



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

POSGRADO EN BIOTECNOLOGÍA

TESIS

"Estimación del secuestro de hidrocarburos en suelo: efecto del contenido y características de la materia orgánica"

Para obtener el grado de
DOCTORA EN BIOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

M.C.A. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez

Co-Directores:

Dra. Tania L. Volke Sepúlveda

Dr. Sergio A. Gómez Torres

Asesor:

Dr. Ildelfonso J. Díaz Ramírez

Ciudad de México a 14 de Julio de 2022

“El Doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, con la referencia 001466”

Este trabajo se realizó con el apoyo del CONACyT (CVU: 405561 / No. de Becario: 257878 / Proyecto de Ciencia Básica: 287972-Z) en el Laboratorio de Residuos Sólidos y Bioingeniería Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.

Los resultados de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral se publicaron en un artículo en revista indexada:

- Velázquez-Vázquez, V., Gómez, S., Gutiérrez-Rojas, M., Díaz-Ramírez, I., & Volke-Sepúlveda, T. (2022). Estimation of hydrocarbon sequestration in soils: influence of the chemical characteristics of humic substances. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 21(1), IA2660.
DOI: <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA2660>

Ciudad de México a 14 de Julio de 2022.

El jurado designado por la

División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Unidad Iztapalapa aprobó la tesis

"Estimación del secuestro de hidrocarburos:

efecto del contenido y naturaleza de la materia orgánica"

que presentó la

M.C.A. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez

Comité Tutorial:

Co-Directora: Dra. Tania L. Volke Sepúlveda

Co-Director: Dr. Sergio A. Gómez Torres

Asesor: Dr. Ildfonso J. Díaz Ramírez

Jurado:

Presidente: Dr. Ildfonso Jesús Díaz Ramírez

Secretaria: Dra. Gabriela Marisol Vázquez Cuevas

Vocal: Dr. Sergio Alejandro Medina Moreno

Vocal: Dr. Carlos Mario Morales Bautista

Agradecimientos

A Marianito, por aceptarme en su grupo de investigación después de una videollamada y una interesante plática. Gracias Marianito por confiar en mi, por crearme capaz de aprender y llevar a cabo un proyecto del cual no tenía experiencia previa, por transmitirme tu pasión por la ciencia, por la vida, por la música y por los pequeños detalles. Gracias también por enseñarme que las cosas cambian desde la perspectiva que se analizan, que ver de lejos el problema genera más opciones de solución. Infinitamente gracias.

A la Dra. Tania Volke, por aceptar el reto de terminar esta investigación de la mejor manera posible a pesar de las circunstancias. Por darme su apoyo siempre sin importar día ni hora y por contribuir continuamente a mejorar el trabajo. Mil gracias por ser una gran guía, mi admiración y cariño, siempre.

Al Dr. Sergio Gómez, por ayudarme a realizar algunos análisis, entender los procesos y desarrollar ecuaciones, por su gran paciencia y acompañamiento, muchísimas gracias.

Al Dr. Ildelfonso Díaz, por su apoyo para realizar trabajo de campo y por recibirme en su Laboratorio como si fuera de casa. Por sus recomendaciones, pláticas y sugerencias, le estoy muy agradecida.

A la Dra. Gabriela Vázquez y al Dr. Carlos Morales, por sus valiosas observaciones y sugerencias que ayudaron a mejorar esta investigación.

A la Dra. Gloria y a la Dra. Nancy, por siempre brindarme su apoyo incondicional.

A Bety, por su orientación y apoyo en un sinfín de cosas.

A Víctor Sánchez, porque ayudarme desde antes incorporarme al laboratorio y seguirlo haciendo durante toda la investigación.

A Mary Saurett, por su invaluable amistad, apoyo y disposición para realizar muestreo y ayudarme en lo que necesitara.

A mis amigas del alma, quienes me ayudaron a mantenerme feliz en el laboratorio y en casa: Pau, Bris, Sina, Liz, Jess y Yesi.

Especialmente a Dios y a mi invaluable familia, quienes me dieron ánimo, fuerza, amor y apoyo en todos aspectos para alcanzar esta meta: mi mami, mi papi, mis hermanas Les y Gaby, mi abuelita Chata, mis sobrinos, mis tías, mis primas y mis cuñados.

Resumen

Cuando contaminantes como los hidrocarburos entran en contacto con el suelo, uno de los posibles destinos ambientales es el secuestro, el cual consiste en la retención del hidrocarburo en la matriz del suelo. La materia orgánica (MO) es un componente del suelo determinante para que el secuestro ocurra; sin embargo, no existen métodos estandarizados para estimarlo. Este estudio propone una herramienta analítica accesible para estimar la capacidad de un suelo para secuestrar hidrocarburos con base en las características químicas de los ácidos húmicos de la MO, reduciendo tiempo y costos al evitar la extracción y análisis de hidrocarburos. De un grupo de seis suelos naturales de diferente origen, se eligió un suelo con alto contenido de MO, la cual se modificó térmicamente para obtener cinco suelos con diferente contenido y características químicas en la MO. La MO de cada uno se fraccionó en ácidos húmicos (HA) y fúlvicos (FA), y cada fracción se caracterizó por UV-Vis y/o FTIR. Los suelos se contaminaron artificialmente con hidrocarburos (hexadecano [HXD], fenantreno [PHE] y pireno [PYR]) y se cuantificó el secuestro de cada hidrocarburo. El suelo tratado a 350 °C presentó la mayor capacidad para secuestrar PHE y PYR ($>100 \text{ mg} \cdot [\text{kg suelo}]^{-1}$). Los resultados mostraron que las características que aumentaron el secuestro fueron: i) FA con bajo peso molecular y grado de condensación y ii) HA con alto peso molecular, aromaticidad, alifaticidad, polaridad y grado de condensación. Con base en el análisis de HA por UV-Vis y FTIR, se proponen dos ecuaciones para estimar – con más de 80% de precisión – el secuestro de PHE y PYR en suelos con diferentes características en la MO.

Palabras clave: *secuestro de hidrocarburos, materia orgánica del suelo, ácidos húmicos, espectrofotometría.*

Abstract

When contaminants such as hydrocarbons have contact with soil, one possible environmental fate is sequestration, which consists of “trapping” the hydrocarbon within the soil matrix. Soil organic matter (SOM) is a key soil component which controls the fate of hydrocarbons in soil. However, there are no standardized methods to accurately estimate their sequestration. This study proposes an accessible analytical approach to estimate the capacity of soils to sequester hydrocarbons using the chemical characteristics of humic acids in SOM, saving time and costs by avoiding the extraction and analysis of the hydrocarbons. A natural organic soil was chosen from six natural soils and modified by thermal treatments, obtaining five different samples. Their SOM was fractionated into humic (HA) and fulvic (FA) acids, which were later characterized by UV-Vis and/or FTIR. Soils were contaminated with hydrocarbons (hexadecane [HXD], phenanthrene [PHE], and pyrene [PYR]), and the sequestered concentration of each was then quantified. Among these, soil treated at 350 °C presented the highest capacity to sequester PHE and PYR ($>100 \text{ mg} \cdot [\text{kg soil}]^{-1}$). The characteristics that significantly improved the sequestration of PHE and PYR were: i) FA of low molecular weight and degree of condensation, and ii) HA with high molecular weight, aromaticity, aliphaticity, polarity and degree of condensation. Based on the HA analysis by UV-Vis and FTIR, two equations are proposed to estimate with $> 80\%$ accuracy the sequestration of PHE and PYR in soil with different SOM characteristics.

Keywords: *hydrocarbon sequestration, soil organic matter, humic acids, spectrophotometry*

Lista de abreviaturas

ACE: Acetona

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

DR: Densidad real

FTIR: Infrarrojo con transformada de Fourier

HA: Ácidos húmicos

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

HC: Hidrocarburos

HC_{aq}: Hidrocarburos cuantificados en el extracto acuoso

HC_{ini}: Hidrocarburos en la mezcla inicial de contaminación

HC_{lost}: Hidrocarburos perdidos durante el proceso experimental

HC_{so}: Hidrocarburos cuantificados en el extracto de la fase sólida

HOC: Contaminantes orgánicos hidrofóbicos

HS: Sustancias húmicas

HU: Huminas

HXD: Hexadecano

Izq: Izquierda (nombre de un suelo natural)

MO: Materia orgánica

NERs: Residuos no extraíbles

pH: Potencial de hidrógeno

PHE: Fenantreno

PYR: Pireno

UV-Vis: Ultravioleta-visible

ZN: Zona núcleo (nombre de un suelo natural)

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Contaminación por hidrocarburos en México	4
2.2	Suelos en México	5
2.3	Destino de contaminantes en el ambiente	11
3	JUSTIFICACIÓN	19
4	HIPÓTESIS	20
5	OBJETIVOS	20
5.1	Objetivo general	20
5.2	Objetivos particulares.....	20
6	ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	21
7	MÉTODOS Y MATERIALES	23
7.1	Muestreo	23
7.2	Caracterización fisicoquímica de suelos	27
7.3	Modificación de la materia orgánica del suelo.....	32
7.4	Fraccionamiento y cuantificación de materia orgánica.....	34
7.5	Caracterización de la materia orgánica del suelo.....	35
7.6	Cuantificación de secuestro de hidrocarburos	36
7.7	Análisis estadístico.....	39
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
8.1	Caracterización fisicoquímica.....	40
8.2	Secuestro de hidrocarburos en suelos naturales	44
8.3	Modificación de la materia orgánica del suelo.....	52
8.4	Secuestro de hidrocarburos en suelos modificados térmicamente	54
8.5	Estimación del secuestro con base en el análisis de HS	60
9	CONCLUSIONES	73
10	PERSPECTIVAS	74
	REFERENCIAS	75
	ANEXOS	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción y ubicación de puntos de muestreo en Centla, Tabasco.....	26
Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos y edafológicos determinados en suelos naturales no contaminados provenientes del estado de Tabasco (Huimanguillo y Centla)	28
Tabla 3. Descripción de las relaciones UV-Vis y FTIR usadas para caracterizar las fracciones de sustancias húmicas presentes en la MO del suelo Isla.....	36
Tabla 4. Resultados de la caracterización de los suelos de dos municipios del Estado de Tabasco (Huimanguillo y Centla: Zona núcleo, Izquierda y Derecha) y de Zacatecas (Zac). Los valores representan el promedio de las mediciones (n=3) ± desviación estándar.	41
Tabla 5. Relación entre valor de CIC y tipo de arcilla presente en el suelo, medición realizada por Grim (1953). Obtenida de la NOM-021-SEMARNAT-2000.....	43
Tabla 6. Resultados de pérdida de peso (%) del suelo 1 obtenidos mediante el análisis termogravimétrico e interpretación de lo que ocurrió en el suelo por acción de la temperatura.	54
Tabla 7. Caracterización de los cinco suelos en términos de contenido de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), y relación másica entre ácidos húmicos y ácidos fúlvicos (HA/FA) obtenidos de la MO de cada suelo.....	55
Tabla 8. Relaciones obtenidas por UV-Vis y FTIR de las sustancias húmicas (HA y FA) extraídas del suelo natural y los suelos modificados de la Isla.	60
Tabla 9. Coeficientes de correlación de Pearson para el secuestro de fenantreno y pireno (Seq PHE y Seq PYR, respectivamente) y el contenido de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenido de ácidos húmicos (HA), contenido de ácidos fúlvicos (FA), relación HA/FA y relaciones UV-Vis y FTIR para las sustancias húmicas de los suelos de la Isla. *En negritas se resaltan las variables con valores de coeficientes de correlación de Pearson mayores a 0.85 para el Seq PHE y PYR.	61
Tabla 10. Parámetros obtenidos del análisis de correlación entre el secuestro de PHE y PYR (Seq _{HAP}) y los diferentes índices obtenidos del análisis de ácidos húmicos (HA) del suelo de la Isla, mediante UV-Vis (UV-Vis _{ratio} : A250/A365 y A240/A420) y FTIR (FTIR _{ratio} : aromático y alifático).....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales grupos de suelo en México (2007). Mapa tomado de SEMARNAT (2017).....	6
Figura 2. Componentes del suelo. Modificada de Tan (2011) y Alexander (1980).....	7
Figura 3. Esquema de un complejo arcilla-humato propuesto por Stevenson y Ardakani (1972). M (rojo) representa cationes polivalentes; por ejemplo, $M^{2+} = Ca^{2+}$ y $M^{3+} = Al^{3+}$, que sirven para neutralizar las cargas negativas mientras actúan como unión entre ambos coloides (arcilla-materia orgánica). Interacciones entre arcilla-MO a través de moléculas de agua (azul). Modificada de Aiken (1985)..	10
Figura 4. Efecto de la intemperización y el envejecimiento en la movilidad de las fracciones lábiles y no lábiles de HOC's en suelo. Modificado de Umeh (2017).	14
Figura 5. Representación de los procesos que definen el secuestro de HOC en los diferentes componentes de los suelos. * Modificada de Semple et al., (2003).....	15
Figura 6. Estrategia experimental general. HC: hidrocarburos; FQ: fisicoquímicos; MO: materia orgánica	22
Figura 7. Fases del muestreo en Villa La Venta, Huimanguillo a) muestreo punto SI1, suelo contaminado; b) muestra de suelo, punto SIR, suelo contaminado intemperizado; c) suelo en zona no inundada; d) suelo natural no contaminado, extraído de Villa La Venta, Huimanguillo; Tabasco.	24
Figura 8. Localización de los sitios de muestreo de suelos en el municipio de Centla, Tabasco. Los suelos Derecha e Izquierda poseen las mismas coordenadas geográficas, por lo que solo se presenta el suelo Derecha.	26
Figura 9. Fotografías del horizonte A de los suelos colectados en la Reserva de la Biosfera "Pantanos de Centla"; a) suelo de la Isla, b) suelo de Zona Núcleo (ZN), c) suelo Izquierda (IZQ), d) suelo Derecha	27
Figura 10a. Tiempo de equilibrio entre hidrocarburos extraíbles de las fases sólida (qHxD, qPHE y qPYR) y líquida (CHxD, CPHE, CPYR) en los suelos de Huimanguillo e Isla, Tabasco. Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (barras).	45
Figura 10b. Tiempo de equilibrio entre hidrocarburos extraíbles de las fases sólida (qHxD, qPHE y qPYR) y líquida (CHxD, CPHE, CPYR) en los suelos de Huimanguillo e Isla, Tabasco. Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (barras).....	456
Figura 11. Secuestro de hidrocarburos (hexadecano, fenantreno y pireno) en suelos naturales de Tabasco (% con respecto a la concentración inicial de cada hidrocarburo (HxD 25,426; PHE 244.8 y PYR 242.3 mg·[kg suelo] ⁻¹). Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (líneas sobre las barras).....	47
Figura 12. Diagrama metodológico para seleccionar el suelo natural a modificar.	51

Figura 13. Suelos después del tratamiento químico Fenton: a) suelo de la Isla seco, b) suelo Isla en solución, donde se muestran los componentes desagregados de la matriz del suelo.....	52
Figura 14. Termograma del suelo 1 (rojo). Derivada de los datos de la pérdida de peso del suelo 1 con respecto a la temperatura (azul punteado) y puntos de inflexión (flechas negras).....	53
Figura 15. (a) Proporción de HXD, PHE y PYR (%) con base en la concentración inicial de cada hidrocarburo (HXD 25,426.0; PHE 244.8 y PYR 242.3 mg:[kg suelo] ⁻¹ y (b) concentración de PHE y PYR secuestrado en suelos tratados térmicamente. Diferentes letras indica diferencias significativas (Duncan = 0.05, p < 0.01).....	57
Figura 16. Proporción de sustancias húmicas (HS) (huminas (HU), ácidos húmicos (HA) y ácidos fúlvicos (FA)) contenidas en la materia orgánica de los suelos modificados derivados de los diferentes tratamientos térmicos del suelo Isla.....	59
Figura 17. Análisis de correlación entre PHE y PYR secuestrados e índices UV-Vis de los HA, utilizando linealización Lineweaver-Burk. Se muestran las ecuaciones de los ajustes lineales correspondientes; P: coeficiente de Pearson; r ² : coeficiente de determinación del ajuste correspondiente. (N total = 12)	63
Figura 18. Análisis de correlación entre el secuestro de PHE (a, c, e, g) y de PYR (b, d, f, h) con los índices de HA obtenidos mediante FTIR. Se presentan las ecuaciones correspondientes a cada ajuste lineal; P: coeficiente de Pearson; r ² : coeficiente de determinación de cada ajuste.....	64
Figura 19. Secuestro de PHE (a, c) y de PYR (b, d) vs. índices de HA obtenidos mediante UV (A ₂₅₀ /A ₃₆₅) y FTIR (Alifáticos). Datos experimentales (cuadros negros) y estimación del secuestro de PHE y PYR (círculos rojos) utilizando las ecuaciones 9 y 10, con las correspondientes constantes (k ₁ y k ₂).....	68
Figura 20. Herramienta analítica propuesta para la estimación de la capacidad de suelos no contaminados para secuestrar fenantreno (PHE) y pireno (PYR).....	70

1 INTRODUCCIÓN

El suelo es considerado “sumidero” de contaminantes, entre ellos se encuentran los hidrocarburos y su destino ambiental depende de sus interacciones con los componentes del suelo. Ejemplo de lo anterior es que se han encontrado niveles altos de hidrocarburos en suelos orgánicos y humificados comparados con los encontrados en suelos minerales (Obrist et al., 2015). Además, la mayoría de los suelos orgánicos se forman en humedales (Mokma, 2005), mejorando la calidad del agua, el secuestro de carbono y la regulación de los ciclos biogeoquímicos (Kingsford et al., 2016).

La principal característica de los suelos orgánicos, como su nombre lo indica, es su alto contenido de materia orgánica (MO>20%) (FAO, 2014). La materia orgánica (MO) es un factor determinante en la movilidad, disponibilidad y persistencia de hidrocarburos en suelos (Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020). De manera general, la MO es una mezcla heterogénea de compuestos de origen animal y vegetal en varios niveles de descomposición, denominados sustancias húmicas (HS), las cuales poseen propiedades específicas, pero no tienen fórmula química definida (Tan, 2011).

La estructura química general de las HS está formada por cadenas alifáticas y anillos aromáticos que contienen varios grupos funcionales, los cuales son responsables de su reactividad y determinan su capacidad para atrapar contaminantes (Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020). Por otra parte, las HS se clasifican en tres fracciones: i) huminas (HU), ii) ácidos húmicos (HA) y iii) ácidos fúlvicos (FA), que difieren características químicas, siendo las HU las de mayor peso molecular y menor solubilidad (Tan, 2011). Adicionalmente a la MO, los suelos también contienen componentes inorgánicos (arcilla, limo y arena), biológicos y poros llenos con agua y/o aire, dificultando elucidar las interacciones entre los componentes y compuestos exógenos como los hidrocarburos. Cuando los hidrocarburos entran en contacto con la matriz del suelo, pueden: i) ser removidos mediante procesos físicos, químicos o biológicos; o ii) ser sorbidos irreversiblemente en la MO, superficies minerales o los complejos formados entre ambos (Okere y

Semple, 2011). Por lo tanto, acorde a su extractabilidad, los hidrocarburos pueden clasificarse como: i) solubles, ii) adsorbidos débilmente, iii) desorbidos lentamente y iv) unidos fuertemente (Umeh et al., 2017).

Los hidrocarburos fuertemente unidos a la matriz del suelo se conocen como secuestrados, residuales o no extraíbles y sus procesos de difusión, adsorción y son limitados (Luthy et al., 1997). Como su nombre lo indica, los hidrocarburos secuestrados no pueden ser completamente extraídos ni cuantificados (Kuppusamy et al., 2017; Maletić et al., 2019), incluso utilizando técnicas exhaustivas de extracción (Umeh et al., 2018a). Debido a lo anterior, los hidrocarburos secuestrados son “invisibles” a las técnicas comunes de caracterización de sitios contaminados, que se basan en cuantificar el total de hidrocarburos extraíbles (Umeh et al., 2018b), subestimando sus concentraciones reales en los suelos.

En varios estudios, se ha relacionado el secuestro de hidrocarburos con el contenido de MO (Nam et al., 1998), con el contenido de HS (Sun et al., 2010), con la cantidad y tipo de arcillas (Spasojević et al., 2018) y, recientemente, con la composición química de las HS (Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020). El principal problema es que los resultados no son comparables porque hasta el momento no existen técnicas estandarizadas para cuantificar los hidrocarburos secuestrados y éstos, a pesar de no representar un riesgo inmediato a la biota, sí modifican las propiedades fisicoquímicas de los suelos, afectando su fertilidad e interfiriendo con procesos como los ciclos biogeoquímicos (Adams et al., 2008; Martínez-Prado y Soto-Álvarez, 2017).

En este trabajo se propone una técnica analítica sencilla y accesible que permite estimar la capacidad de un suelo para secuestrar hidrocarburos con base en las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la materia orgánica. Para ello, se describen los métodos y criterios utilizados para elegir un suelo natural, así como el tratamiento que se le dio para obtener suelos modificados con diferentes proporciones de MO. Asimismo, se describen los métodos para fraccionar y caracterizar las HS y relacionarlas así con el secuestro de hidrocarburos. Se utilizaron análisis de correlación como un criterio para proponer

dos ecuaciones que estimen la capacidad de secuestro de hidrocarburos con base en las características químicas de los HA. Además, se discute la aplicabilidad de las ecuaciones propuestas en hidrocarburos y suelos diferentes a los estudiados.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminación por hidrocarburos en México

El desarrollo económico en México ha favorecido la concentración territorial de la industria donde hasta 1970 no se aplicó ningún criterio ambiental para su desarrollo a pesar de que ya había indicios de un impacto ambiental creciente por contaminación y disposición de residuos (Ortínez Brito et al., 2003). Un ejemplo claro es la industria petrolera, cuando a mediados de los años setenta, la petroquímica básica se convirtió en una de las actividades con mayor contribución a la contaminación mediante la emisión de humos, polvos, gases y descargas de aguas residuales a través de actividades de refinación y producción de petroquímicos (Ortínez Brito et al., 2003).

Hasta el año 2018 se reportaron en México 913 sitios contaminados, de los cuales más de la mitad corresponden a contaminación por hidrocarburos (SEMARNAT, 2021). De estos, los estados con mayor actividad petrolera han sido Veracruz, Tabasco y Campeche, lo que los convierte en sitios vulnerables a problemas causados por la contaminación por hidrocarburos. Solo en el estado de Tabasco se ha reportado que existen 7,200 hectáreas afectadas (Beltrán Paz y Vela Correa, 2006), generando sitios contaminados. En este sentido, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) define a un sitio contaminado como un lugar donde ha habido depósito, enterramiento o vertido de sustancias químicas o residuos vinculados a actividades industriales, comerciales, agrícolas o domésticas (SEMARNAT, 2012). Esta misma dependencia clasifica a los sitios contaminados en dos tipos: 1) los pasivos ambientales, los cuales incluyen la contaminación generada por el manejo inadecuado de residuos peligrosos, tienen efectos a largo plazo en el medio ambiente y deben de ser remediados y 2) sitios contaminados por emergencias ambientales (EA), los cuales derivan de un evento inesperado y repentino que libera sin control uno o varios materiales que afectan a la salud humana o al medio ambiente de manera inmediata (SEMARNAT, 2012).

En el Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados se identificaron como principales causas de contaminación: la disposición inadecuada de residuos peligrosos, las fugas de materiales peligrosos, la lixiviación de residuos peligrosos en sitios de almacenamiento y los derrames de sustancias químicas por accidentes de transporte (SEMARNAT, 2010). Además, en el mismo Programa se menciona que los principales contaminantes son los hidrocarburos o productos derivados del petróleo, los metales y metaloides, así como los hidrocarburos halogenados (SEMARNAT, 2010).

El destino de los contaminantes en el ambiente depende de varios factores que incluyen: i) las características y composición de los suelos, ii) las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes, iii) el tiempo de contacto entre suelo-hidrocarburo y iv) las condiciones ambientales. Con base en lo anterior, los impactos de la actividad petrolera se perciben de manera distinta según el ecosistema en el que se desarrolla, siendo más graves en las áreas tropicales, específicamente en los humedales, debido a su fragilidad, a la diversidad biológica que albergan y a la importancia del ciclo del agua en estas zonas (Kingsford et al., 2016).

2.2 Suelos en México

En México existen 26 de los 32 grupos de suelo reconocidos por el Sistema Internacional Base Referencial del Recurso Suelo, dominando los leptosoles, regosoles, phaeozems, calcisoles, luvisoles y vertisoles que, en conjunto, ocupan 81.7% del territorio nacional (Figura 1). Los suelos más fértiles y profundos son los phaeozems, luvisoles y vertisoles, los cuales cuentan con buena estructura, alto contenido de nutrimentos y de materia orgánica y representan el 29.3% de los suelos del país (SEMARNAT, 2017).

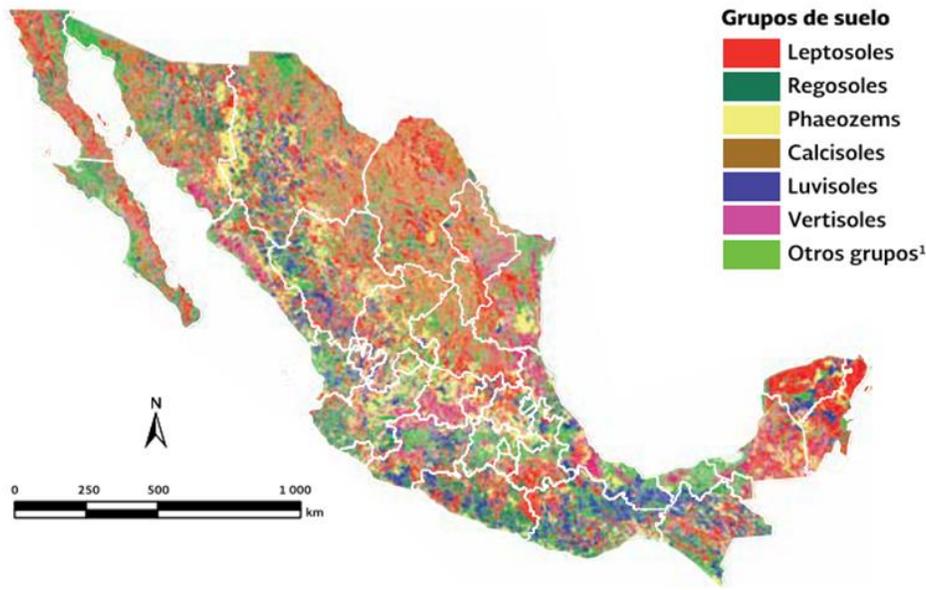


Figura 1. Principales grupos de suelo en México (2007). Mapa tomado de SEMARNAT (2017).

2.2.1 Composición del suelo

Los suelos se pueden clasificar en dos grupos: suelos minerales y suelos orgánicos; los primeros son más comunes y, como su nombre lo indica, son ricos en minerales; su contenido de materia orgánica se encuentra entre 0.5 y 10% en peso. Mientras que los suelos orgánicos se dan solo en casos excepcionales y contienen más de 20% de materia orgánica (Chiou, 2003).

El término suelo se refiere al “*material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende desde la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad*” (NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, 2013). Estas fracciones tienen influencia en la textura, estructura y porosidad del suelo, como se observa en la Figura 2 (Maddela et al., 2017). La textura se determina con la cuantificación de la proporción de arena, limo y arcilla en el suelo. El agua y aire juntos representan el espacio poroso, que depende de la estructura del suelo, el contenido de materia orgánica y la textura. La porosidad del suelo es afectada por la formación de agregados; los cuales son unidades estructurales grandes, compuestas por MO, limo y arcilla; son estructuras transitorias cuya estabilidad varía principalmente con las condiciones meteorológicas, manejo del suelo y actividad biológica (Nimmo, 2004). Los cuatro

constituyentes del suelo se distribuyen en el espacio para formar la estructura del suelo, aunque solamente en una parte, llamada plasma o matriz (que incluye arcilla y humus) es considerada la sede de la actividad química, ya que la mayoría de las reacciones químicas del suelo ocurre en la fase líquida. La arcilla incluye todos los sólidos inorgánicos con diámetros efectivos menores a $2\mu\text{m}$ y, debido a esto, es considerada como un coloide (estado de la materia que consiste en partículas muy finas que no alcanzan tamaños moleculares) (Alexander, 1980). Algunas fracciones de la materia orgánica, al igual que las arcillas, también pueden encontrarse como coloides (Tan, 2011), esto es importante porque las fracciones coloidales influyen en el transporte y movilidad de contaminantes a través de la matriz del suelo (Gavrilescu, 2014).

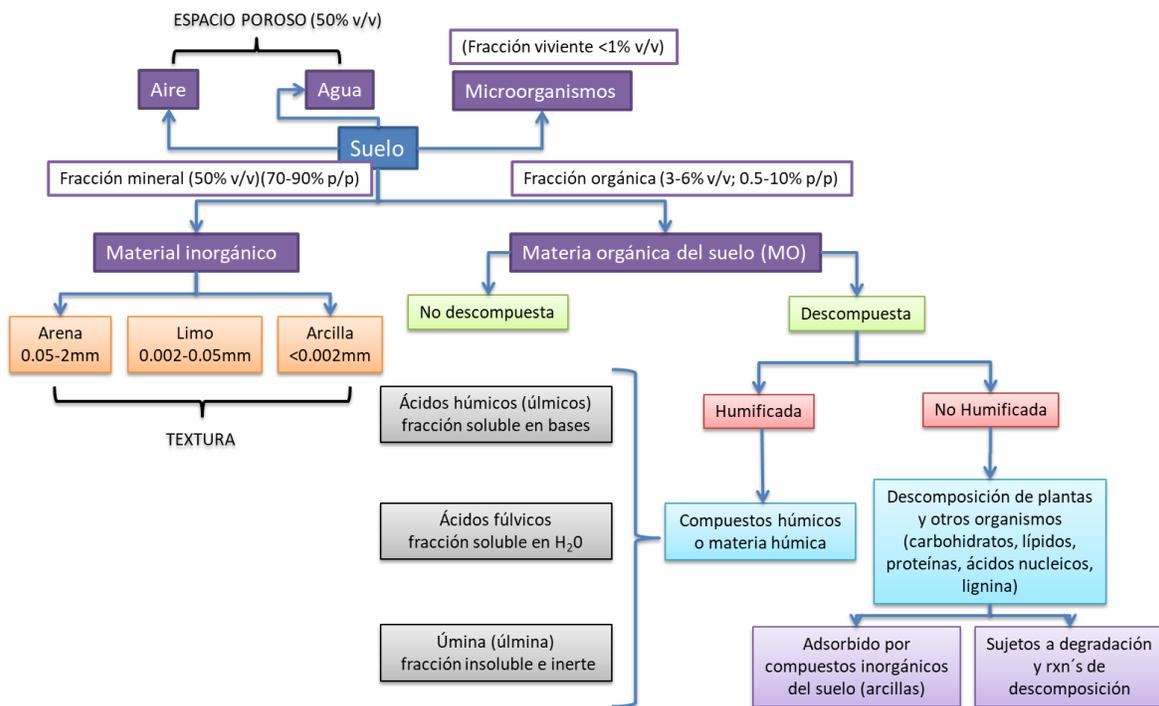


Figura 2. Componentes del suelo. Modificada de Tan (2011) y Alexander (1980).

Otra característica importante del suelo es su capacidad de intercambio catiónico (CIC), que es una medida de la capacidad de las arcillas y los coloides para extraer iones positivos de la solución. La CIC varía con la naturaleza y la cantidad de arcilla y materia orgánica, siendo mayor cuando la cantidad de ambos componentes es

mayor y, en consecuencia, pueden extraer mayor cantidad de nutrientes que existen en forma catiónica (Alexander, 1980).

2.2.2 Materia orgánica del suelo

La fracción orgánica del suelo se origina de la biomasa característica de un suelo activo. En sentido estricto, el término “materia orgánica del suelo” (MO) incluye tanto organismos vivos como componentes orgánicos muertos pero, de manera general, se refiere solamente a la fracción no viva producida por la degradación y descomposición de plantas y animales (Kim *et al.*, 2015).

La MO se puede dividir en: a) materiales no descompuestos donde la anatomía de la planta es aún visible y b) materiales transformados o completamente descompuestos (humus) (Figura 2). Los materiales no descompuestos son importantes para la física de los suelos; sin embargo, químicamente tienen menor importancia ya que su estructura intacta posee relativamente poca área superficial, siendo inactivos como adsorbentes.

Los compuestos orgánicos que se encuentran en cantidades detectables en suelos son principalmente carbohidratos, aminoácidos, proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y ligninas, así como sustancias húmicas (HS). Las HS se sintetizan en suelos a través del proceso llamado humificación, que consiste en la transformación de materiales precursores de la MO en macromoléculas orgánicas a través de reacciones geoquímicas y biológicas (Kim *et al.*, 2015). Así, derivado del proceso de humificación, se genera el humus, que contiene principalmente HS (compuestas por ácidos húmicos (HA), ácidos fúlvicos (FA) y huminas (HU)), aunque también se pueden encontrar otras macromoléculas como polisacáridos y polipéptidos (Tan, 2011). Una de las causas por las cuales se ha encontrado lignina en el humus, es porque algunos hongos maderables, denominados “de podredumbre blanca” como *Phanerochaete chrysosporium* poseen enzimas ligninolíticas capaces de oxidar la lignina y generar constituyentes alifáticos del humus (Khatami *et al.*, 2019). Es de resaltar que el humus no puede ser degradado rápidamente; por un lado, porque las HS son moléculas polifuncionales heterogéneas diferentes a la MO original, en la cual cada uno de sus componentes se une por enlaces fuertes C-C y C-O-C, no

hidrolizables (Hayes *et al.*, 2020). Por otro lado, porque los componentes que constituyen el humus poseen diferentes grupos funcionales, principalmente fenol, carboxílico, carbonilo, hidroxilo, amino y amido, con los cuales pueden establecer interacciones intramoleculares (dentro de su misma estructura) y con las fases minerales del suelo (Gouré-Doubi *et al.*, 2018).

Otro aspecto importante por considerar para entender la dificultad al estudiar la MO del suelo es que las interacciones entre los diferentes grupos funcionales dan lugar a que las HS posean conformaciones (configuración tridimensional) y reactividades específicas; además, de que exhiban propiedades polielectrolíticas, anfífilas (zonas con características hidrofóbicas e hidrofílicas) y de absorción; así como capacidad de formación de complejos órgano-minerales (Semenov *et al.*, 2013). Por ejemplo, se ha reportado que la asociación de las HS con las arcillas ralentiza su degradación fisicoquímica, mientras que la adsorción de polisacáridos por arcillas expandibles (montmorillonita, esmectita) en espacios interlaminares, los deja inaccesibles para la actividad enzimática y el ataque microbiano. Además, las HS interactúan con iones metálicos, óxidos, hidróxidos, compuestos minerales y orgánicos, incluyendo contaminantes para formar complejos solubles e insolubles en agua. Con la formación de estos complejos, las sustancias húmicas pueden disolver, movilizar y transportar metales, moléculas orgánicas y biomoléculas en suelo y agua, o estabilizarlas y acumularlas, inhibiendo su descomposición microbiana (Martin *et al.*, 1966; Tan, 2011).

La acumulación de los complejos arcilla-MO influye sobre la disponibilidad de nutrientes y la eficiencia de los fertilizantes gracias a que los complejos poseen carga eléctrica superficial (generalmente negativa) que contribuye a retener e intercambiar iones cargados positivamente (particularmente K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} por iones H^+ y Al^{+3}) (Daily *et al.*, 2012). De la misma manera, los complejos estimulan la vida en el suelo, controlan la salinidad (los humatos son un amortiguador del exceso de sodio para las plantas), catalizan el incremento de niveles de carbono por medio de los humatos y puede contribuir a la disminución de toxicidad (por ejemplo, aluminio en suelos ácidos) o a la captura de contaminantes en las

cavidades de las sustancias húmicas (Bot, 2005). Esto último se debe a que tanto el humus como las arcillas y los complejos formados por ellos son de tamaño coloidal, lo cual les proporciona gran área superficial, lo cual se traduce en numerosos sitios de intercambio por unidad de masa que actúan como reguladores de iones y contaminantes en suelos (Daily et al., 2012). En la siguiente sección, se presentan los tipos de complejo arcilla-MO presentes en suelo.

2.2.3 Complejos arcilla-MO

Debido a la complejidad de la matriz del suelo, para poder estimar el secuestro de hidrocarburos, es necesario entender cómo se estabilizan los complejos existentes (arcilla-MO). La mayor parte de las HS en el suelo se encuentra en forma insoluble, formando complejos de los siguientes tipos (Aiken et al., 1985):

1. Complejos macromoleculares insolubles.
2. Complejos macromoleculares unidos por cationes di o trivalentes como Ca^{2+} , Fe^{2+} y Al^{3+} .
3. Con minerales arcillosos unidos a través de puentes de cationes polivalentes (arcilla-metal-humus), puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals (Figura 3).

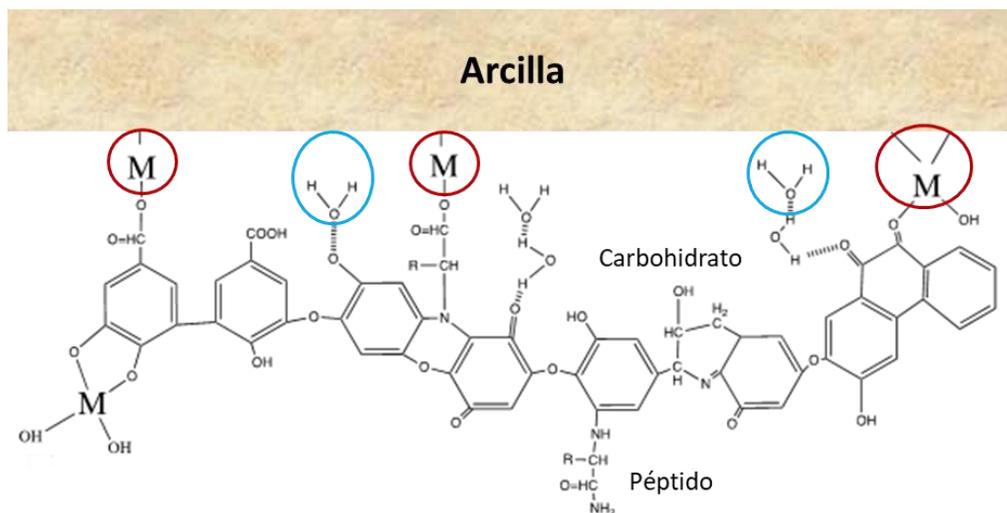


Figura 3. Esquema de un complejo arcilla-humato propuesto por Stevenson y Ardakani (1972). M (rojo) representa cationes polivalentes; por ejemplo, $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ y $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$, que sirven para neutralizar las cargas negativas mientras actúan como unión entre ambos coloides (arcilla-materia orgánica). Interacciones entre arcilla-MO a través de moléculas de agua (azul). Modificada de Aiken (1985).

A pesar de que se cuenta con propuestas de interacción entre los componentes minerales y orgánicos, todavía no se conocen los mecanismos específicos mediante los cuales se forman los complejos arcilla-humatos (Chen et al., 2017; Chotzen et al., 2016). La dificultad para elucidar los mecanismos de interacción se debe a que la MO es única para cada suelo y no es posible generalizar estructuras químicas para los FA, HA y HU, aunque cada HS posee grupos funcionales característicos (Aiken et al., 1985). Además, el tipo de arcillas también varía entre los tipos de suelo, dando lugar a diversas combinaciones de complejos arcilla-MO. A su vez, estos complejos generan interacciones con las sustancias que hay a su alrededor (nutrientes, fertilizantes, agua, contaminantes, etc), definiendo su destino ambiental; es decir, lo que le sucede a la sustancia o compuesto químico una vez que se libera en el ambiente (EPA, 2022).

2.3 Destino de contaminantes en el ambiente

Cuando los contaminantes se liberan al ambiente y entran en contacto con el suelo, se someten a varios procesos fisicoquímicos que incluyen el transporte (advección, difusión y dispersión), la degradación química (hidrólisis, reducción, oxidación, transformación fotoquímica), la interacción y transferencia de masa entre fases (acuosa y no acuosa, gas y sólida, volatilización, sorción, secuestro, solución), así como a procesos biológicos como la atenuación natural y la biodegradación (Balseiro-Romero et al., 2018). Los factores que determinan el transporte y destino de los contaminantes incluyen las propiedades del suelo (mineralogía, contenido de materia orgánica, pH, humedad), las propiedades químicas de los compuestos (hidrofobicidad, estabilidad química, presión de vapor), la actividad biológica y los factores ambientales (temperatura y precipitación) (Cachada et al., 2017). A pesar de existir varios procesos relacionados con los contaminantes en suelo, esta investigación se centra en la sorción de hidrocarburos en los componentes del suelo, tema que se desarrollará en la siguiente sección.

2.3.1 Sorción

El término sorción se utiliza para denotar la incorporación del contaminante (soluto o vapor) al suelo o sedimento sin hacer referencia a un mecanismo específico. Los

términos partición y adsorción se utilizan para referirse a procesos involucrados en el fenómeno de sorción. Partición es el proceso en el cual el material o sustancia sorbida penetra completamente en la red de una fase orgánica por fuerzas comunes a la solución; mientras adsorción se refiere a la condensación de vapores o solutos en la superficie de un sólido (adsorbente) (Chiou, 2003). Si la adsorción ocurre por fuerzas de London-Van der Waals entre el sólido y el adsorbato, se denomina adsorción física (fisorción); pero si las fuerzas que dominan la adsorción se relacionan con enlaces químicos, la adsorción se denomina quimisorción (Chiou, 2002). En contraste, absorción indica el ingreso/captura y retención de un material, soluto o sustancia (sorbato) dentro de otra, pudiendo esta última ser un material poroso (sorbente) o un ser vivo. La desorción se utiliza para indicar la liberación o remoción de materiales o solutos que fueron sorbidos (Tan, 2011).

2.3.2 Secuestro: contaminantes invisibles

Los contaminantes orgánicos hidrofóbicos (HOC, por sus siglas en inglés) incluyen una amplia clase de químicos con baja solubilidad en agua que son persistentes en suelos y sedimentos, dentro de ellos se incluyen los hidrocarburos. Como se mencionó en la sección 2.3, cuando los HOC se encuentran en el suelo pueden, entre otras cosas: degradarse, volatilizarse, lixiviarse, bioacumularse o secuestrarse en la matriz del suelo (Cachada et al., 2017); sin embargo, esta investigación se basa en estudiar el secuestro.

Hasta el momento, existen varias definiciones de secuestro, una de ellas se refiere a la disminución de disponibilidad de un compuesto para ser “tomado” por organismos vivos (Nam et al., 1998); se refieren a él también como el movimiento de compuestos de un compartimento accesible a uno menos accesible o inaccesible (Cachada et al., 2017); a su vez, puede interpretarse como la captura o aislamiento de HOC, inhibiendo su liberación y desorción, reduciendo su biodisponibilidad (An et al., 2017); es decir, la fracción de contaminante que se encuentra “libre” y puede ser tomada o transformada por organismos (Semple et al., 2003). Así, un compuesto biodisponible es aquel que se encuentra libre para atravesar la membrana celular de un organismo en un momento determinado (Semple et al., 2004).

Por otra parte, los compuestos secuestrados en suelos también son conocidos como residuos no extraíbles (NERs, por sus siglas en inglés) y, según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), los NERs son especies que se originan de químicos que permanecen no extraíbles por métodos que no cambian significativamente la naturaleza de los residuos (Schäffer et al., 2018). Todas estas definiciones hacen hincapié en la característica más importante de los contaminantes secuestrados: no son extraíbles.

Debido a que los HOC secuestrados no son extraíbles, no son detectados mediante técnicas estándar de cuantificación, como las establecidas en la Norma Oficial Mexicana (NOM-138-SEMARNAT/SS1-2012), la cual se basa en cuantificar los hidrocarburos totales extraíbles mediante sonicación, soxhlet o extracción acelerada con disolventes. Lo anterior tiene como consecuencia que los HOC secuestrados sean “invisibles” y que su cantidad presente en los suelos se subestime. Hasta el momento, la forma de evidenciar la existencia, así como de cuantificar y “visibilizar” a los hidrocarburos secuestrados, ha sido mediante contaminación artificial de suelos utilizando isótopos marcados (^{14}C) (Schäffer et al., 2018). El fenómeno de secuestro ha sido reportado como responsable de la disminución de biodisponibilidad de contaminantes a organismos, de la mineralización del contaminante y de la toxicidad, siendo esta última muy importante para la toma de decisiones relacionadas con riesgo y regulaciones ambientales (Semple et al., 2003). A pesar de que los hidrocarburos que se encuentran secuestrados en suelos se consideran no biodisponibles y de difícil remoción, sí ocasionan cambios en las propiedades fisicoquímicas del suelo (Adams et al., 2008).

2.3.2.1 Procesos relacionados con el secuestro

Existen diferentes propuestas, con diferente grado de complejidad, para obtener las fracciones de HOC biodisponibles y secuestradas con el fin de utilizarlas como parámetros que faciliten la evaluación de riesgos y la elección de técnicas para la remediación de suelos (Gavrilescu, 2014). Una propuesta consiste en fraccionar los HOC en lábiles y no lábiles, siendo la fracción lábil aquella que se encuentra biodisponible y la no lábil la que se encuentra inmovilizada (Umeh et al., 2017).

El proceso de secuestro de hidrocarburos es dinámico, de manera que cuando los HOC se encuentran en el suelo, están sujetos a la intemperización. La intemperización se refiere al resultado de los procesos físicos, químicos y biológicos que pueden modificar los hidrocarburos que se encuentran en el suelo (Loehr et al., 2001). Dichos procesos derivados de la intemperización promueven la sorción de HOC en la matriz del suelo, dando lugar al “envejecimiento” (aging) (Bosma et al., 1997). Así, el envejecimiento es un término que relaciona el tiempo que los hidrocarburos han estado en el suelo sujetos a condiciones ambientales (Loehr et al., 2001), mediante el cual los contaminantes se vuelven cada vez más resistentes a la desorción (Hatzinger y Alexander, 1995). El fenómeno de envejecimiento trae como consecuencia un alto grado de partición de los contaminantes, generando reducción en la movilidad, extractabilidad y biodisponibilidad; así entre más tiempo pasa, los HOC se hacen menos disponibles en el suelo y menos expuestos a microorganismos (Figura 4) (Umeh et al., 2017).

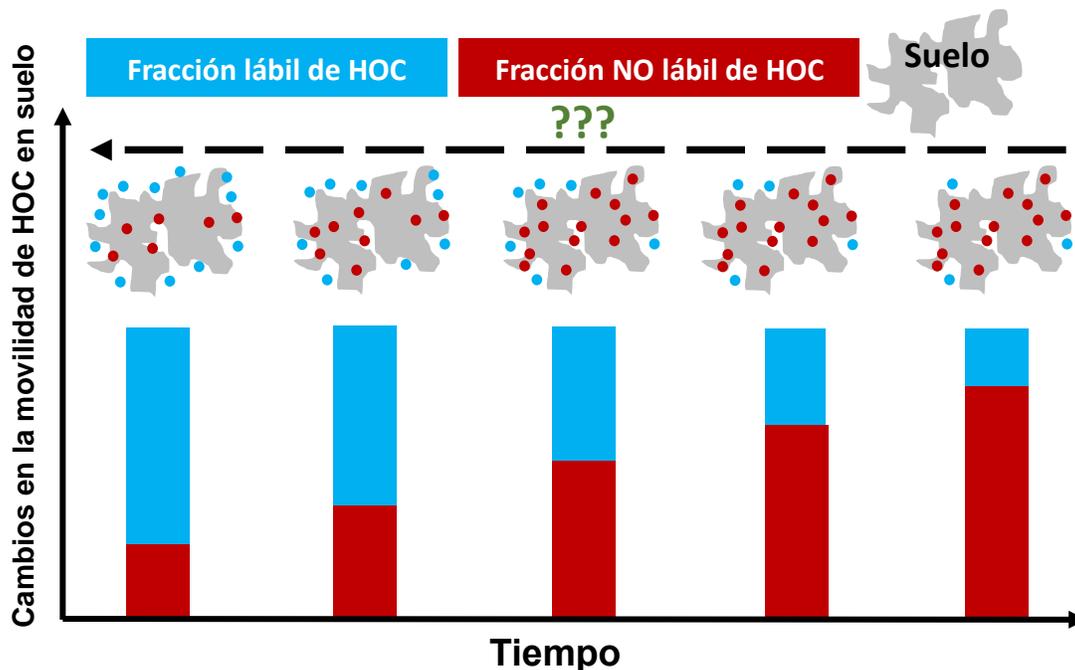


Figura 4. Efecto de la intemperización y el envejecimiento en la movilidad de las fracciones lábiles y no lábiles de HOC en suelo. Modificada de Umeh (2017).

El incremento de la fracción secuestrada (no lábil) de HOC con el tiempo de contacto con el suelo dificulta la remediación de este. Lo anterior se debe a que se reduce la eficiencia de remoción de los contaminantes del suelo debido a la formación de

diferentes interacciones (An et al., 2017). Las interacciones entre el suelo y HOC tienen influencia de la MO, su cantidad y naturaleza, así como de los constituyentes inorgánicos, particularmente arcillas, tamaño de poro y estructura, además de la actividad microbiana y concentración de contaminantes.

Los principales mecanismos involucrados en el secuestro de contaminantes son la difusión y la sorción, la primera facilita las interacciones entre el contaminante y las fracciones sólidas del suelo (mineral y MO) y la segunda define el tipo de interacción. Con base en lo anterior, el secuestro de HOC puede darse por: 1) difusión en la MO, donde los contaminantes difunden hacia las cavidades y sitios de disolución presentes en la estructura de las diferentes fracciones que comprenden la MO y 2) difusión en poros por sorción retardada, en la que el contaminante difunde lentamente a través del suelo, éste es sorbido y atrapado en nano y microporos del suelo (Figura 5) (Semple et al., 2003).

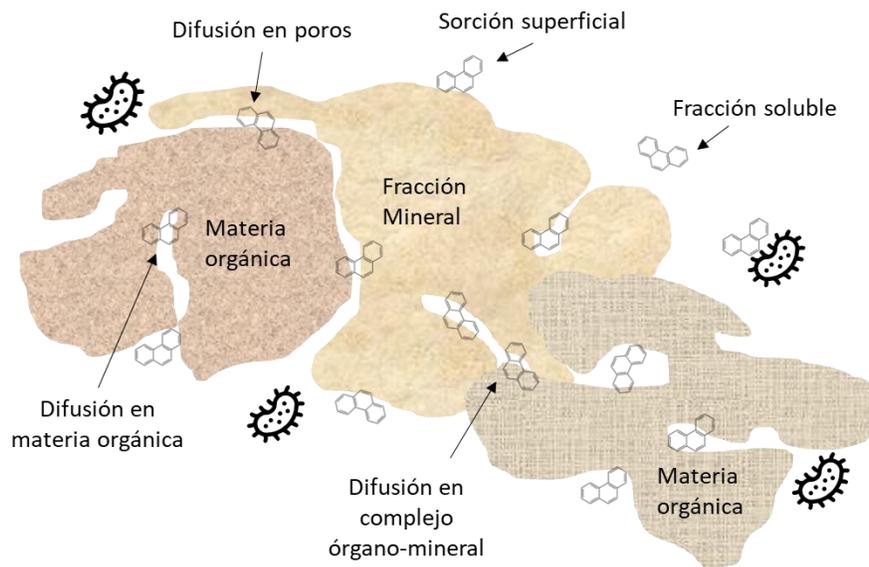


Figura 5. Representación de los procesos que definen el secuestro de HOC en los diferentes componentes de los suelos. : microorganismo. *Modificada de Semple et al., (2003).

Los procesos mencionados simplifican el modelo conceptual de Luthy (1997), que menciona cinco tipos de posibles interacciones entre los HOC y el suelo dependiendo del dominio (fracción de suelo) donde se lleven a cabo. Es así como puede ocurrir: i) absorción en MO amorfa o “suave”, que corresponde a la fracción soluble (FA), ii) absorción y adsorción en MO condensada, de mayor peso molecular

y más aromática (HA) iii) adsorción en superficies heterogéneas no polares (HU), iv) adsorción en superficies minerales hidrofílicas o v) difusión entre regiones microporosas de minerales hidrofóbicos (Luthy et al., 1997). Hacer esta distinción es importante para el análisis de secuestro debido a que las interacciones de los HOC se modifican con cada tipo de dominio dando lugar a diferentes tipos de sorción (lineal o no lineal) (Xing, 2001).

2.3.2.2 Técnicas para obtener la fracción de HOC secuestrados

Tal y como se mencionó en la sección 2.5, los HOC secuestrados corresponden a la fracción no extraíble que permanece en el suelo e incrementa con respecto al tiempo de contacto con el mismo. Debido a que no son extraíbles, la fracción secuestrada se puede cuantificar solamente en suelos contaminados artificialmente, realizando un balance de masa y marcaje isotópico (^{14}C), complementado con métodos que implican la modificación de la MO (Umeh et al., 2018a). El marcaje isotópico se utiliza para corroborar que los HOC continúan atrapados en la matriz del suelo y que su ausencia en los extractos no se debe a procesos de intemperización o errores experimentales. Así, por medio de la técnica de extracción secuencial con solventes se obtienen las siguientes fracciones de HOC (Wang et al., 2015, Gómez-Flores et al., 2021):

- (i) soluble en agua, disuelta, se asocia principalmente a los FA por ser la fracción de MO más polar, puede ser desorbido por agua, ser biodisponible directamente para plantas y organismos o ser arrastrado hacia la superficie por una corriente de agua o al manto freático por lixiviación;
- (ii) soluble en ácidos orgánicos, posee desorción rápida, puede ser desorbido por exudados de raíces o por ácidos orgánicos de bajo peso molecular, puede ser biodisponible;
- (iii) unida a la MO o al complejo órgano-mineral, es de desorción lenta, el solvente de extracción es una mezcla de compuestos polares (metanol-NaOH) o compuestos polares-no polares (acetona-hexano), puede ser desorbida por solventes orgánicos utilizando técnicas físicas o químicas, difícilmente biodisponible para plantas y microorganismos;

(iv) residual, no es extraíble, se encuentra unida fuertemente a la MO y al complejo órgano-mineral, no se puede liberar del suelo bajo condiciones ambientales, no biodisponible para plantas y organismos.

La técnica de extracción secuencial con solventes se reporta como una opción para unificar la obtención de fracciones de HOC e incluir los NERs en los análisis de persistencia de contaminantes en matrices ambientales como suelo o sedimento (Schäffer et al., 2018), así como para entender las interacciones suelo-HOC y el significado ambiental que tienen cada una de las fracciones de contaminantes (Gómez-Flores et al., 2021). El problema radica en que la técnica, a pesar de ser en todos los casos extracción secuencial con solventes, no está estandarizada, lo cual impide comparar los resultados obtenidos entre los diferentes estudios, incluyendo la estimación de la fracción que contiene los HOC secuestrados.

La falta de métodos estandarizados para cuantificar la fracción de contaminantes secuestrados y la dificultad de su extracción hace imposible considerarlos en procesos de remediación, evaluación de riesgos y en la legislación.

2.3.2.3 Materia orgánica y su relación con el secuestro

Los procesos y técnicas mencionados anteriormente hacen diferencia en el tipo de interacción que se establece entre el HOC y tipos específicos de MO; por lo cual, las diferentes fracciones de MO son un factor importante en el secuestro de contaminantes. Por ejemplo, Nam et al. (1998) propusieron que el contenido de MO en el suelo determina el secuestro de PHE, ya que éste no fue evidente en suelos o arenas con menos de 2% de carbono orgánico. El proceso de intemperización dio como resultado la disminución en la cantidad de hidrocarburos extraídos utilizando 1-butanol y fue evidente en todos los tipos de suelo, pero el efecto fue más marcado en suelos con más de 2% de MO. Las velocidades de degradación y la disminución de disponibilidad de PHE en el suelo recién contaminado disminuyeron al aumentar el contenido de carbono, debido a incremento en la sorción de contaminantes (Nam et al., 1998). En otra investigación, el carbono orgánico total y el contenido de carbón negro fueron los principales parámetros asociados con la acumulación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en suelos de regiones con alta presión

antropogénica (Klimkowicz-Pawlas et al., 2017). Por su parte, Chiou (2003) demostró el efecto predominante del contenido de MO al encontrar la relativa falta de variabilidad en los coeficientes de sorción de HOC entre suelos cuando los coeficientes son normalizados con respecto al contenido de MO; además propuso que la MO se comporta principalmente como un medio de partición, más que como un adsorbente sólido convencional (Chiou, 2003). El modelo de partición propone a la MO como una red estructural tridimensional homogénea, donde la sorción es uniforme, independiente de la concentración de sorbatos y genera isothermas lineales (Gunasekara y Xing, 2003). Sin embargo, el modelo de partición no explica la sorción no lineal de HOC ni la competencia entre sorbatos derivada de la heterogeneidad en la composición química y estructural de la MO (Sun et al., 2013). Es por ello que surgió el modelo de sorción dual (o de dominio reactivo dual) que considera dos tipos de dominio amorfo presente en la MO, uno expandido (flexible) y uno condensado (rígido, formado por grupos aromáticos o alifáticos) (Xing, 2001). Este modelo considera que la sorción de HOC en dominios expandidos genera isothermas lineales debido a la partición, mientras que las isothermas no lineales se deben a la sorción en dominios condensados, los cuales generan adsorción de tipo monocapa (Langmuir) (Gunasekara y Xing, 2003). La propuesta de estos modelos deja claro que las características químicas de las sustancias húmicas como peso molecular, composición, estructura química, grupos funcionales, dominios aromáticos e hidrofobicidad determinan su afinidad para atrapar contaminantes (Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020).

3 JUSTIFICACIÓN

La explotación del petróleo en México ha dejado impactos ambientales graves, sobre todo en el sureste del país (Ibarra, 2003). Entre ellos, se encuentran los eventos de contaminación recurrente a través del tiempo que generaron suelos intemperizados con hidrocarburos, compuestos principalmente por la fracción pesada del petróleo, son altamente persistentes y difícilmente biodegradables (Jiménez Hernández y Guerra Sánchez, 2016). Entre más intemperizado se encuentra un suelo contaminado, mayor es la fracción de contaminantes secuestrados (no extraíbles). Los hidrocarburos secuestrados, por ser no extraíbles, no son cuantificables con técnicas analíticas estándar (Ding et al., 2020). Tanto las normas oficiales mexicanas (NOM) como las aproximaciones basadas en riesgo, han optado por legislar y describir técnicas para remover solamente los contaminantes que se encuentran biodisponibles o que son fácilmente extraíbles con técnicas analíticas convencionales (NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, 2013). Lo anterior se debe a que son procesos más factibles y menos costosos; sin embargo, adoptar estas aproximaciones requiere que se resuelva si existe riesgo potencial para humanos u otros receptores biológicos por la exposición a contaminantes residuales de hidrocarburos en suelo (Umeh et al., 2017). Además, a pesar de que los hidrocarburos secuestrados no son biodisponibles, aún no se sabe si al cambiar las condiciones pueden establecer un nuevo equilibrio e incorporarse a las fracciones extraíbles y biodisponibles (Semple et al., 2003). En cualquiera de los casos anteriores, los hidrocarburos secuestrados quedan fuera de la legislación debido a que no existen técnicas estandarizadas para su cuantificación y las que se han utilizado implican la utilización de isótopos radioactivos (^{14}C) (Claßen et al., 2019), limitando este tipo de estudios a pocos laboratorios.

Con base en lo anterior, es importante proponer nuevas metodologías para estimar el secuestro de hidrocarburos en suelos con diferente contenido de MO con base en las características químicas de las sustancias húmicas, utilizando métodos accesibles y técnicamente factibles para su caracterización. La estimación de la capacidad de un suelo para secuestrar PHE y PYR permitirá hacerlos “visibles” para su consideración en la legislación, en propuestas de tratamientos de remediación y en los análisis de riesgos.

4 HIPÓTESIS

La capacidad de secuestro de hidrocarburos en un suelo depende de la naturaleza química de la materia orgánica más que de su contenido. Con base en lo anterior, será posible estimar el secuestro de hidrocarburos en un suelo, en función de las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la materia orgánica, utilizando técnicas comunes y accesibles para su caracterización.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Estimar el secuestro de hidrocarburos en suelos, con base en las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la materia orgánica, utilizando técnicas espectroscópicas y espectrofotométricas.

5.2 Objetivos particulares

1. Identificar las características de los componentes del suelo que contribuyen al secuestro de hidrocarburos.
2. Modificar el contenido y las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la materia orgánica de un suelo natural.
3. Correlacionar el secuestro de hidrocarburos con el contenido y las características químicas de las sustancias húmicas presentes en suelos naturales y modificados.
4. Proponer ecuaciones para estimar el secuestro de hidrocarburos en suelos, con base en características químicas de las sustancias húmicas presentes en la materia orgánica.

6 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

La estrategia experimental planteada para lograr los objetivos incluyó cinco etapas (Figura 6). La primera constó de dos fases: *i*) muestreo de suelos naturales no contaminados y, *ii*) caracterización fisicoquímica de los suelos naturales. En la segunda etapa, los suelos naturales se contaminaron artificialmente con una mezcla de hidrocarburos (hexadecano, fenantreno y pireno) y se determinó el tiempo de equilibrio del sistema suelo-hidrocarburos. Una vez alcanzado el equilibrio, se cuantificó el secuestro de hidrocarburos en cada suelo natural. Durante la tercera etapa, se determinó la capacidad de secuestro de los suelos en estudio, así como sus características fisicoquímicas, con el fin de identificar cuáles de ellas determinan la capacidad de secuestro y se descartaron los suelos naturales con menor o nula capacidad de secuestro. Con base en los criterios anteriores, se eligió un suelo natural (Isla), cuya MO se modificó en cuanto a contenido y características químicas. La MO se modificó mediante tratamiento térmico -combustión seca (calcinación)-. El tratamiento térmico dio como resultado cinco suelos modificados (el suelo natural, denominado suelo 1, más cuatro muestras modificadas derivadas del original, suelos 2, 3, 4 y 5). Así, se evaluó la cantidad de hidrocarburos que secuestra cada suelo modificado (5 en total) y se relacionó con el contenido de MO y la relación HA/FA. En la cuarta etapa, se caracterizaron las sustancias húmicas extraídas (HA y FA) de la MO del suelo seleccionado mediante FTIR y espectrofotometría UV-Vis. Con los resultados obtenidos, durante la etapa cinco, se realizaron correlaciones entre el secuestro de hidrocarburos en cada suelo y las variables relacionadas con el contenido y las características químicas de las sustancias húmicas presentes. Las variables que presentaron mayor correlación (>0.7) con el secuestro de los hidrocarburos se utilizaron para realizar ajustes lineales, de manera directa o indirecta (calculando los recíprocos de los datos) y los mejores ajustes se utilizaron para proponer dos ecuaciones para estimar el secuestro de los hidrocarburos que fueron retenidos en los suelos estudiados.

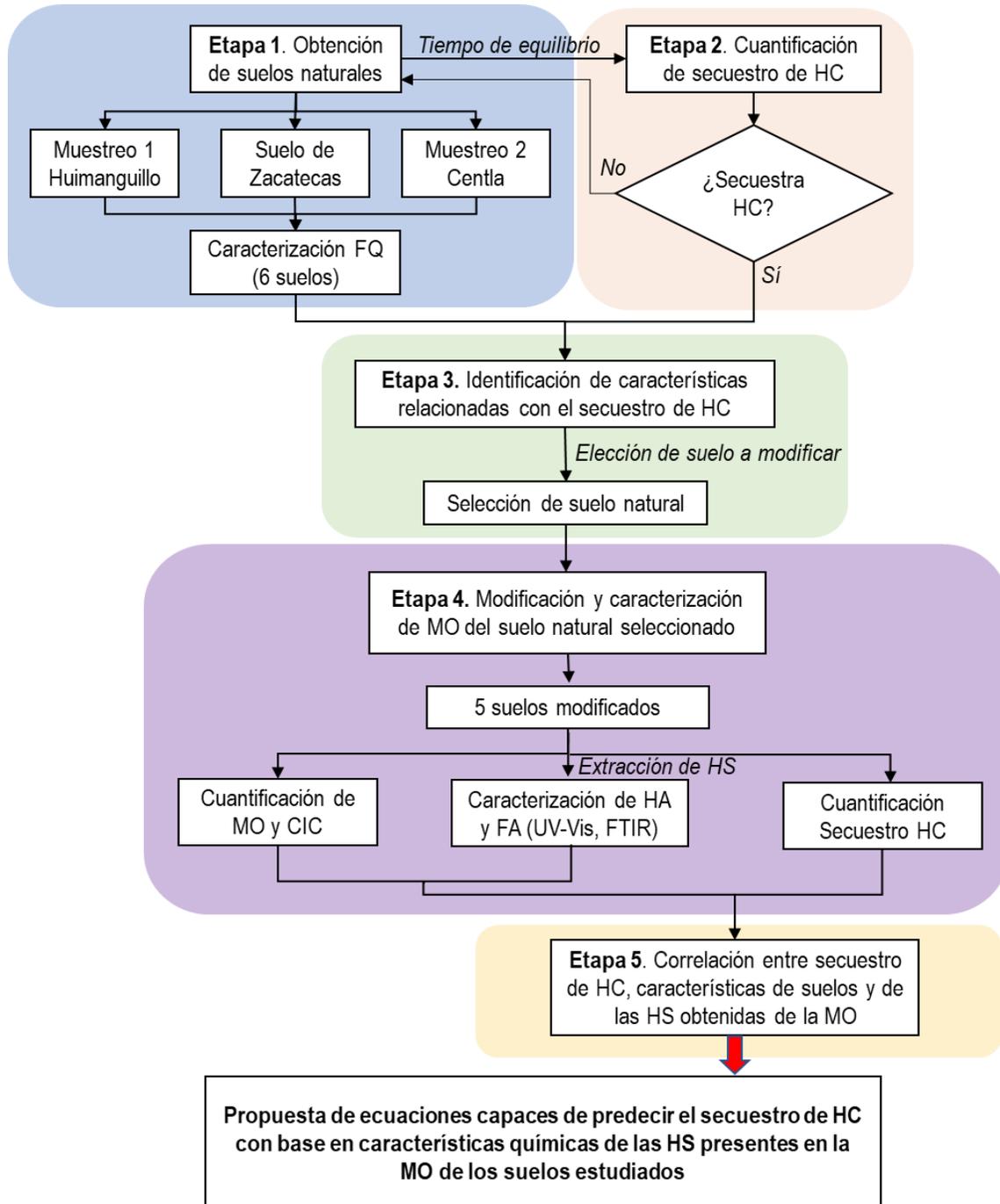


Figura 6. Estrategia experimental general. HC: hidrocarburos; FQ: fisicoquímicos; MO: materia orgánica; CIC: capacidad de intercambio catiónico.

7 MÉTODOS Y MATERIALES

7.1 Muestreo

Para obtener los suelos utilizados en esta investigación se realizaron dos muestreos en el estado de Tabasco, uno en el municipio de Huimanguillo y otro en Centla. Del primer muestreo realizado en Huimanguillo se obtuvieron 10 suelos de diferentes sitios (Tabla S1), pero solo uno de ellos se utilizó para este estudio. Del segundo muestreo, realizado en Centla, se obtuvieron cuatro suelos de diferentes sitios (Isla, Zona Núcleo, Izquierda y Derecha). Así, mediante muestreo se obtuvieron cinco suelos y adicionalmente, se analizó también un suelo proveniente del estado de Zacatecas que ya se había colectado previamente. El muestreo de suelos se realizó con base en la NOM-021-SEMARNAT-2000. Para lo anterior, primero se retiró el horizonte O (correspondiente a hojarasca) y, posteriormente, se tomó la muestra utilizando una pala recta a una profundidad de 30 centímetros para abarcar el horizonte A, que es donde se encuentra la mayor acumulación de MO en el caso de los suelos minerales y el horizonte H en el caso de los suelos orgánicos. Las muestras colectadas se almacenaron, se etiquetaron y se transportaron al laboratorio para su análisis, acorde a la NOM-021-SEMARNAT-2000. A continuación, se describen los procedimientos para obtener los suelos de estudio.

7.1.1 Suelo de Huimanguillo, Tabasco

Para la obtención del suelo natural de Huimanguillo, se llevó a cabo una primera fase de muestreo dirigido en la localidad de Villa La Venta, ubicada en el municipio de Huimanguillo, Tabasco. Los parámetros considerados para elegir el sitio de muestreo fueron: *i)* acceso al sitio, *ii)* suelo sin historial de contaminación por derrames y *iii)* suelo presente en una zona susceptible a contaminación por hidrocarburos, definida por su cercanía a una planta desulfuradora.

En la zona de Villa La Venta se tomaron muestras de ocho diferentes puntos que se encontraban en la cercanía del Complejo Procesador de Gas de la Venta (Figura S1), se observaron las características físicas y edáficas para evaluar si correspondía a suelo natural de la zona o a algún tipo de relleno. Con base en ese parámetro y en el nivel de contaminación observado (desde no contaminado hasta muy

contaminado e intemperizado), se tomaron muestras solo de algunos sitios. Los suelos contaminados e intemperizados no se utilizaron para efectos de este trabajo, sino que fueron colectados para conocer el nivel de contaminación en el sitio. En la Tabla S1, se describen las características de los suelos que se muestrearon en la zona. En algunas zonas del sitio se tomaron muestras de suelo de zonas inundadas (Figura 7a), de donde se obtuvo suelo contaminado intemperizado (Figura 7b), ya que en las zonas expuestas no se encontró suelo natural (Figura 7c). Después de una búsqueda exhaustiva, se colectaron 18 kg de suelo natural de una zona sin historial de contaminación, sin olor a hidrocarburos y con presencia de lombrices, ya que se consideran bioindicadores de la calidad y salud del suelo (Fründ et al., 2011) (Figura 7d).

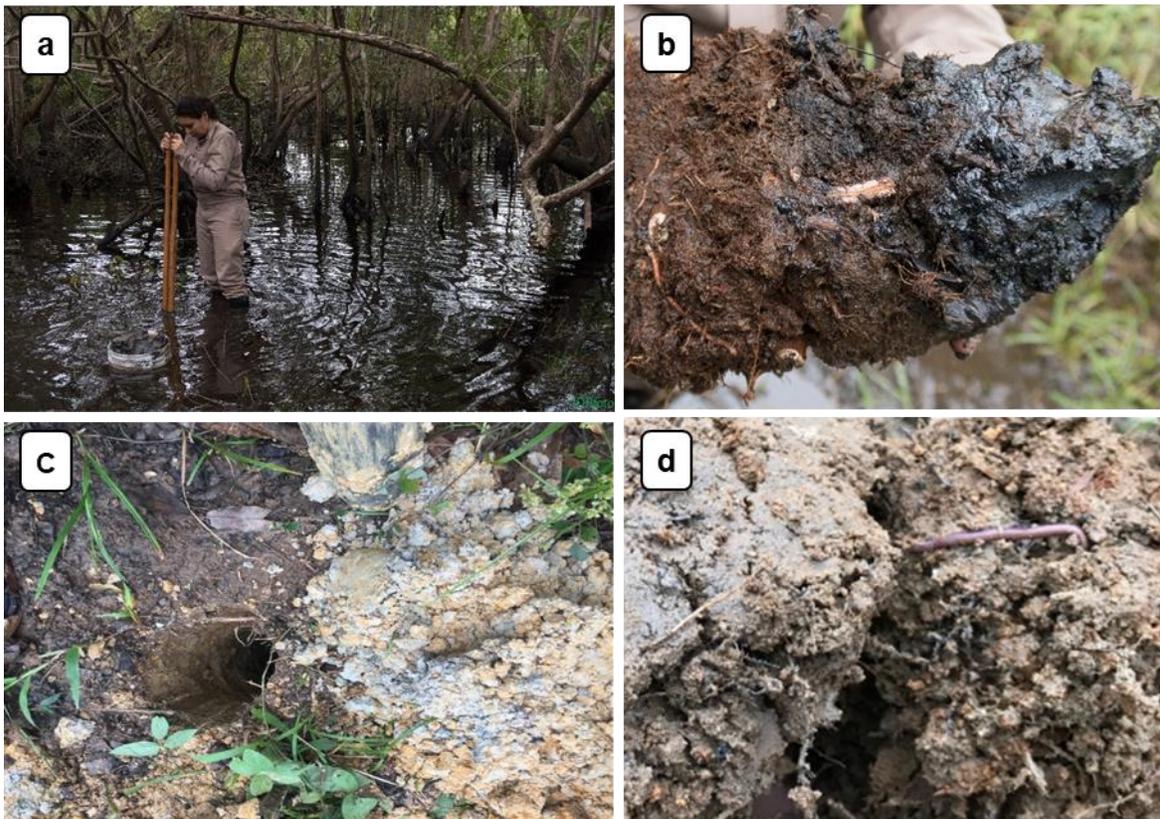


Figura 7. Fases del muestreo en Villa La Venta, Huimanguillo a) muestreo punto S11, suelo contaminado; b) muestra de suelo, punto SIR, suelo contaminado intemperizado; c) suelo en zona no inundada; d) suelo natural no contaminado, extraído de Villa La Venta, Huimanguillo; Tabasco.

7.1.2 Suelo de la Zacatecana, Zacatecas

El suelo de Zacatecas fue colectado mediante un muestreo aleatorio-representativo en la Presa “El Pedernalillo”, ubicada en el ejido La Zacatecana, municipio de Guadalupe en el estado de Zacatecas (Ortega Aguilar, 2018). Durante el muestreo, se obtuvieron suelos de 10 puntos diferentes. Dos de estos suelos, ya habían sido utilizados en trabajos anteriores del grupo de investigación y mostraron capacidad para secuestrar hidrocarburos utilizando las mismas técnicas de extracción y cuantificación (Ortega Aguilar, 2018; Gómez-Flores et al., 2021). El suelo utilizado en este proyecto corresponde al suelo extraído en la ubicación geográfica 22°44'26.7" N; 102°27'30.6" W; coordenadas WGS 84.

7.1.3 Suelos de Centla, Tabasco

Se llevó a cabo un muestreo dirigido en la Reserva de la Biosfera Pantanos de Centla, en el municipio de Centla, Tabasco. En este caso, los criterios utilizados para elegir el sitio fueron: alto contenido de MO, acceso al sitio, sitio sin historial de contaminación ubicado en una zona susceptible a contaminación por hidrocarburos. Tomando en cuenta lo anterior, se consultó el mapa global de carbono orgánico en suelos (FAO, 2017) y se encontró que en la reserva de la Biosfera “Pantanos de Centla” existe una gran acumulación de carbono orgánico en el suelo ($\sim 200 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$), lo cual indica que el contenido de MO en la zona es elevado, dado que el carbono orgánico es el principal componente de la MO del suelo (FAO, 2017)

En la zona de la Reserva, se llevó a cabo el muestreo en cuatro puntos diferentes (Figura 8); su descripción y coordenadas geográficas se presentan en la Tabla 1.

Las muestras colectadas corresponden a muestras compuestas (30 kg), obtenidas al mezclar cinco sub-muestras. Primero se limpió una superficie de 3 m^2 y se tomaron cinco sub-muestras (bloques de $30 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$) del horizonte A (primeros 30 cm). Del muestreo realizado en la Reserva de la Biósfera “Pantanos de Centla” se obtuvieron cuatro suelos naturales (Figura 9).

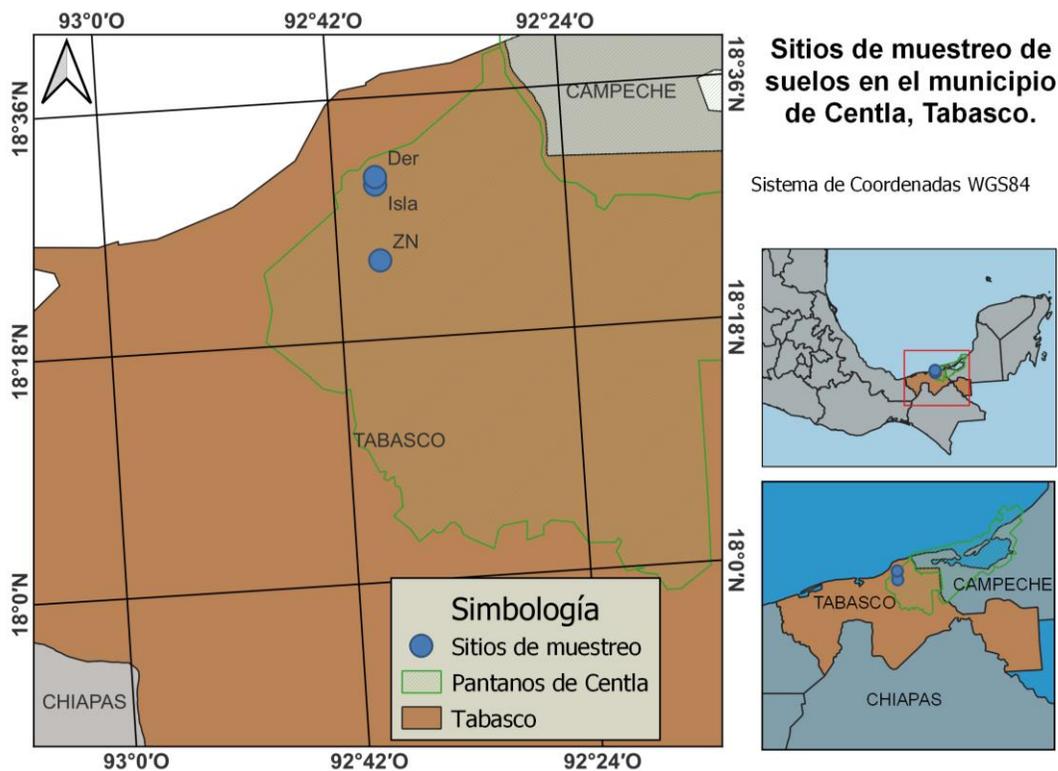


Figura 8. Localización de los sitios de muestreo de suelos en el municipio de Centla, Tabasco. Los suelos Derecha e Izquierda poseen las mismas coordenadas geográficas, por lo que solo se presenta el suelo Derecha.

Tabla 1. Descripción y ubicación de puntos de muestreo en Centla, Tabasco.

Clave	Descripción	Coordenadas (WGS 84: grados, minutos y segundos)	Altitud (msnm)*
Isla	Pequeña isla localizada en un brazo del río Grijalva	N 18° 29' 30.9'' W 92° 38' 43.8''	-1
ZN	Punto localizado en la Zona Núcleo de la Reserva	N 18° 23' 52.6'' W 92° 38' 43.1''	0
Izquierda	Muestra obtenida de la zona de manglar, propiedad privada (extraída con autorización)	N 18° 30' 04.8'' W 92° 38' 42.4''	-4
Derecha	Muestra obtenida de la zona de manglar, propiedad privada (extraída con autorización)	N 18° 30' 04.8'' W 92° 38' 42.4''	-4

*msnm: metros sobre nivel del mar.



Figura 9. Fotografías del horizonte A de los suelos colectados en la Reserva de la Biosfera "Pantanos de Centla"; a) suelo de la Isla, b) suelo de Zona Núcleo (ZN), c) suelo Izquierda (IZQ), d) suelo Derecha

7.2 Caracterización fisicoquímica de suelos

Los suelos de Tabasco (Huimanguillo y Centla) se dejaron secar a temperatura ambiente (25°C, 72 h) en un lugar techado para eliminar la humedad. A los suelos secos, se les retiró tanto la MO no descompuesta (ramas, hojas, raíces), como las rocas. Posteriormente, cada suelo se hizo pasar a través de un tamiz malla 10 para obtener un tamaño de partícula ≤ 2 mm. Los suelos tamizados se homogeneizaron y se almacenaron en los contenedores originales. Posteriormente, los suelos secos y tamizados obtenidos se utilizaron para realizar los análisis edáficos y fisicoquímicos (Tabla 2). Todos los reactivos utilizados en la caracterización fisicoquímica de suelos son grado ACS.

El suelo de Zacatecas se había caracterizado previamente (Ortega Aguilar, 2018), utilizando las mismas técnicas que los suelos de Tabasco. La caracterización fisicoquímica del suelo de Huimanguillo, Tabasco se realizó en el Laboratorio de Bioingeniería Ambiental y Residuos Sólidos de la UAM-Iztapalapa, mientras que la caracterización fisicoquímica de los suelos de Centla se realizó en el Laboratorio de

Bioprocesos en la División de Ciencias Biológicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos y edafológicos determinados en suelos naturales no contaminados provenientes del estado de Tabasco (Huimanguillo y Centla)

Parámetro	Técnica	Referencia
pH	Potenciómetro	Moreno, 1970
Densidad real (DR)	Picnómetro	SARH, 1988
Humedad a Capacidad de Campo (%HCC)	Gravimetría	Ortiz & Ortiz, 1984
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	Método del Versenato (EDTA)	NOM-021-SEMARNAT-2000
Materia orgánica (MO)	Combustión seca	NOM-021-SEMARNAT-2000
Textura	Hidrómetro de Bouyoucos	Bouyoucos, 1962
Mineralogía	Difracción de rayos X (DRX)	Bayliss, 1986

7.2.1 pH

El potencial de hidrógeno de los suelos se determinó mediante potenciometría. La medición se realizó utilizando una suspensión suelo:agua 1:2.5 (peso/volumen) preparada con agua destilada mediante agitación magnética a 350 rpm, durante 30 min a 25 °C.

7.2.2 Densidad real

La densidad real (DR) se refiere a la masa de los sólidos por unidad de volumen. Esta se determinó utilizando un picnómetro a peso constante (105°C por 1 – 2 hrs). Al interior del picnómetro se añadieron aproximadamente 5 g de suelo tamizado, registrando el peso conjunto. El picnómetro se llenó con agua destilada hasta un tercio del volumen del picnómetro, se realizaron movimientos suaves para desplazar el aire atrapado entre el agua y las partículas de suelo. Posteriormente, se llenó el picnómetro con agua destilada y se colocó el tapón. Se pesó el picnómetro con suelo y agua y se le restó el peso del picnómetro. Se vació el picnómetro, se enjuagó bien y se llenó con agua destilada, incluyendo el capilar del tapón y se volvió a pesar para obtener el peso del agua.

Los cálculos se realizaron con la Ec. 1 recomendada por Reyes Jaramillo (1996).

$$DR = \frac{S}{S + A - (S + a)} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde “S” representa el peso de la muestra de suelo (g), “A” se refiere al peso del agua (g) y “(S+a)” es el peso conjunto del suelo con el agua sin considerar el peso del picnómetro.

7.2.3 Humedad a capacidad de campo

La humedad a capacidad de campo es la cantidad de agua que un suelo saturado contiene después de 48 h de libre drenaje (Shaxson y Barber, 2005). Para calcularla, se tomó una muestra de 60 g de suelo y se colocó en un vaso de unicel con orificios pequeños al fondo que permitiera drenar el agua pero que evitara pérdidas de suelo. Se añadieron 30 mL de agua con una piseta para humedecer el suelo que se encontraba en el vaso y observar una película de agua en la superficie. Se dejó drenar el agua por gravedad, en la oscuridad durante 48 h a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Después de 48 h, en un crisol a peso constante y previamente tarado, se colocó una muestra de suelo obtenida de la parte central del vaso de unicel y se pesaron juntos. El crisol con la muestra se colocó en una estufa (WTB Binder) a 105°C , hasta alcanzar peso constante (48 h). La humedad a capacidad de campo se determinó por diferencia de pesos, utilizando la Ec. 2 (Ortíz y Ortíz, 1984):

$$\text{HCC (\%)} = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

7.2.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La determinación de la CIC se realizó utilizando el método del Versenato. Este consistió en desplazar los cationes totales presentes en el suelo, utilizando exceso del catión que lo sustituiría (calcio). Primero se pesó 1 g de suelo y se colocó en un tubo de ensaye, se añadieron 10 mL de CaCl_2 1N (pH 7, Karal) y se agitó durante un minuto utilizando un Vortex. Después se centrifugó a 3000 rpm y se decantó el sobrenadante, repitiendo el procedimiento tres veces y descartando el sobrenadante. Una vez saturado el suelo con calcio, se realizaron tres lavados con alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%, Sigma Aldrich) para retirar el exceso de calcio soluble,

el sobrenadante se descartó. Los cationes de calcio adsorbidos en el suelo se desplazaron con sodio, utilizando una solución de NaCl 1N (Karal), repitiendo tres veces el mismo procedimiento. En este caso, el sobrenadante se conservó y se filtró por gravedad (Whatman 2). Los extractos obtenidos se colocaron en un matraz Erlenmeyer y se les añadió 10 mL de solución buffer de amonio (67.5 g de NH₄Cl Karal en 570 mL de NH₄OH concentrado, Karal, diluido a un L; pH 10) + 3 gotas de cianuro de potasio (KCN 2%, Karal) + 3 gotas de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl 4.5%, Sigma Aldrich) + 3 gotas de negro eriocromo T (C₂₀H₁₂N₃O₇SNa, Sigma Aldrich). La mezcla se tituló con una solución estándar de EDTA 0.02 N (Sigma Aldrich). Con base en la cantidad consumida y utilizando la Ec. 3 (Reyes Jaramillo, 1996), se calculó la CIC. Se utilizó una solución de CaCl₂ valorada (0.02N) como blanco.

$$CIC = \frac{\text{mL de EDTA} \times N \text{ del EDTA}}{\text{peso del suelo (g)}} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

7.2.5 Contenido de materia orgánica

El contenido de MO del suelo se determinó con la técnica de pérdida de peso por calcinación (LOI por sus siglas en inglés). La elección de esta técnica se debe principalmente a la diversidad de suelos con las que se trabajó y a la variabilidad en los contenidos de MO que se esperaba encontrar. La técnica LOI se recomienda también para suelos con contenidos de MO elevados, incluyendo los suelos orgánicos (Agus et al., 2011).

El procedimiento consistió en colocar 5 g de suelo seco (1.4% humedad) en un crisol de porcelana a peso constante (105°C, 12 h, WTB Binder). El crisol con la muestra se colocó en una mufla (Felisa, FE341) a 550°C durante 3 h (Ratnayake et al., 2007). El contenido de MO fue calculado por diferencia entre los pesos final e inicial de la muestra expresándose en porcentaje de MO (%) con respecto al total de la muestra.

7.2.6 Textura

Para determinar la textura de los suelos, se pesaron 60 g de suelo y se colocaron en un vaso de Berzelius. El primer paso consistió en eliminar la MO mediante oxidación química; para esto, se añadieron 20 mL de peróxido de hidrógeno (8%

para suelos minerales y 30% para suelos orgánicos, determinado con base en el contenido de MO, según la NOM-021-SEMARNAT-2000 cuando el contenido de MO es mayor o igual a 16% se considera un suelo orgánico. La reacción y se mantuvo en reposo hasta que desapareció la efervescencia. Para corroborar la eliminación de la MO, se añadieron gotas de H₂O₂ al 8% y se observó; en caso de efervescencia, se repitió el paso anterior; en caso de que no hubiera efervescencia, el suelo se colocó en baño María a 60°C, hasta secarlo. Los suelos secos corresponden a los suelos naturales sin MO y son los que se utilizaron para la determinación de las fracciones minerales del mismo.

Para definir la textura, se pesaron 50 g de cada suelo seco y se colocaron de manera independiente en un vaso de batidora (Oster). A cada suelo se le añadió una mezcla de dispersantes (10 mL de oxalato de sodio (C₂Na₂O₄ al 5%) y 10 mL de metasilicato de sodio (Na₂O₃Si·9H₂O al 5%). Se añadió agua destilada (500 mL) y se agitó durante 20 min a 88 Watts de potencia y 25 ± 2°C, utilizando una batidora Oster 2523. El contenido del vaso de la batidora se colocó en una probeta con capacidad de un litro y se aforó con agua destilada. La mezcla se agitó vigorosamente durante un minuto con una varilla cuidando que el suelo se mantuviera en suspensión y homogéneamente distribuido en el volumen de la probeta. Se eliminó el exceso de espuma con unas gotas de alcohol amílico y se midió la densidad a los 40 segundos y a las 2 horas, utilizando el hidrómetro de Bouyoucos (ASTM 152 H). Se midió la temperatura de la suspensión durante las dos mediciones de densidad. Con las mediciones de densidad y temperatura, se realizaron los cálculos de contenido de arena, limo y arcilla, acorde a las siguientes ecuaciones (Bouyoucos, 1962):

$$\text{Limo + arcilla (\%)} = \frac{\text{densidad de los 40s}}{\text{peso de la muestra de suelo (g)}} \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{Arcilla (\%)} = \frac{\text{densidad a las 2h}}{\text{peso de la muestra de suelo (g)}} \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

$$\text{Arena (\%)} = 100 - \% \text{ limo y arcilla} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\text{Limo (\%)} = \% \text{ limo y arcilla} - \% \text{ arcilla} \quad \text{Ec. 7}$$

7.2.7 Mineralogía

Para el análisis mineralógico se analizaron 3 muestras: suelo natural no contaminado, arena y arcilla extraídas del mismo suelo natural. Para la separación de arcillas y arena del suelo natural se combinaron las técnicas de Besoain, (1970) y de Pansu y Gautheyrow, (2006). Como primer paso, se eliminó la MO a 5 g de suelo natural siguiendo el procedimiento descrito en la sección 7.2.6. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta ebullición y se concentró el sobrenadante, evitando que se secase la mezcla. La mezcla se resuspendió con dispersantes (10mL oxalato de sodio al 5% + 10mL metasilicato de sodio al 5%) y se homogeneizó utilizando una batidora Oster durante 15 min. Se añadió la mezcla a una probeta de 1 L y se completó el volumen con agua destilada. Se agitó vigorosamente durante 1 min y se dejó reposar durante 2 h. Se recuperó el sobrenadante (suspensión de arcillas) con ayuda de un sifón, y se centrifugó a 2500 rpm por 5 min a 20°C. La solución se decantó y se dejaron secar las arcillas. La arena se extrajo del precipitado que quedó en la probeta de 1 L. Tanto arcilla como arena se dejaron secar a temperatura ambiente, se pulverizaron con un mortero y se tamizaron con malla 100, para el análisis de difracción por rayos X (DRX).

7.3 Modificación de la materia orgánica del suelo

Para analizar el efecto que tiene el contenido y naturaleza química de la MO en el secuestro de hidrocarburos en suelos naturales, se modificó la MO de uno de los suelos de estudio mediante dos técnicas: oxidación vía Fenton y calcinación (LOI). Todos los reactivos utilizados en esta sección son grado ACS.

7.3.1 Oxidación química (Fenton)

El reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) se ha utilizado en numerosos estudios como un medio efectivo para oxidar compuestos orgánicos (Al-Hayek y Dore, 1985). El uso del reactivo Fenton está reportado en la oxidación de fenol en aguas residuales industriales (Zazo et al., 2005), también se encuentra de manera natural en zonas estuarinas y marinas; donde el ion ferroso (Fe^{2+}) se oxida a ion férrico (Fe^{3+}) por acción del H_2O_2 presente en la superficie oceánica (formado por fotólisis) (Miller et al., 2012). Los experimentos para modificar la MO del suelo con el reactivo de

Fenton, se basaron en el reporte de la transformación efectiva de ligninas en compuestos húmicos utilizando oxidación Fenton, a manera de simular, de forma acelerada, el proceso de humificación natural llevado a cabo por hongos (Jeong et al., 2018).

Para llevar a cabo la oxidación del suelo mediante el reactivo Fenton, se realizaron oxidaciones parciales de la MO con la finalidad de obtener suelos modificados con valores decrecientes de MO, para esto, se realizaron tres tratamientos, denominados Fenton 1, 2 y 3, respectivamente, utilizando diferentes cantidades de catalizador. Para todos los tratamientos se pesaron 10 g de suelo natural y se colocaron en un frasco de polipropileno de alta densidad de boca ancha de 250 mL. Se colocaron en una parrilla de agitación magnética y se introdujo un agitador magnético a cada unidad experimental. Se añadieron 10 mL de H₂O₂ al 10% (v/v) (J.T. Baker) y se agregaron 0.1, 0.3 o 0.5 g de sulfato ferroso heptahidratado (Fe₂SO₄·7H₂O, J.T. Baker) para los tratamientos Fenton 1, 2 y 3, respectivamente. Después de 40 min, se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos (Beckman J2-HS, rotor JA-14). El suelo se lavó dos veces con 10 mL de agua destilada y se volvió a centrifugar (3000 rpm por 15 min). El suelo lavado se colocó en una estufa (WTB Binder) a 60°C durante 48 horas para eliminar la humedad y se observó la integridad del suelo para determinar si podía ser utilizado para cuantificar el secuestro de hidrocarburos.

7.3.2 Oxidación térmica (calcinación)

La calcinación es una técnica utilizada para determinar el contenido de MO en suelos, midiendo la pérdida de peso después de someter la muestra a temperaturas elevadas. La temperatura utilizada para eliminar completamente la MO de los suelos fluctúa dependiendo del estudio, mientras en algunos se utilizan 450°C (Quilliam et al., 2013), en otros estudios utilizan 550°C (Dores-Silva et al., 2018; Pansu y Gautheyrow, 2006).

En este proyecto se utilizó la calcinación como un método térmico para modificar y remover gradualmente la MO del suelo, hasta su completa eliminación. El procedimiento consistió en colocar 5 g de cada suelo en un crisol de porcelana y

colocarlo en una mufla (Felisa, modelo FE-360) a temperatura constante durante 3 h. Las temperaturas de los tratamientos térmicos se definieron mediante un análisis termogravimétrico. Los suelos en los que se realizó este tratamiento fueron los tres suelos de Centla Tabasco (Isla, ZN e Izq). Posterior al proceso de calcinación, los suelos se contaminaron artificialmente y se cuantificó el secuestro.

Para el análisis termogravimétrico de las muestras, éstas se colocaron en un horno (Lab-line duo-vac oven, modelo 3620) a 105°C durante 12 h para eliminar humedad. Se pesaron entre 15-20 mg de suelo y se colocaron en una canastilla de platino para el análisis termogravimétrico (TGA, modelo 2950, TA Instrument, New Castle, USA). El análisis se realizó en atmósfera inerte (N₂), con un flujo de 60 cm³·min⁻¹, una rampa de temperatura de 25-600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹.

7.4 Fraccionamiento y cuantificación de materia orgánica

El fraccionamiento de la MO del suelo en sustancias húmicas se llevó a cabo mediante el método de Schnitzer (Schnitzer et al., 1981). Se pesaron 5 gramos de cada muestra de suelo (natural o modificado). Las muestras se colocaron en frascos de polipropileno de 250 mL y se añadieron 50 mL de una mezcla de Na₂P₂O₇·NaOH 0.1 M, (J.T. Baker). Durante todo el proceso se utilizó agua desionizada (mili Q) y desgasificada por ultrasonificación (30 min), para desplazar el oxígeno y así evitar la oxidación de las HS y los cambios producidos por ella (incremento en la CIC, producción de carbonatos, disminución de peso molecular) (Swift *et al.*, 1972). Para evitar la presencia de oxígeno, la suspensión se purgó con N₂, se selló el recipiente y se mantuvo en agitación orbital a 200 rpm, durante 24 horas. Se centrifugó a 8,000 x g (Beckman J2-HS) y se separó el extracto alcalino (EA1). Al precipitado se le adicionaron 25 mL de agua mili Q desgasificada, se centrifugó nuevamente y se obtuvo un nuevo extracto alcalino (EA2). El extracto alcalino (EA2) se adicionó al EA1. El extracto alcalino total se acidificó con una solución de HCl 2 M (Sigma Aldrich). hasta alcanzar pH de 2 y se dejó reposar 24 h. Se centrifugó nuevamente a 8,000 x g (Beckman J2-HS) y se separaron las fracciones por decantación (a 25°C). La fracción sólida correspondió a los ácidos húmicos (HA) y el sobrenadante

contenía MO disuelta y ácidos fúlvicos (DOM + FA). Ambas fracciones se liofilizaron (Labconco Modelo 7740020) y se cuantificaron gravimétricamente.

7.5 Caracterización de la materia orgánica del suelo

La caracterización de la MO del suelo se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y espectrofotométricas, con la finalidad de identificar las características químicas de las fracciones de sustancias húmicas presentes en la MO del suelo natural de la Isla y los suelos modificados derivados de él a través de los tratamientos térmicos.

7.5.1 Análisis espectrofotométrico: UV-Vis

Las sustancias húmicas del suelo de la Isla se extrajeron y caracterizaron utilizando espectrofotometría UV-Vis, con base en el procedimiento reportado por Pansu y Gautheyrow (2015). Se disolvieron entre 1 – 2 mg de material húmico liofilizado en 5 mL de una solución NaHCO_3 0.05 M (Karal) y se corroboró que el pH de la solución fuera de 8.3. Para realizar el análisis en el espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 25), las soluciones se colocaron en celdas de cuarzo de 1 cm y se utilizó la solución de NaHCO_3 0.05 M como blanco. A cada solución se le realizó un análisis absorbancia mediante barrido de 1000 a 200 nm. Se calcularon los coeficientes de absorción A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420} , dividiendo los valores de densidad óptica obtenidos para cada solución de sustancia húmica a 250/365 nm (A_{250}/A_{365}) y 240/420 nm (A_{240}/A_{420}) (Enev et al., 2014; Wang et al., 2020).

7.5.2 Análisis espectroscópico: FTIR

Los ácidos húmicos extraídos del suelo de la Isla se caracterizaron por espectrofotometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) con reflexión total atenuada (ATR) (Frontier, Perkin Elmer). Se pesaron 10 mg de HA liofilizado y se colocaron en el cristal del equipo FTIR-ATR. Se aplicó una fuerza igual a 20 y se programaron 20 escaneos por muestra, en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el software Perkin Elmer (Spectrum 10) y se procesaron (OriginPro 8.5). El procesamiento consistió en corregir la línea base y definir el rango a analizar para cada banda. En cada espectro, se calculó el área bajo la curva de las diferentes bandas y se normalizó con respecto al área total del

espectro. Las áreas normalizadas se utilizaron para obtener relaciones entre las bandas obtenidas a 3200, 2925, 2710 y 1620 cm^{-1} con relación a una banda de referencia (1000 cm^{-1}) (Tabla 3).

Tabla 3. Descripción de las relaciones UV-Vis y FTIR usadas para caracterizar las fracciones de sustancias húmicas presentes en la MO del suelo Isla.

Técnica	Índice	Significado
UV-Vis	A_{250}/A_{365} : 250/365 (nm)	Peso molecular y aromaticidad ^a
	A_{240}/A_{420} : 240/420 (nm)	Grado de condensación ^b
FTIR	2925/1000 (cm^{-1})	Grupos alifáticos ^{c, d}
	1620/1000 (cm^{-1})	Grupos aromáticos ^{c, d}
	3200/1000 (cm^{-1})	Grupos hidroxilos ^{c, d}
	1710/1000 (cm^{-1})	Grupos carboxilos ^{c, d}

^aPeuravuori y Pihlaja (1997); ^bWang et al. (2020); ^cKovács et al. (2012); ^dTatzber et al. (2007)

7.6 Cuantificación de secuestro de hidrocarburos

La cantidad de hidrocarburos secuestrados en cada suelo se obtuvo de manera indirecta por medio de un balance de masa. Para ello fue necesario determinar primero el tiempo necesario para que se alcanzara el equilibrio de los hidrocarburos en la matriz del suelo. Posteriormente se realizaron extracciones secuenciales, la primera consistió en una extracción manual, utilizando agua destilada a temperatura ambiente y la segunda, se realizó utilizando mezcla de solventes mediante extracción acelerada asistida por microondas. A continuación, se detallan cada uno de los procesos mencionados.

7.6.1 Determinación del tiempo de equilibrio

Las cinéticas de sorción de hidrocarburos en suelos se utilizan para determinar el tiempo que tardan los hidrocarburos en alcanzar equilibrio en la matriz del suelo. Para obtener este valor, unidades experimentales (UE) de 1 g de suelo no contaminado se colocaron en tubos de ensaye de 13x100 mm y se contaminaron artificialmente. La contaminación artificial de todos los suelos naturales utilizados se realizó a manera de inundación, añadiendo 1 mL de una mezcla de hidrocarburos

(hexadecano (HXD) J.T. Baker, fenantreno (PHE) Sigma Aldrich y pireno (PYR); Aldrich Chemistry) a una concentración de 30 mg·mL⁻¹ en una proporción 100:1:1 utilizando como solvente una mezcla hexano:acetona 1:1 (v/v) (Karal). Esta mezcla de hidrocarburos se eligió debido a que e HXD es el mayor componente en el diesel (Jung et al., 2015), mientras que el PHE y el PYR son comúnmente utilizados como hidrocarburos modelo de tres y cuatro anillos aromáticos (Ding et al., 2020; Spasojević et al., 2018). Además, la proporción de hidrocarburos (alifáticos-HAP) utilizados en la mezcla es similar a la que existe en el combustible diesel premium (Lin et al., 2006). Cabe destacar que el diesel es una de las sustancias más comunes involucradas en derrames de contaminantes en suelos mexicanos y representa el 20% de todos los accidentes en el país (Palacios et al., 2021). La mezcla de hidrocarburos se dejó en contacto con el suelo durante 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 12 y 14 h. Al alcanzar el tiempo de contacto estipulado para cada unidad experimental, se añadieron 5 mL de agua destilada para realizar el lavado y retirar, en la fase acuosa, los hidrocarburos no sorbidos en la matriz del suelo. La fase acuosa se sometió a una posterior extracción líquido-líquido. La fase sólida se colocó en una estufa (WTB Binder) a 60°C durante 48 h para eliminar la humedad, al sólido resultante se le realizó una extracción sólido-líquido.

7.6.2 Extracción líquida

La fase acuosa obtenida del lavado de cada UE que contiene los hidrocarburos no sorbidos en el suelo se sometió a una extracción líquido-líquido. La fase acuosa se colocó en un embudo de separación de vidrio de 25 mL y se añadieron 5 mL de la mezcla hexano:acetona (C₆H₁₄:C₃H₆O 1:1 (v/v); Karal). Cada UE se agitó manualmente en el embudo durante 1 min, en intervalos 20 segundos. Posteriormente, las UE se dejaron reposar 30 min para permitir la separación de las fases acuosa y orgánica. Pasado el tiempo, se separaron la fracción acuosa de la fase orgánica. La fase orgánica se dejó en la campana de extracción durante 12 h para permitir la evaporación del solvente y se resuspendió en 10 mL de hexano para la cuantificación de los hidrocarburos por cromatografía de gases (CG).

7.6.3 Extracción sólida

La fase sólida remanente después del lavado con agua destilada se colocó en un horno a 60°C durante 48 h para eliminar la humedad del suelo. El suelo seco se colocó en tubos de extracción para el microondas (CEM MarsXpress) y se añadieron 30 mL de la mezcla hexano:acetona. Posteriormente, se realizó la extracción sólido-líquido por microondas, utilizando el siguiente programa: rampa de calentamiento 5 min hasta alcanzar 150°C y 175 psi, se mantuvo en esas condiciones durante 30 min y se dejó enfriar durante 5 min. El extracto de cada UE se colocó en un rotavapor (Büchi R-205) durante 25 min para evaporar el solvente, el concentrado se reconstituyó con 10 mL de hexano, se filtró (membrana de nylon, 0.45µm, Whatman) y se cuantificaron los hidrocarburos mediante CG como se describe a continuación.

7.6.4 Cuantificación de hidrocarburos

La cuantificación de hidrocarburos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-2010 acoplado a auto-inyector Shimadzu AOC-20i) utilizando una columna Agilent DB-1HT (15m x 0.250mm x 0.10µm) con detector de ionización de flama (FID). Se utilizaron estándares externos de HXD (J.T. Baker), PHE (Sigma Aldrich) y PYR (Aldrich Chemistry), todos reactivos utilizados fueron grado ACS.

Dado que el secuestro de hidrocarburos implica su captura o aislamiento, inhibiendo su liberación y desorción (An et al., 2017), no es posible cuantificar de manera directa los hidrocarburos secuestrados en la matriz del suelo. Para conocer la cantidad de hidrocarburos añadidos al suelo que quedan secuestrados, se estimó de manera indirecta mediante un balance de masa, de acuerdo con la siguiente ecuación (Gómez-Flores et al., 2021):

$$Seq_{HC} = HC_{ini} - (HC_{aq} + HC_{So} + HC_{lost}) \quad Ec. 8$$

Donde Seq_{HC} es la concentración ($mg \cdot [kg \text{ suelo}]^{-1}$) de hidrocarburos secuestrados; HC_{ini} es la concentración inicial de cada hidrocarburo en la mezcla; HC_{aq} corresponde a la concentración de hidrocarburos en la fase acuosa; HC_{So} son los hidrocarburos extraídos de la matriz del suelo (fase sólida) y HC_{lost} son los

hidrocarburos perdidos durante el proceso, principalmente durante las etapas de extracción (S-L y S-S) ($HC_{lost} \leq 8\%$).

Para cuantificar las pérdidas de hidrocarburos durante el proceso se utilizaron perlas de vidrio (0.5 mm). Las perlas (1 g), fueron contaminadas artificialmente y sujetas al mismo proceso de extracción de hidrocarburos utilizado en el suelo. Las pérdidas totales de hidrocarburos fueron cuantificadas restando los hidrocarburos extraídos de las perlas de vidrio a la concentración inicial de hidrocarburos añadida.

7.7 Análisis estadístico

Los experimentos realizados fueron independientes y por triplicado. Se realizó el análisis estadístico utilizando el programa IBM SPSS Statistics 25. Todos los resultados se presentan como promedios ($n=3$), con su correspondiente desviación estándar (SD). La normalidad de los resultados se evaluó mediante la prueba de Shapiro-Wilk y la igualdad de varianza mediante la prueba de Levene. Las diferencias significativas entre los suelos se evaluaron mediante un ANOVA de una vía y la comparación de medias se realizó con la prueba de Duncan ($\alpha = 0.05$). Se realizaron también análisis de correlación entre las variables involucradas utilizando correlaciones de Pearson ($\alpha = 0.05$).

Los datos del contenido de MO, CIC y sustancias húmicas de los suelos Isla, ZN e IZQ se correlacionaron con el secuestro de hidrocarburos. De la misma forma, las características químicas de los HA y FA presentes en la MO del suelo de la Isla y los suelos derivados de éste, se correlacionaron con el secuestro de hidrocarburos. Las variables que tuvieron una correlación de Pearson mayor a 0.7, se utilizaron para proponer ajustes lineales de manera directa o indirecta. Los ajustes lineales indirectos se llevaron a cabo mediante gráficas de dobles recíprocos, de acuerdo con la ecuación de Lineweaver-Burk de cinética enzimática (Lineweaver y Burk, 1934).

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de estimar la capacidad de los suelos para secuestrar hidrocarburos utilizando las características químicas de las sustancias húmicas, fue necesario generar suelos modificados a partir de un suelo natural. Esto se llevó a cabo para obtener un grupo de suelos con diferente cantidad y composición química de MO pero con las mismas características minerales. En este capítulo se presentan y discuten los resultados que llevaron a: i) seleccionar el suelo natural a modificar (de los seis suelos que se colectaron durante las fases de muestreo) con base en los análisis fisicoquímicos, termogravimétricos y de secuestro, ii) determinar la técnica para modificar el suelo natural elegido y obtener cuatro suelo modificados, iii) identificar la relación entre las características fisicoquímicas de los suelos modificados y el secuestro de hidrocarburos y, finalmente iv) estimar el secuestro de hidrocarburos con base en las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la MO de los suelos modificados.

8.1 Caracterización fisicoquímica

Con el fin de seleccionar los suelos naturales en los que se pudieran encontrar diferencias al evaluar el fenómeno de secuestro de hidrocarburos con base en sus características fisicoquímicas, se obtuvieron los parámetros fisicoquímicos de cada uno de los suelos colectados durante las fases de muestreo (Tabla 4).

De acuerdo con los parámetros analizados, los suelos analizados tuvieron características diferentes (Con el fin de seleccionar los suelos naturales en los que se pudieran encontrar diferencias al evaluar el fenómeno de secuestro de hidrocarburos con base en sus características fisicoquímicas, se obtuvieron los parámetros fisicoquímicos de cada uno de los suelos colectados durante las fases de muestreo (Tabla 4).

El pH corresponde a la cantidad de iones hidrógeno que hay en solución, es una medición muy importante porque controla reacciones químicas y biológicas del suelo; su valor se ve influenciado principalmente por la composición del suelo (orgánica y mineral), cantidad de sales disueltas, relación suelo:solución y por la presión parcial de CO₂ (NOM-021-SEMARNAT-2000, 2002). El valor de pH de los

suelos analizados se encontró desde moderadamente ácido (Huimanguillo) hasta moderadamente alcalino (Derecha). Generalmente, la acidez es común en suelos de regiones húmedas, los cuales pueden contener cantidades grandes de aluminio, fierro y manganeso (que pueden contribuir al fenómeno de secuestro) y deficiencias en calcio, magnesio y potasio. Otros factores que contribuyen a la acidez del suelo son la producción de ácidos orgánicos e inorgánicos producidos por la descomposición de la MO y de CO₂, producto del metabolismo microbiano y la respiración de las raíces de las plantas. Una cantidad importante de iones H⁺ presentes en el suelo es absorbida por el complejo arcilloso en forma de iones H⁺ intercambiables (Tan, 2011).

Tabla 4. Resultados de la caracterización de los suelos de dos municipios del Estado de Tabasco (Huimanguillo y Centla: Zona núcleo, Izquierda y Derecha) y de Zacatecas (Zac). Los valores representan el promedio de las mediciones (n=3) ± desviación estándar.

Parámetro	Suelos naturales					
	Huimanguillo	Zac*	Isla	Zona Núcleo	Izquierda	Derecha
pH	5.58 ± 0.02	6.52	6.28 ± 0.02	7.90 ± 0.01	6.47 ± 0.02	8.14 ± 0.04
DR (g/cm³)	2.62 ± 0.03	2.76	1.81 ± 0.14	2.26 ± 0.14	2.77 ± 0.07	2.60 ± 0.04
HCC (%)	21.33 ± 0.35	19.59	72 ± 3.16	22.13 ± 5.0	31.22 ± 1.32	38.47 ± 1.75
CIC (meq/100g)	Baja ^{&} 6.05 ± 0.28	Media 14.6	Muy alta 42.05 ± 3.86	Alta 28.04 ± 2.50	Media 12.30 ± 0.28	Media 19.46 ± 0.30
MO (%)	Ext. Rico ^{&} 4.56 ± 0.11	Med. rico 2.89	Ext. rico 26.58 ± 0.25	Ext. rico 8.01 ± 0.33	Rico 3.36 ± 0.06	Ext. rico 5.24 ± 0.16
Textura	Franco arcillo arenosa (63; 15; 22)	Franco arenosa	Franco arenosa (63; 19; 19)	Franco arcillo arenosa (57; 25; 18)	Arena franca (82; 9; 9)	Arena franca (81; 10; 9)
Mineralogía	Caolinita	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*Resultados tomados de Ortega, 2018. &La interpretación de los valores de CIC y MO se realizaron con base en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

Por otra parte, la densidad real (DR) representa la relación masa (peso) de los sólidos del suelo por unidad de volumen. Los valores de DR varían y dependen de la composición del suelo, en el caso de cinco de los seis suelos naturales analizados, el valor de la DR se encontró entre 2.2 y 2.8 g/cm³. Lo anterior concuerda con el valor reportado para los suelos minerales (2.65 g/cm³), debido a que sus principales componentes son el cuarzo, los feldespatos y los silicatos y éstos presentan densidades comprendidas dentro de este valor (Reyes Jaramillo,

1996). La DR del suelo de la Isla fue significativamente diferente ($p \leq 0.05$) con respecto a la de los otros cinco suelos debido a su alto contenido de MO; se ha reportado que la DR puede disminuir hasta valores de 1.5 g/cm^3 conforme incrementa el contenido de la MO (Ortíz y Ortíz, 1984).

Con respecto a la CIC, se observó un amplio rango de valores, desde muy baja en el suelo de Huimanguillo, hasta muy alta en el suelo de la Isla. La CIC es una propiedad fisicoquímica importante porque indica la fertilidad y reactividad del suelo. Entre mayor sea el valor de la CIC ($>25 \text{ meq/100 g suelo}$), mayor reserva de nutrientes posee el suelo. Estos nutrientes pueden liberarse según la necesidad de las plantas (Reyes Jaramillo, 1996) e intercambiarse con otros compuestos presentes en el medio, incluidos contaminantes orgánicos como hidrocarburos (Pansu y Gautheyrow, 2006). El valor de la CIC se relaciona principalmente con los coloides orgánicos (humus) e inorgánicos (arcillas) presentes en el suelo, esto se debe a que su pequeño tamaño genera una superficie expuesta grande, representando así las porciones más activas del suelo tanto física como químicamente (Hillel D., 2013). Los coloides presentan cargas no neutralizadas que generan una carga negativa neta, la cual atrae cationes a su superficie, quedando absorbidos por fuerzas que pueden ser electrostáticas, de Van der Waals o químicas. Cuando las fuerzas electrostáticas son predominantes, los procesos son parcialmente reversibles y se les denomina intercambio iónico debido a que, además de la adsorción de un ion, se libera una cantidad equivalente de otro; sin embargo, cuando la unión se debe a fuerzas de Van der Waals, se tiene una adsorción física y no ocurre la liberación de iones (Reyes Jaramillo, 1996).

La CIC incluye todos los cationes que se puedan intercambiar en arcillas y humus; éstos pueden ser iones de H^+ o cationes metálicos, de los cuales los más importantes son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , otros cationes menos retenidos son NH_4^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} (abundante en suelos ácidos). Entre mayor sea el contenido de arcillas y humus, mayor es la CIC (Daily et al., 2012); por ejemplo, en suelos arenosos la CIC oscila de 0-5 meq/100g de CIC, en los franco-arenosos entre 5-10 y en los franco-arcillosos entre 15-20, mientras que la CIC en suelos arcillosos puede alcanzar valores mayores a 30 meq/100g (Reyes Jaramillo, 1996). Por lo tanto, la CIC de 6 meq/100g encontrada en el suelo de Huimanguillo, concuerda con

la textura del suelo (franco arcillo arenosa) e indica un índice de fertilidad baja que sugiere la presencia de arcilla caolinita, con base en los valores de CIC reportados para estas arcillas en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (Tabla 5). La presencia de la arcilla caolinita se corroboró realizando un análisis de difracción de rayos X (Figura S2). Mientras que, la CIC del suelo de la Isla indica fertilidad y reactividad alta.

El contenido de MO fue distinto entre los suelos analizados, fluctuando entre 2.8 y 26.0%. Todos los suelos, con excepción del de Zacatecas, son extremadamente ricos (Moreno, 1970) en MO ($MO \geq 3\%$). Con base en los resultados del presente trabajo ($MO > 20\%$), se determinó que el suelo Isla corresponde a una categoría diferente de suelos, denominados suelos orgánicos (NOM-021-SEMARNAT-2000, 2002), mientras que los otros cinco suelos corresponden a suelos minerales. Como se mencionó, la textura del suelo está determinada por la proporción de minerales (compuestos inorgánicos: arena, limo y arcilla) que lo componen. Para el caso de los suelos analizados, se encontró que existen tres grupos de acuerdo con el triángulo de textura de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO, 2018), variando principalmente su contenido de arcillas y arena. La textura del suelo es importante debido a su relación con la estabilidad, la formación de agregados (interacciones de la matriz del suelo) y su influencia en parámetros como la densidad y el espacio poroso.

Tabla 5. Relación entre valor de CIC y tipo de arcilla presente en el suelo, medición realizada por Grim (1953). Obtenida de la NOM-021-SEMARNAT-2000

Grupo	CIC (meq/100 g suelo)
Caolinitas	3 – 15
Esmectitas (Montmorillonitas)	80 – 150
Micas hidratadas	10 – 40
Vermiculitas	100 – 150
Cloritas	10 - 40

Con base en las características fisicoquímicas de los seis suelos analizados fue posible elegir cuatro suelos naturales, que se utilizaron para evaluar el secuestro de hidrocarburos. Esta primera selección de los suelos se realizó con base en diferencias en: reactividad (considerada como un reflejo de la CIC), contenido de MO y clase textural, esto último con el objetivo de evaluar el secuestro de

hidrocarburos en suelos con diferentes características fisicoquímicas y poder identificar cuáles de ellas se relacionan con el secuestro de hidrocarburos. De tal manera, de los seis suelos analizados, se eliminaron dos para futuros análisis: (i) el suelo de Zacatecas, debido a que presentó un bajo contenido de MO ($MO < 3\%$) y el rango para realizar las modificaciones a ésta sería pequeño; (ii) el suelo denominado “Derecha”, debido a las similitudes con el suelo “Izquierda” (clase textural y CIC). Este último se seleccionó para tener un suelo con un contenido moderado de MO. Con base en lo anterior, los suelos seleccionados para cuantificar el secuestro de hidrocarburos fueron Huimanguillo, Isla, Zona Núcleo e Izquierda.

8.2 Secuestro de hidrocarburos en suelos naturales

La capacidad que tienen los suelos para secuestrar hidrocarburos se determinó con el objetivo de evaluar la influencia de sus características fisicoquímicas en el fenómeno de secuestro en los suelos seleccionados (Huimanguillo, Isla, Zona Núcleo, Izquierda) y de elegir un suelo natural para obtener suelos modificados que difieran solamente en el contenido y composición química de la MO.

8.2.1 Determinación del tiempo de equilibrio

Previo a realizar la cuantificación del secuestro de hidrocarburos en suelos naturales, se determinó el tiempo de equilibrio para cada suelo (Figuras 10a y 10 b), el cual se encontró entre las 6 y 10 h.

Debido a que el suelo es una matriz heterogénea, se establecieron 12 h como tiempo de equilibrio para todos los suelos. Es importante observar como en los tres hidrocarburos se presenta la misma tendencia de sorción/desorción, ya que las proporciones de hidrocarburos adicionadas inicialmente (100:1:1) para HXD, PHE y PYR se mantienen en todos los suelos a diferentes tiempos, indicando que la mezcla de hidrocarburos se distribuyó homogéneamente en la matriz del suelo.

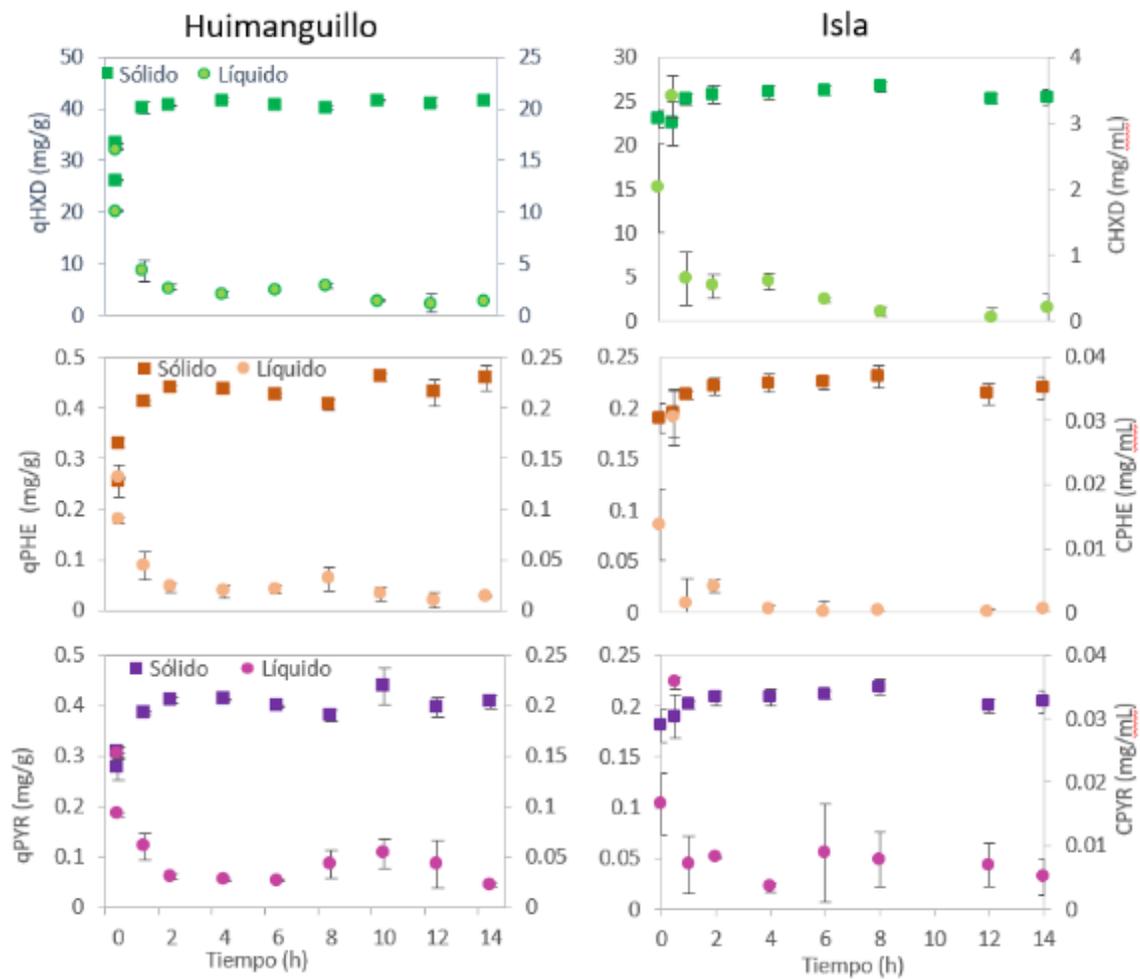


Figura 10a. Tiempo de equilibrio entre hidrocarburos extraíbles de las fases sólida (qHXD, qPHE y qPYR) y líquida (CHXD, CPHE, CPYR) en los suelos de Huimanguillo e Isla, Tabasco. Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (barras).

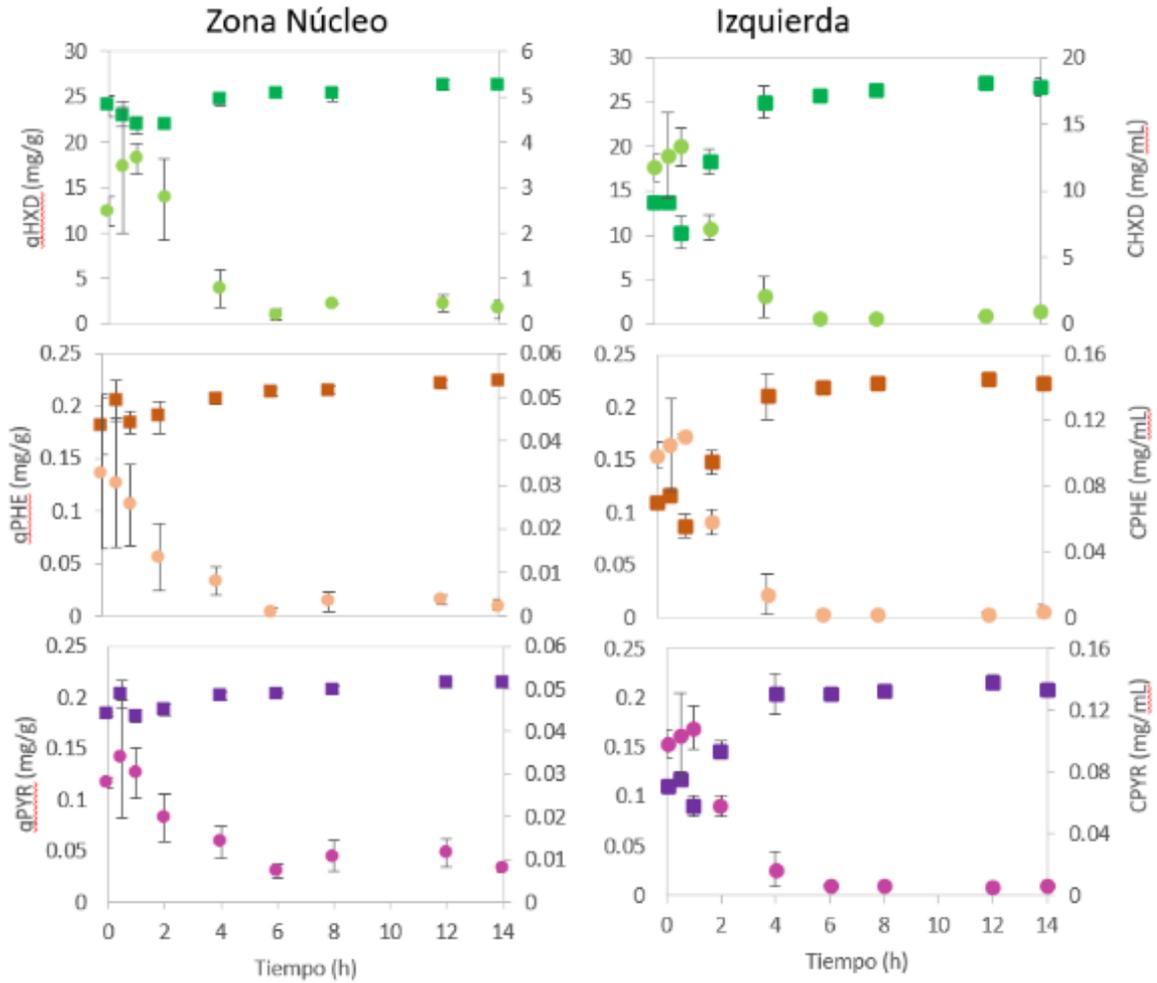


Figura 10b. Tiempo de equilibrio entre hidrocarburos extraíbles de las fases sólida (qHXD, qPHE y qPYR) y líquida (CHXD, CPHE, CPYR) en los suelos de Zona Núcleo e Izquierda, Tabasco. Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (barras).

8.2.1 Cuantificación del secuestro

El secuestro de hidrocarburos se evaluó en cuatro suelos naturales pertenecientes a dos municipios del estado de Tabasco: Huimanguillo y Centla (Isla, Zona Núcleo e Izquierda) (Figura 11).

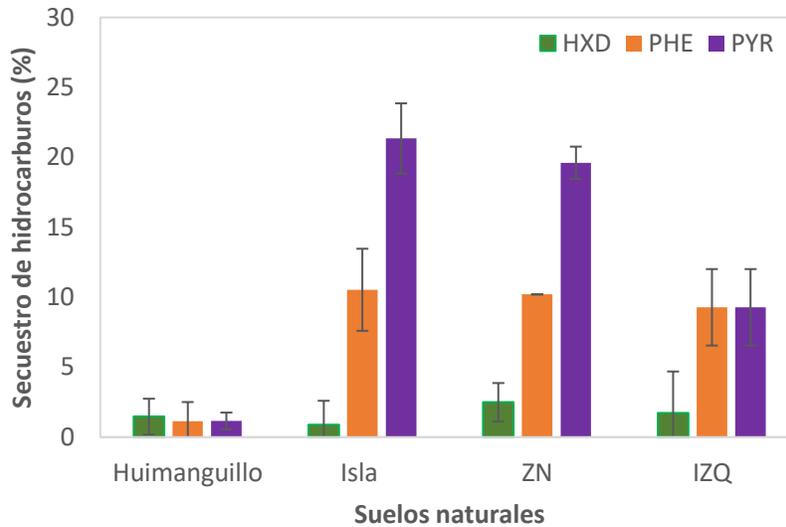


Figura 11. Secuestro de hidrocarburos (hexadecano, fenantreno y pireno) en suelos naturales de Tabasco (% con respecto a la concentración inicial de cada hidrocarburo (HXD 25,426; PHE 244.8 y PYR 242.3 mg·[kg suelo]⁻¹). Se presentan los valores promedio (n=3) con sus correspondientes desviaciones estándar (líneas sobre las barras).

Se encontró que el suelo de Huimanguillo no secuestra ninguno de los hidrocarburos utilizados para este estudio, mientras que los tres suelos de Centla secuestraron principalmente los HAP: PHE y PYR. La sorción de hidrocarburos en suelos puede ocurrir en: i) los componentes de la MO (sustancias húmicas), ii) en la parte mineral (en la estructura o poros de las arcillas) o iii) en el complejo organo-mineral formado por la unión de sustancias húmicas (principalmente HA) con las arcillas, es por ello que, para entender por qué un suelo no secuestra hidrocarburos, mientras los otros tres sí, se discuten a continuación las características generales del suelo que no secuestra (Huimanguillo) y de los suelos que sí poseen capacidad de secuestro.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y edafológica del suelo de Huimanguillo indican que el suelo natural corresponde al tipo acrisol húmico, con textura franco arcillo arenosa, color pardo claro, extremadamente rico en MO, pH ácido y CIC baja (Palma-López et al., 2007). Con base en lo anterior, la falta de capacidad de secuestro del suelo de Huimanguillo es un resultado que no corresponde al comportamiento previsible y aceptado que establece que a mayor contenido de MO y en suelos con más del 2% de MO, existe mayor secuestro (Nam

et al., 1998). El suelo de Huimanguillo, a pesar de tener un alto contenido de MO no secuestra ninguno de los hidrocarburos estudiados; sugiriendo que la naturaleza química de la MO de este suelo es determinante para evitar el secuestro. Para corroborar lo anterior, fue necesario realizar el fraccionamiento de la materia orgánica del suelo y se encontró que la MO que posee corresponde principalmente a ácidos fúlvicos ($HA/FA = 0.49 \pm 0.05$), que son solubles en H_2O en cualquier rango de pH (Pansu y Gautheyrow, 2006) y, por lo tanto, extraíbles junto con los hidrocarburos sorbidos.

Por otro lado, el análisis por difracción de rayos X (Figura S2), confirmó la presencia de cuarzo (SiO_2) y de arcilla caolinita, con lo cual se comprobó que el valor bajo de la CIC se debe a la presencia de la caolinita. Estructuralmente, la arcilla caolinita posee un arreglo de tipo 1:1, lo que significa que su estructura cristalina está compuesta por láminas octaédricas con aluminio, unidas a láminas tetraédricas con silicio, esto genera que la sustitución isomórfica sea muy pequeña y que la carga permanente de la celda unitaria tenga un valor cercano a cero. Debido a esto, la CIC de la caolinita es muy baja (1-10 meq/100g), puede modificarse con cambios en el pH y posee un área superficial específica pequeña (7 – 70 m^2/g) (Tan, 2011). Debido a su estructura es una arcilla no expandible, con alta estabilidad y baja CIC, por lo que este tipo de arcilla no genera interacciones fuertes con contaminantes como el petróleo crudo y sus derivados (García et al., 2012), lo cual incluye los HAP en estudio. Además, el secuestro puede ocurrir también en los poros de la fracción mineral (arcillas, arena) y para corroborar que, efectivamente, el suelo de Huimanguillo no secuestra hidrocarburos, se realizó un análisis adicional a los presentados en la caracterización fisicoquímica, denominado fisisorción con nitrógeno, que se utiliza para determinar áreas superficiales y distribución de tamaños de poro en sólidos. Dicho análisis revela que el suelo natural tiene un área superficial pequeña (3.805 m^2/g) y una superficie lisa (volumen de poro = 0.02 cm^3/g), comparable con las perlas de vidrio utilizadas como blanco en el análisis de secuestro, lo cual evidencia por qué el fenómeno de secuestro no se lleva a cabo en este suelo.

Con base en lo anterior, se encontró que existen suelos naturales los cuales, a pesar de poseer más de 4% de MO, no tienen capacidad para secuestrar hidrocarburos. Así, el secuestro de hidrocarburos por un suelo depende no solo del contenido de MO y de arcillas, sino también las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la MO y la estructura química de las arcillas. Un suelo natural que no secuestra hidrocarburos tiene implicaciones importantes en la evaluación de riesgo, como en el caso de derrames de hidrocarburos. Esto se debe a que, en los análisis de riesgo, el secuestro se considera como un método efectivo para inmovilizar al contaminante en la matriz del suelo y en el sitio contaminado (Zhao et al., 2016). Lo anterior disminuye la biodisponibilidad de los contaminantes en el ambiente, los retiene y evita su transformación, movilidad y lixiviación, reduciendo el riesgo para los organismos y los cuerpos de agua (Gravrilesco, 2014). Sin embargo, cuando el suelo no tiene la capacidad de secuestrar los contaminantes, implica que éstos se encuentran biodisponibles o que se pueden liberar al ambiente bajo ciertas condiciones (cambios en el pH, aumento de temperatura). (Tian et al., 2015). Los contaminantes que se encuentran biodisponibles son susceptibles a modificar su destino ambiental, ya que pueden convertirse en compuestos más tóxicos por degradación química o biológica, además pueden llegar a mantos acuíferos a través de la lixiviación o incorporarse a la atmósfera por procesos de volatilización (Maliszewska-Kordybach, 2005). Por lo cual, identificar las características que contribuyen al secuestro de hidrocarburos en suelos es determinante para definir el destino de los hidrocarburos en el ambiente.

En cuanto a los suelos de Centla, ninguno tuvo capacidad para secuestrar HXD. Esto puede deberse a que el HXD es un alcano alifático que no posee electrones libres ni grupos funcionales, por lo que solo establece interacciones que generan sorción superficial en sus componentes orgánicos y minerales (Stroud et al., 2007). Los tres suelos de Centla secuestran la misma cantidad de PHE, por lo que las características fisicoquímicas estudiadas en los suelos no son factores que definan por sí solas el secuestro de hidrocarburos, ya que este fenómeno es el resultado de una combinación de mecanismos e interacciones con diferentes fracciones de MO, arcillas y el complejo formado por ambas (Chiou, 2003). Esto se debe a que las

características fisicoquímicas de los suelos pueden condicionarse por las propiedades químicas de los hidrocarburos, haciendo que las propiedades del suelo sean menos relevantes para estudiar cómo se transportan y disipan los compuestos en él (Maliszewska-Kordybach, 2005).

Se encontró que los suelos Isla y ZN secuestran más PYR en comparación con el suelo IZQ. De manera general, esto podría deberse a que este último tiene un menor contenido de MO y es menos reactivo por tener un valor medio de CIC.

Los resultados permitieron determinar que las características fisicoquímicas de los suelos si bien, dan información importante sobre la composición, reactividad y fertilidad, éstas son generales e insuficientes para explicar el fenómeno de secuestro de hidrocarburos. Por lo tanto, para el caso del suelo de Huimanguillo y explicar por qué no tienen capacidad de secuestro, fue necesario realizar análisis adicionales relacionados con el tipo de HS, área superficial, tamaño de poro y tipo de arcilla. De la misma manera, para los suelos de Centla se concluyó que era necesario analizar el tipo y las características químicas de los coloides presentes en el suelo (sustancias húmicas y arcillas) que tienen relación con el transporte y destino de contaminantes en el ambiente (Gavrilescu, 2014). Para poder observar la influencia de las diferentes fracciones de HS en el secuestro de hidrocarburos sin variabilidades por cambios en el tipo de arcilla, fue necesario elegir uno de los suelos de estudio y modificarlo. El proceso de selección del suelo a modificar se presenta en la siguiente sección.

8.2.1 Selección del suelo natural a modificar

Con el propósito de generar suelos modificados que difieran solamente en la MO e identificar características químicas de las HS que pueden influir en el secuestro de hidrocarburos, se seleccionó el suelo natural "Isla" (denominado suelo 1). El suelo Isla se seleccionó considerando criterios de reactividad, secuestro y contenido de MO (Figura 12).

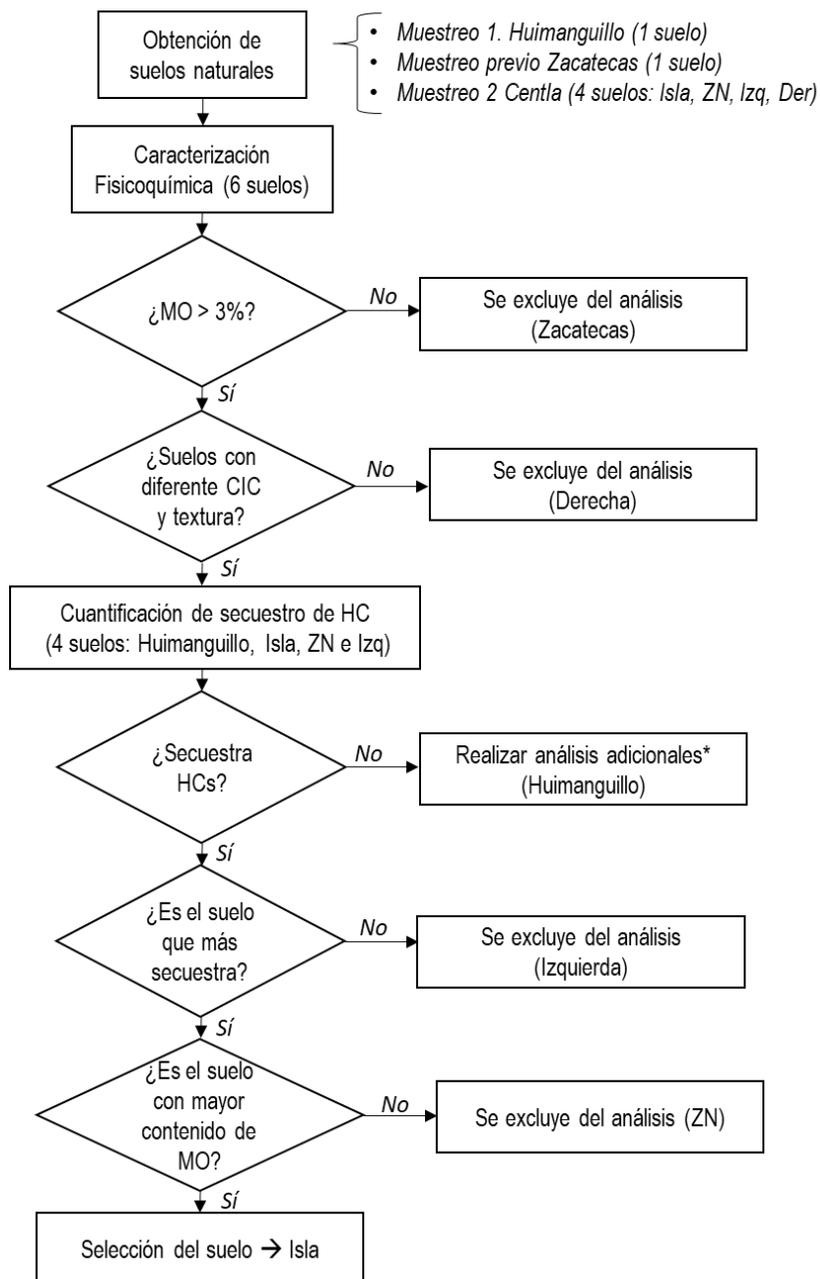


Figura 12. Diagrama metodológico para seleccionar el suelo natural a modificar. *Cuantificación de sustancias húmicas, área superficial, tamaño de poro y difracción de rayos X.

El alto contenido de MO (26%) permitió modificar en un rango amplio su cantidad y composición química, para así obtener varios suelos modificados con la misma composición mineral.

8.3 Modificación de la materia orgánica del suelo

La oxidación térmica fue la técnica utilizada para modificar la MO del suelo 1. Fue así como, partiendo del suelo Isla, se llevó a cabo la reducción y modificación parcial de la MO en cada uno de los suelos modificados, derivados de los tratamientos, sin necesidad de incluir MO exógena. En una primera aproximación, se ensayó la modificación química utilizando la reacción de Fenton; sin embargo, esta técnica no fue exitosa, debido a que el tratamiento provocó la desagregación completa de los componentes de la matriz del suelo (Figura 13), incluso cuando se utilizaron 0.01 g de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por g de suelo.

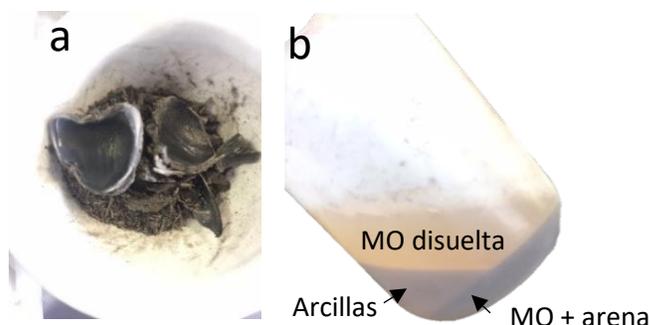


Figura 13. Suelos después del tratamiento químico Fenton: a) suelo de la Isla seco, b) suelo Isla en solución, donde se muestran los componentes desagregados de la matriz del suelo

Uno de los motivos para utilizar suelo natural para obtener suelos modificados, fue contar con matrices de suelo agregadas de manera natural y dicha característica no se pudo mantener al utilizar la oxidación Fenton. La dificultad de utilizar un método de oxidación química radicó en que no fue posible establecer relaciones estequiométricas para calcular las cantidades necesarias de cada reactivo; esto se debe a que las fracciones de sustancias húmicas presentes en la MO del suelo no tienen una estructura química definida, sino que ésta es única para cada suelo, ya que su composición depende de las sustancias/materiales que le dieron origen. Además, la adición del Fe_2SO_4 modificó la composición original de los suelos, ya que los óxidos de hierro son coloides reactivos en suelos ácidos y neutros pudiendo generar nuevas interacciones y formar complejos que modifiquen el secuestro de hidrocarburos (Huang y Huang, 2008). Con base en lo anterior, este método fue descartado para tratar la muestra de suelo y obtener suelos modificados.

8.3.1 Modificación térmica: termogravimetría

El análisis termogravimétