass on the biodegradation and bioaccessibility of hydrocarbons in soil*. Tesis de doctorado. Lancaster Environment Centre, Lancaster University.
- Vázquez-Cuevas, G., Lag-Brotons, A.J., Ortega-Calvo, J.J., Stevens, C.J., Semple, K.T. (2020). The effect of organic acids on the behaviour and biodegradation of ¹⁴C-phenanthrene in contaminated soil. *Soil Biology and Biochemistry* **143**, 107722.
- Wada, S.I., Umegaki, Y. (2001). Major ion and electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology* **35**, 2151–2155.
- Wang, C., Zhu, L., Zhang, C. (2015). A new speciation scheme of soil polycyclic aromatic hydrocarbons for risk assessment. *Journal of Soils and Sediments* **15**, 1139–1149.
- Wang, Q., Wen, J., Wen, Y., Zhang, Y., Zhang, N., Wang, Y., Bai, L., Su, S., Zeng, X. (2021). Alteration of soil-surface electrochemical properties by organic fertilization to reduce dissolved inorganic nitrogen leaching in paddy fields. *Soil and Tillage Research* **209**, 104956.
- Wang, X., Guo, X., Yang, Y., Tao, S., Xing, B. (2011). Sorption mechanisms of phenanthrene, lindane, and atrazine with various humic acid fractions from a single soil sample. *Environmental Science & Technology* **45**, 2124–2130.
- Wick, L.Y., Shi, L., Harms, H. (2007). Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants: A review of fundamental interactions. *Electrochimica Acta* **52**, 3441–3448.
- Wu, X., Zhu, L. (2016). Evaluating bioavailability of organic pollutants in soils by sequential ultrasonic extraction procedure. *Chemosphere* **156**, 21–29.

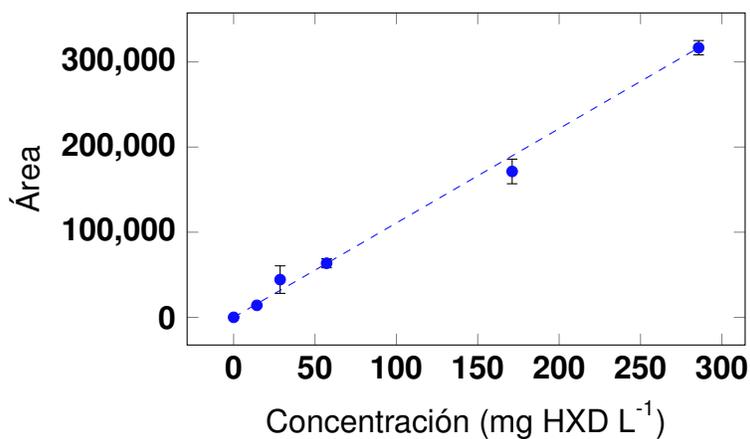
- Wu, X., Zhu, L. (2019). Prediction of organic contaminant uptake by plants: Modified partition-limited model based on a sequential ultrasonic extraction procedure. *Environmental Pollution* **246**, 124–130.
- Yaron, B., Dror, I., Berkowitz, B. (Eds.) (2012). *Soil-Subsurface Change*. Springer Berlin Heidelberg.
- Yeung, A.T., Gu, Y.Y. (2011). A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* **195**, 11–29.
- Yeung, A.T., non Hsu, C., Menon, R.M. (1997). Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Journal of Hazardous Materials* **55**, 221–237.
- Young, I., Crawford, J. (2004). Interactions and self-organization in the soil–microbe complex. *Science* **304**, 1634–1637.
- Yu, H., Huang, G., An, C., Wei, J. (2011). Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil–water system. *Journal of Hazardous Materials* **190**, 883–890.
- Yu, H., Xiao, H., Wang, D. (2014). Effects of soil properties and biosurfactant on the behavior of PAHs in soil-water systems. *Environmental Systems Research* **3**, 6.
- Yu, L., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T. (2018). Abiotic factors controlling bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: Putting together a bigger picture. *Science of The Total Environment* **613-614**, 1140 – 1153.
- Zhirong, L., Azhar Uddin, M., Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XDR analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **79**, 1013–1016.
- Zhou, Y., Zhang, R., Gu, X., Zhao, Q., Lu, J. (2014). Sorption characteristics of phenanthrene and pyrene to surfactant-modified peat from aqueous solution: The contribution of partition and adsorption. *Water Science and Technology* **71**, 296–302.

Apéndice

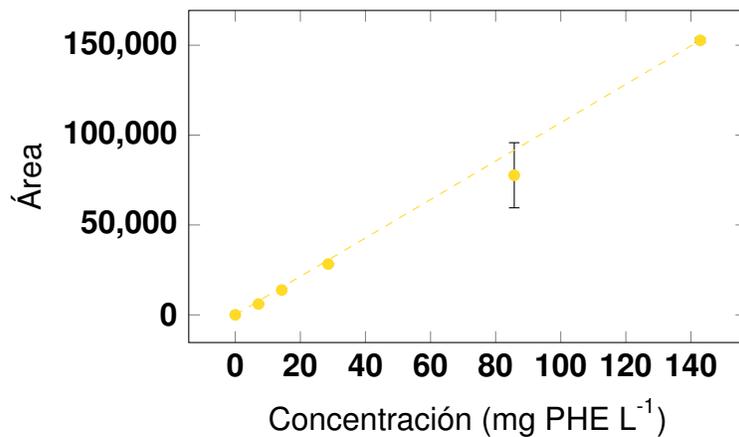
A.1. Curvas patrón

A continuación se presentan las curvas patrón para la cuantificación por estándares externos de los hidrocarburos a) hexadecano, b) fenantreno y c) pireno.

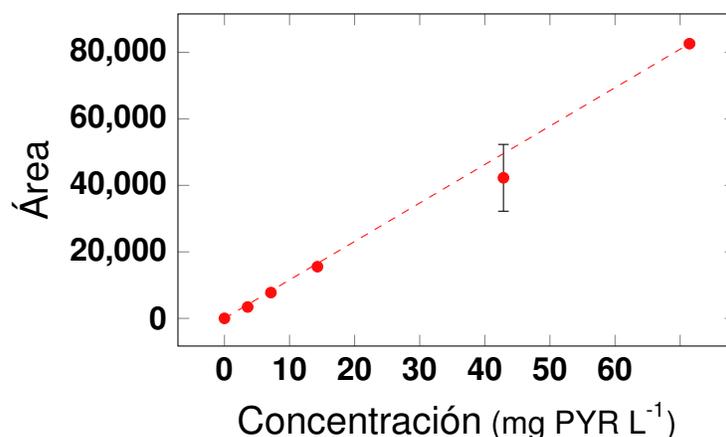
a)



b)



c)



A.2. Construcción y estabilidad del suelo artificial

Para poder llegar a conclusiones sobre el destino ambiental de contaminantes orgánicos es necesario tener certeza sobre la cantidad total de contaminantes presentes en la matriz de estudio. De acuerdo con esto, en este trabajo se construyó un suelo artificial según lo reportado por Guenet *y col.* (2011). La practicidad de este suelo artificial consiste en que para su construcción se utilizan materiales comerciales: arcillas, arena, y materia orgánica. El procedimiento para construir el suelo artificial se detalla en el siguiente diagrama.

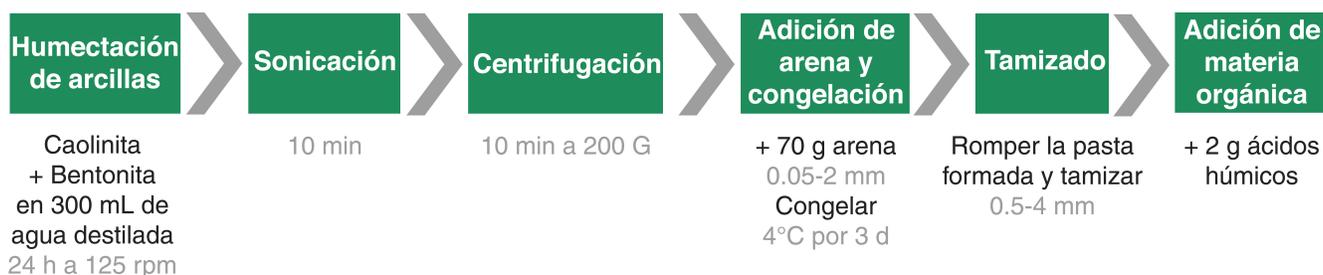


Figura A.2.1: Protocolo para construcción de suelo artificial

En el protocolo propuesto por Guenet *y col.* (2011) se considera obtener 100 g de suelo. Para fines de este estudio, las cantidades en masa de cada componente se redujeron a una cuarta parte (Tabla A.1).

Tabla A.2.1: Proporciones másicas de cada componente del suelo artificial

Autor	Peso (g)					Masa total
	Caolinita	Bentonita	Arena	Ac. Húmico	Ac. Fúlvico	
Guenet <i>y col.</i> (2011)	20	10	70	2		102
Gómez <i>y col.</i> (2021)	5	2.5	17.5	0.25	0.25	25.5

Otra diferencia con lo propuesto en el protocolo fue la adición de ácidos fúlvicos a la mezcla de suelo, con el fin de tener dos sustancias húmicas con características diferentes. El suelo artificial se muestra en la siguiente figura.

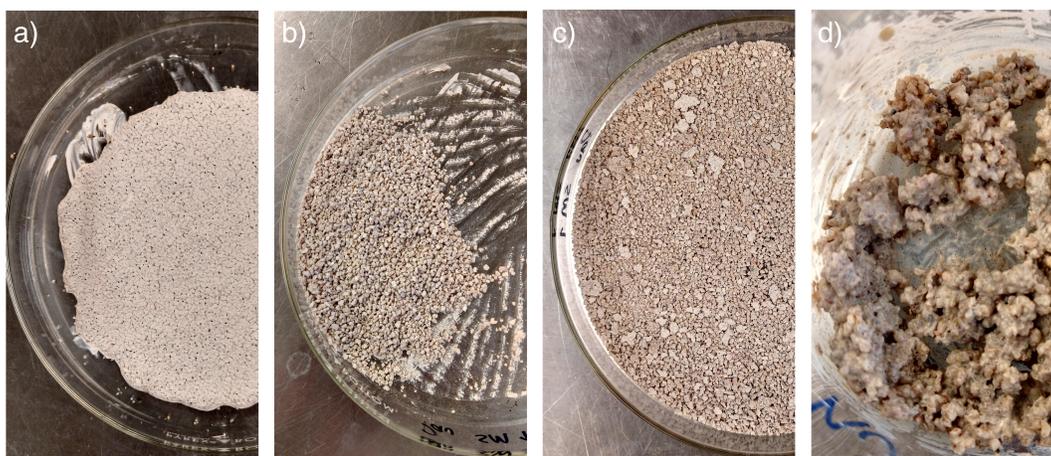


Figura A.2.2: Etapas del procedimiento de construcción del suelo artificial: a) después de congelación de mezcla arcillas-arena, b) antes del tamizado de la mezcla arcillas arena, c) después del tamizado de la mezcla arcillas arena, y d) después de la adición de la mezcla de ácidos húmicos

Las muestras de suelo artificial obtenidas se sometieron a una prueba de estabilidad de agregados (USDA-NCRS, 2001), ya que para evaluar el destino ambiental de los hidrocarburos es necesario que el suelo mantenga sus propiedades estructurales. Las pruebas se hicieron en suelo artificial secado al aire y tamizado a un tamaño de partícula de 1-2 mm (Figura A.2.3.a). El suelo se colocó dentro de un dispositivo hecho de malla fina (Figura A.2.3.b), mismo que se colocó dentro de un vaso de precipitados que se llenó con agua destilada hasta cubrir la totalidad del suelo (Figura A.2.3.c).



Figura A.2.2: Evaluación de la estabilidad de los agregados de suelo artificial a) muestra de suelo tamizada, b) muestra de suelo dentro del dispositivo de malla, y c) muestra dentro del dispositivo de malla sumergido en agua destilada

La muestra se dejó en contacto con agua durante dos horas y, después de este tiempo, se cuantificó la pérdida de peso. Además, debido a la necesidad de tener muestras estériles, se evalúa el efecto de la esterilización sobre la estabilidad de los agregados. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla A.2.2: Evaluación de la estabilidad de agregados de suelo artificial como pérdida de peso antes y después del proceso de esterilización

Suelo inicial	Suelo tamizado	Peso (g)		Masa perdida	% pérdida de peso
		Canasta	Suelo tamizado + canasta		
11.097 ± 0.13	8.038 ± 1.11	3.922 ± 0.39	11.960 ± 1.5	0.627 ± 0.01	5.6 ± 0.81

De acuerdo con los resultados de la Tabla A.2, la pérdida de peso en los agregados fue despreciable; sin embargo, al final de las pruebas la materia orgánica del suelo artificial se había desprendido completamente, lo que indicaba que los agregados perdieron estabilidad estructural. Por esta razón, el uso del suelo artificial para los experimentos fue descartado.

A.3. Fisisorción de N₂: modelos BET y BJH

La fisisorción de N₂ es una técnica analítica de que utiliza datos de adsorción y desorción de gases para caracterizar superficies porosas. Los datos que proporciona regularmente se analizan utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para determinar el área superficial específica, y el método BJH (Barrett–Joyner–Halend) para determinar la distribución del tamaño de los poros. A continuación se describen particularidades de ambos métodos.

La adsorción física de gases por sólidos mesoporosos, en la gran mayoría de los casos, proporciona una isoterma de Tipo IV (Figura A.4.1).

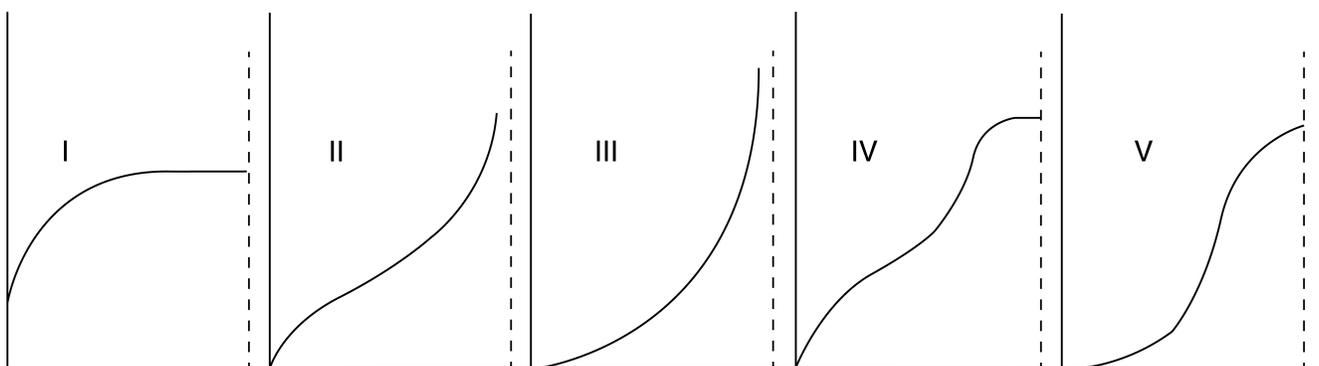


Figura A.4.1: Tipos de isothermas para V_m vs. $\frac{p}{p_0}$ (Fuente: Gregg y Sing (1982))

Para este tipo de isoterma y un gas en un sólido en particular, es posible derivar un valor para la capacidad mono-capa del sólido, dato que a su vez puede ser usado para calcular el área específica del mismo. La capacidad de mono-capa se define como la cantidad de adsorbato que puede acomodarse en una mono-capa única en la superficie de una unidad de masa del sólido (1 g) (Gregg y Sing, 1982). Está relacionado con el área específica A , el área superficial de 1 g de sólido por la siguiente ecuación:

$$A = V_m a_m L \quad (\text{A-1})$$

Donde a_m es el promedio de área ocupado por una molécula de adsorbato en la mono-capa completa, L es la constante de Avogadro y V_m son los moles de adsorbato por gramo de adsorbente (Figura A.4.2). Adoptando el mecanismo propuesto por Langmuir (1916), Brunauer y *col.* (1938) extendieron el modelo para multicapas de adsorbato sobre la superficie de un sólido, conocido como modelo BET.

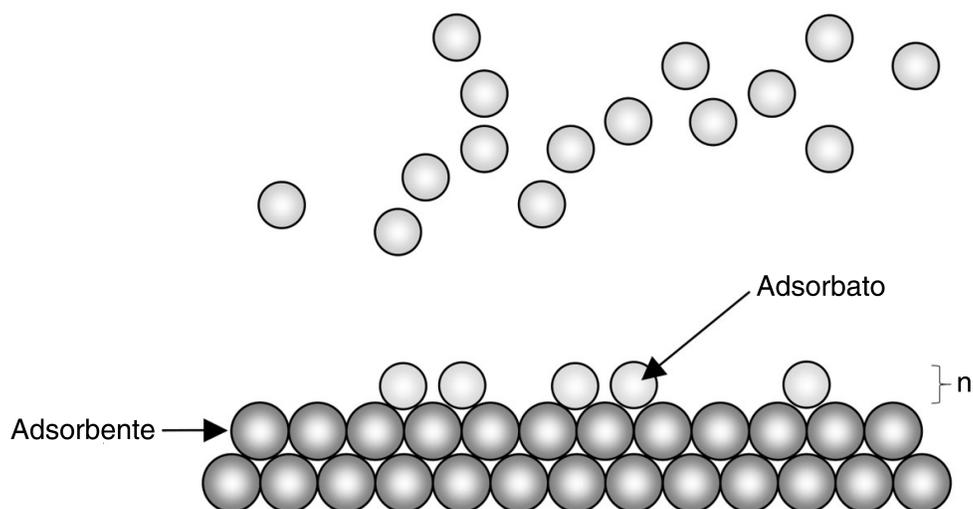


Figura A.4.2: Esquema ilustrativo adsorbato-adsorbente (Fuente: elaboración propia)

Para ésto, y siguiendo con el postulado de equilibrio dinámico, los autores propusieron que la velocidad de evaporación de las moléculas adsorbidas en la capa n debe ser igual a la velocidad de condensación de las moléculas adsorbidas sobre la capa $n-1$. El modelo BET esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{\text{ads}} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{A-2})$$

Donde el parámetro C está en función del calor neto de adsorción $\Delta q = RT \ln C$ que se puede calcular como $C = \frac{m}{b} + 1$

Este modelo utiliza las siguientes suposiciones:

1. En todas las capas, excepto en la primera, el calor de adsorción es igual al calor molar de condensación del adsorbato.
2. En todas las capas, excepto en la primera, las condiciones de evaporación-condensación son idénticas.
3. Cuando $p = p_0$, se produce la condensación total del adsorbato sobre la superficie del sólido.

Por otra parte, a partir de los datos de desorción el modelo BJH utiliza la ecuación de Kelvin modificada para relacionar la cantidad de adsorbato eliminado de los poros del material a medida que la presión relativa $\frac{p}{p_0}$ disminuye, y con esto se determina la distribución de tamaños de

poro en una muestra mesoporosa. La importancia de ambos métodos radica en que permiten conocer características microtopológicas de sólidos mesoporosos a través de sus capacidades de adsorción (Rouquerol *y col.*, 1994).

A.4. Efectos de la esterilización sobre las muestras de suelo

Las muestras de suelo estériles se sometieron a los procedimientos de caracterización, con el fin de conocer la influencia del proceso de esterilización sobre sus propiedades. En la Tabla A.3.1 se muestran las características fisicoquímicas de las muestras de suelo antes y después de ser esterilizadas.

Tabla A.3.1: Características fisicoquímicas de las muestras de suelo sin esterilizar y después de ser sometidas a 3 ciclos de esterilización

Ciclos de esterilización	pH	CC (% p/p)	MO (% p/p)	CIC (mmol kg ⁻¹)	Arena (% p/p)	Arcilla (% p/p)	Limo (% p/p)
0	6.60 ± 0.36	38 ± 3.04	5.47 ± 0.30	14.2 ± 0.35	47.6	22	30.4
3	6.68 ± 0.03	46.24 ± 2.3	4.93 ± 0.04	15.8 ± 0.64	53	21.8	25.2

De acuerdo con los resultados, la mayoría de las propiedades fisicoquímicas del suelo no fueron afectadas después de 3 ciclos de esterilización, a excepción de la capacidad de campo, que fue la propiedad física donde se observó una ligera modificación. Además, se evaluó el efecto de la esterilización sobre la microtopología del suelo por medio de pruebas de fisisorción de nitrógeno.

Las isotermas de sorción de la Figura A.3.1 muestran que el proceso de esterilización no tuvo cambios significativos sobre el volumen adsorbido de gas durante las pruebas de fisisorción de nitrógeno, ni sobre el proceso de histéresis característico de la muestra de suelo utilizada en este estudio (Isoterma tipo IV). Estos datos de adsorción y desorción se utilizaron en el modelo BET para determinar el área superficial de la muestra de suelo y la distribución de tamaños de poro.

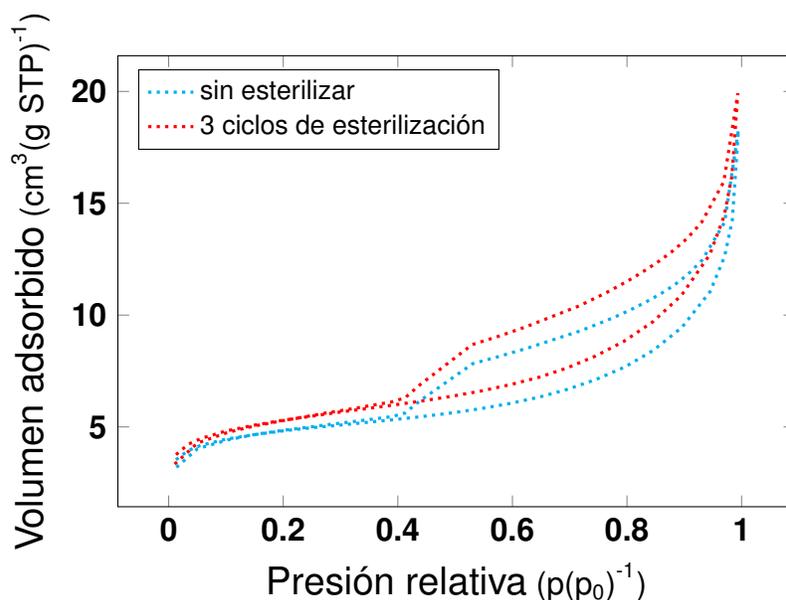


Figura A.3.1: Isoterma de fisiorción para la muestra de suelo sin esterilizar y después de 3 ciclos de esterilización (STP: condiciones estándar de temperatura y presión)

La Tabla A.4.1 resume los parámetros obtenidos a partir de este modelo para la muestra de suelo sin esterilizar y después de 3 ciclos de esterilización.

Tabla A.4.1: Pruebas de adsorción de N₂ en la muestra de suelo sin esterilizar y después de 3 ciclos de esterilización

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Tamaño de partícula (nm)	V _m (cm ³ (g STP) ⁻¹)	C
Sin esterilizar	18.729	5.27387	320.3586	3.647	-44.95
3 ciclos de esterilización	17.027	5.143	352.384	3.236	-38.15

STP: condiciones estándar de temperatura y presión

El modelo BET presentó un buen ajuste en un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.35 ($R^2=0.9908$ para suelo con 3 ciclos de esterilización y $R^2=0.9923$ para suelo con 0 ciclos de esterilización). De acuerdo con lo anterior se puede concluir que la estructura de los poros no fue afectada por el proceso de esterilización. Para corroborar este resultado, se evaluó la distribución de tamaños de poro en la muestra de suelo.

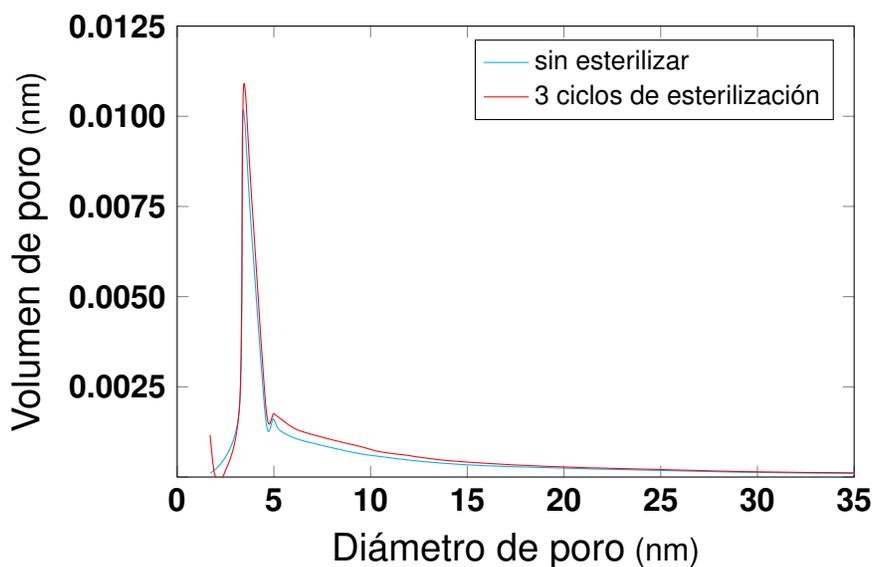


Figura A.3.2: Distribución de tamaños de poro en la muestra de suelo sin esterilizar y después de 3 ciclos de esterilización

No se encontraron cambios significativos entre la distribución de tamaños de poro de la muestra de suelo sin esterilizar y la muestra de suelo después de 3 ciclos de esterilización. El diámetro promedio de poro se mantuvo cerca de los 5 nm. De acuerdo con la información obtenida, el suelo utilizado en este estudio puede clasificarse como un material con una baja área específica comparada con una muestra de arcillas, sin embargo, se encuentra en el intervalo normal de área específica para suelos, dato que puede variar desde 1 a 800 m² g⁻¹ (Pennell, 2018).

Con este conjunto de resultados se concluye que los efectos del proceso de esterilización sobre las propiedades fisicoquímicas y microestructurales de las muestras de suelo fueron mínimos, y se observaron solamente sobre la capacidad de campo.

A.5. Difracción de rayos X

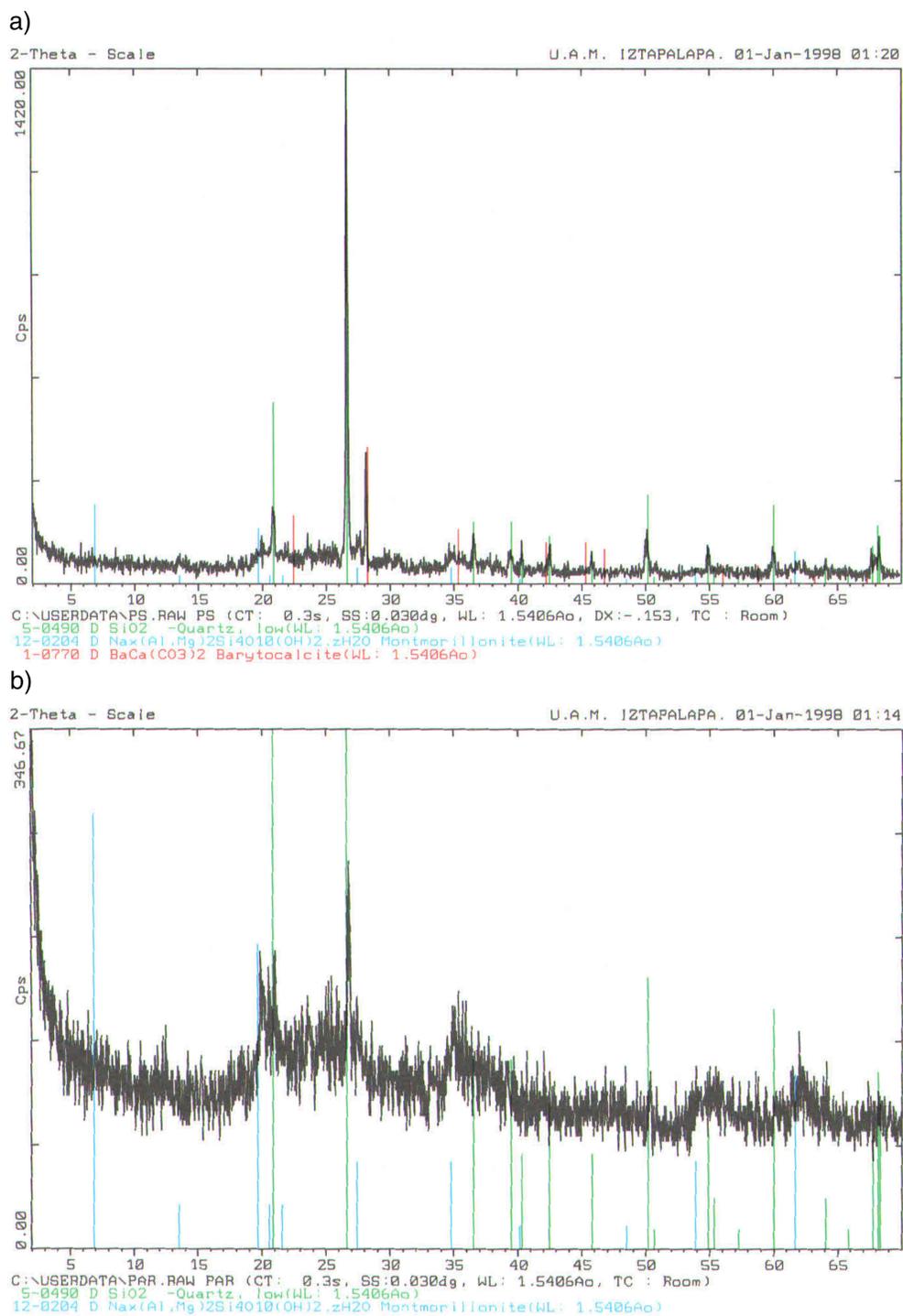


Figura A.5.1: Difracción de rayos X para la muestra de a) suelo y b) estándar de montmorillonita sódica

A.6. Cinética de pseudo-primer orden

Para determinar el tiempo en el que los procesos de adsorción y desorción que suceden entre el suelo y los hidrocarburos alcanzan el equilibrio, se realizó una cinética de adsorción donde los datos experimentales se ajustaron a un modelo de pseudo-primer orden. Este modelo permitió determinar los parámetros cinéticos de adsorción.

Para el desarrollo del modelo se consideró al proceso de adsorción/desorción de hidrocarburos en las partículas del suelo como una reacción reversible de primer orden (Levenspiel, 1998), en la que hidrocarburos en una fase líquida (c) se adsorben de manera reversible a las partículas de suelo (q) conforme a la siguiente ecuación



donde la concentración en el líquido (C_c) y la concentración en el sólido (C_q) están definidas en función de las concentraciones iniciales en ambas fases (C_{i0}), los coeficientes estequiométricos (ν_{ij}), y el avance de la reacción (ξ_j)

$$C_i = C_{i0} + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \xi_j \quad (\text{A-4})$$

Tomando en cuenta la estequiometría de la reacción, entonces, la concentración en el líquido (C_c) se puede definir en función del avance de la reacción y la concentración inicial en la fase líquida (C_{c0}) de la siguiente manera

$$C_c = C_{c0} - \xi_1 + \xi_2 \quad (\text{A-5})$$

$$C_{c0} - C_c = \xi_1 - \xi_2 \quad (\text{A-6})$$

$$\xi_1 - \xi_2 = C_{c0} \chi_{c0} \quad (\text{A-7})$$

de lo anterior se puede definir al grado de conversión (χ_c) de c como

$$\chi_c = \frac{C_{c0} - C_c}{C_{c0}} \Rightarrow C_c = C_{c0}(1 - \chi_c) \quad (\text{A-8})$$

De manera similar que en la fase líquida, la concentración en la fase sólida (C_q) se define en función del coeficiente estequiométrico ($\nu_{qj} = 1$), la concentración inicial en la fase sólida (C_{q0}), y el avance de la reacción como

$$C_q = C_{q0} + \xi_1 - \xi_2 \quad (\text{A-9})$$

De acuerdo con la definición para χ_c , entonces la concentración en la fase sólida (C_q) puede definirse en términos de la concentración en la fase líquida (C_c) conforme a la siguiente ecuación

$$C_q = \frac{C_{c0}C_{q0}}{C_{c0}} + C_{c0}\chi_c = C_{c0}(M + \chi_c), \quad \text{donde } M = \frac{C_{q0}}{C_{c0}} \quad (\text{A-10})$$

Por otra parte, considerando a la tasa de reacción r como

$$r = \frac{r_c}{\nu_{cj}} = \frac{r_q}{\nu_{qj}} \quad (\text{A-11})$$

$$r = -r_c = r_q = -\frac{dC_c}{dt} = \frac{dC_q}{dt} \quad (\text{A-12})$$

que puede definirse en términos de la conversión de c en q , entonces

$$\frac{dC_q}{dt} = -\frac{dC_c}{dt} = C_{c0} \frac{d\chi_c}{dt} = k_1(C_{c0} - C_{c0}\chi_c) - k_2(C_{c0}M + C_{c0}\chi_c) \quad (\text{A-13})$$

$$-\frac{dC_c}{dt} = k_1 C_{c0} - k_2 C_{q0} \quad (\text{A-14})$$

En el equilibrio, $-\frac{dC_c}{dt} = 0$. De esta forma, la constante de equilibrio, en función de $C_{c\text{ eq}}$ y $C_{q\text{ eq}}$, se describe como

$$K_{\text{eq}} = \frac{C_{q\text{ eq}}}{C_{c\text{ eq}}} = \frac{M + \chi_{c\text{ eq}}}{1 - \chi_{c\text{ eq}}} \quad (\text{A-15})$$

también se puede definir a la constante de equilibrio K_{eq} como la relación entre la constante de formación del producto q_i y su desaparición de la siguiente manera

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{A-16})$$

La combinación de las tres ecuaciones anteriores permite obtener una ecuación en términos de la conversión en el equilibrio $\chi_{c\text{ eq}}$

$$\frac{d\chi_c}{dt} = \frac{k_1(M + 1)(\chi_{c\text{ eq}} - \chi_c)}{M + \chi_{c\text{ eq}}} \quad (\text{A-17})$$

A partir de datos experimentales en términos de la conversión en el equilibrio ($\chi_{c\text{ eq}}$), la reacción se puede ver como una cinética de adsorción de pseudo-primer orden, que al integrarse se transforma en

$$\ln(C_c - C_{c\text{ eq}}) = \ln(C_{c0} - C_{c\text{ eq}}) - \frac{M + 1}{M + 1 - \frac{C_{c\text{ eq}}}{C_{c0}}} k_1 t \quad (\text{A-18})$$

ésta última ecuación está expresada en términos de concentraciones puntuales en la fase líquida (C_c), concentraciones iniciales en la fase líquida (C_{c0}), concentraciones en el equilibrio en la fase líquida ($C_{c\text{ eq}}$), y tiempos, todos parámetros medibles. Por otra parte, la forma de la

ecuación anterior asemeja la ecuación de una recta ($y = mx + b$), por lo tanto, se puede hacer una regresión lineal para obtener el valor de k_1 utilizando

$$\ln(C_c - C_{c\text{eq}}) \text{ vs } t \quad (\text{A-19})$$

donde

$$m = \frac{M + 1}{M + 1 - \frac{C_{c\text{eq}}}{C_{c0}}} k_1 \quad (\text{A-20})$$

y

$$b = \ln(C_{c0} - C_{c\text{eq}}) \quad (\text{A-21})$$

Además, utilizando la definición de la constante de equilibrio K_{eq} , la ecuación permite obtener una ecuación para cada concentración puntual en la fase líquida y en la fase sólida. De esta manera, se obtuvieron dos ecuaciones, una para la concentración puntual teórica en la fase líquida.

$$C_c = C_{c\text{eq}} + (C_{c0} - C_{c\text{eq}}) \exp\left(-\frac{M + 1}{M + \chi_{c\text{eq}}} k_1 t\right) \quad (\text{A-22})$$

y como

$$C_q = C_{c0} + C_{q0} - C_c \quad (\text{A-23})$$

entonces se obtiene una ecuación para la concentración puntual teórica en la fase sólida

$$C_q = C_{q0} + C_{c0} - (C_{c\text{eq}} (1 - \exp\left(-\frac{M + 1}{M + \chi_{c\text{eq}}} k_1 t\right))) \quad (\text{A-24})$$

A.7. Termodinámica de la interfase suelo-agua de poro

El potencial químico es una propiedad que se refiere a la energía libre contenida en una sustancia, que depende directamente de la temperatura y presión de los sistemas, de la naturaleza de las especies iónicas presentes en solución y su capacidad para mezclarse con otras (Job y Hermann, 2006). Este potencial hace referencia a la tendencia de una sustancia para reaccionar, transformarse o migrar dentro de un sistema, y se representa por medio de la letra griega μ para cualquier especie i en una fase j de la siguiente manera:

$$\mu_i^j = \mu_i^{\circ j} + RT \ln a^j \quad (\text{A-25})$$

donde μ° se refiere al potencial químico estándar de la sustancia i (hidrocarburo) en la fase j en el estado estándar, relacionado con la interacción de la especie i con la fase j ; R la constante de los gases; T la temperatura absoluta (K); y a la actividad de la especie i en la fase j .

Como se muestra en la Ecuación (A-25), el potencial químico de la especie i en la fase j depende de su actividad; por lo que puede manipularse modificando la concentración de la especie i o las interacciones que forma con la fase j . Por ejemplo, una estrategia comúnmente utilizada con fines de remediación es la adición de moléculas con actividad superficial (surfactantes o biosurfactantes), que favorecen la desorción de hidrocarburos (especie i) al modificar su interacción con el suelo (especie j). En ocasiones, este enfoque resulta poco práctico debido a que los surfactantes químicos se consideran peligrosos al rebasar cierto umbral de concentración; mientras que los biosurfactantes llegan a tener precios más elevados o su producción *in situ* depende de reacciones biológicas que necesitan tiempos largos. Es importante tomar en cuenta que el potencial químico de las especies se define respecto a la fase donde ésta se encuentre; sin embargo, cuando el número de fases dentro de un sistema aumentan, las condiciones químicas cambian. Suponiendo que dentro de un sistema existen dos fases: la fase j y la fase k que están separadas entre sí por medio de una superficie divisoria (Figura 10.1).

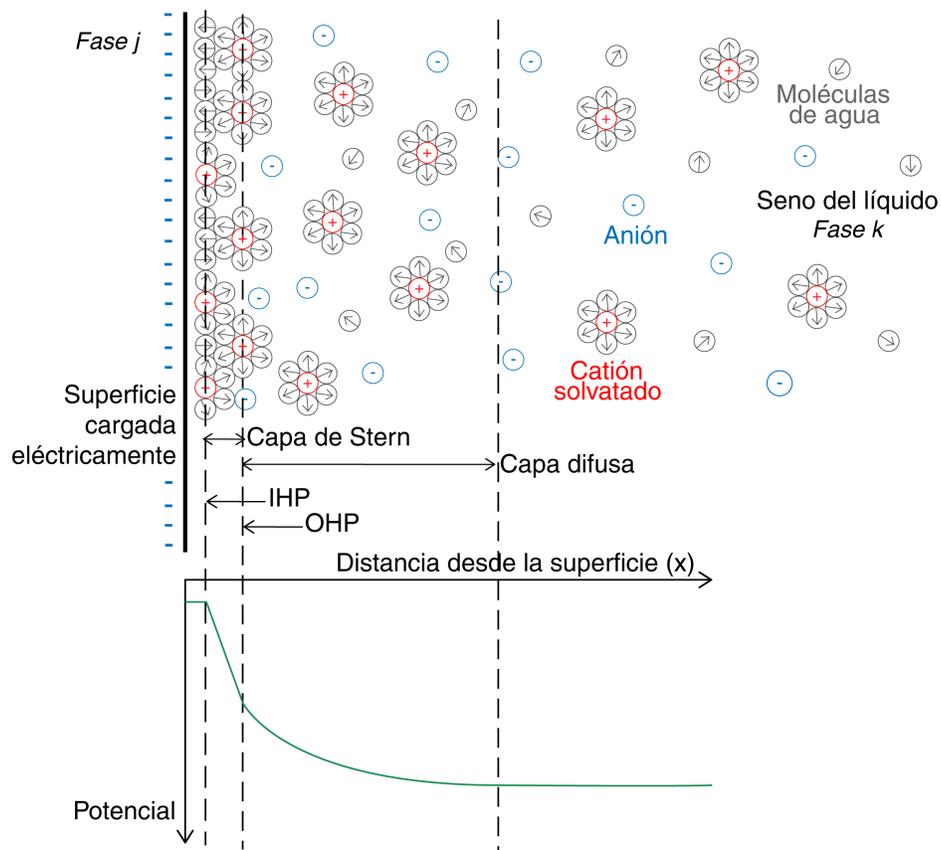


Figura 10.1: Estructura de la doble capa eléctrica de acuerdo con el modelo de Stern y el correspondiente cambio de potencial respecto a la distancia de la superficie cargada (Fuente: elaboración propia)

Idealmente, las propiedades de las fases serían las mismas hasta el punto donde se encontrarían la una con la otra; no obstante, el encuentro de las dos fases genera la formación de una región nueva. Este sitio (Figura 10.1) es una región de transición que presenta características diferentes a las de cada fase de manera individual, y a su vez, afectan a las moléculas y los procesos sucediendo dentro de ella (Bard y Faulkner, 2001). La magnitud de las afectaciones dependerá de la estructura y las características químicas y electroquímicas de las fases j y k (Essington, 2003). La particularidad de esta región se define por las diferencias entre las dos fases, mismas que se conocen como *excesos superficiales* (σ^R , donde $R = j + k$).

El desarrollo matemático para la obtención de esta variable termodinámica se resume a continuación, según lo descrito por Bard y Faulkner (2001). Los excesos superficiales están definidos para cualquier propiedad extensiva dentro de el sistema, por ejemplo, para la energía electroquímica libre como:

$$d\bar{G}^\sigma = d\bar{G}^S - d\bar{G}^R \quad (\text{A-26})$$

La energía electroquímica libre propia del sistema (\bar{G}^R) depende de las variables comunes que son la temperatura, la presión, y las cantidades molares de los componentes. Por otra parte, la energía electroquímica libre propia de la interfase (\bar{G}^S) depende, además de las propiedades mencionadas para el sistema completo, del área de esta interfase. Esto se presenta en cualquier tipo de interfases, ya que tienden a la condición donde se minimice su área interfacial. De esta manera, los términos que componen la Ecuación (A-26) se descomponen como:

$$d\bar{G}^S = \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial n_i^S} \right) dn_i^S \quad (\text{A-27})$$

$$d\bar{G}^R = \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial A} \right) dA + \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial n_i^S} \right) dn_i^S \quad (\text{A-28})$$

Tomando en consideración un sistema donde la temperatura y la presión se mantienen constantes, entonces ambos términos de las Ecuaciones (A-27) y (A-28) resultan despreciables. Además, los últimos términos de ambas ecuaciones hacen referencia al potencial electroquímico, definido como:

$$\bar{\mu}_i^j = \mu_i^j + z_i F \varphi^j \quad (\text{A-29})$$

donde $\bar{\mu}_i^j$ se refiere al potencial electroquímico, μ_i^j al potencial químico, z a la valencia del ion i , F a la constante de Faraday y φ^j al potencial eléctrico de Galvani de la fase sólida j . Finalmente, el término dependiente del área en la ecuación (A-28) se conoce como tensión superficial, y se representa con el símbolo γ . La tensión superficial es una propiedad termodinámica clave

en los procesos de desorción y adsorción que ocurren en la región interfacial. Tomando en cuenta las simplificaciones y definiciones anteriores, la Ecuación (A-26) se reescribe como:

$$d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i^j dn_i^\sigma \quad (\text{A-30})$$

Si se toma en cuenta que A y n_i^σ son variables extensivas, entonces \bar{G}^σ será también una propiedad extensiva y una función lineal homogénea, lo que permite definir la función en términos de las mismas variables, es decir, se cumple con el postulado del Teorema de Euler. Además, si obtiene la derivada total, se iguala con la Ecuación (A-31), y se hace un acomodo de los términos obtenemos:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i^j \quad (\text{A-31})$$

donde Γ_i representa el exceso superficial de concentración para la especie i . De esta forma queda en evidencia que el cambio en la tensión superficial dependerá de este término, además del potencial electroquímico de las especies. De acuerdo con el desarrollo matemático anterior, el cambio en la tensión superficial depende de la modificación del exceso superficial. En un sistema electroquímico, el exceso superficial se modifica por medio de la imposición de un campo eléctrico, que modifica el exceso de carga en la fase sólida j del sistema.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00245

Matrícula: 2171802192

Especiación de hidrocarburos en un suelo modificado por un campo eléctrico y su relación con el destino ambiental

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 11:00 horas del día 2 del mes de junio del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. TANIA LORENA VOLKE SEPULVEDA
DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMAN
DRA. GABRIELA MARISOL VAZQUEZ CUEVAS
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES



Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN BIOTECNOLOGIA
DE: ANA PAULINA GOMEZ FLORES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

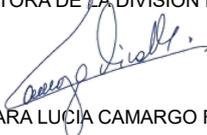
Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.


ANA PAULINA GOMEZ FLORES
ALUMNA

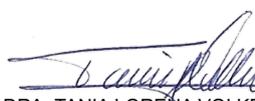
REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBS


DRA. SARA LUCIA CAMARGO RICALDE

PRESIDENTA


DRA. TANIA LORENA VOLKE SEPULVEDA

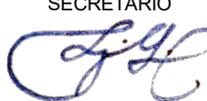
VOCAL


DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA
GUZMAN

VOCAL


DRA. GABRIELA MARISOL VAZQUEZ
CUEVAS

SECRETARIO


DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella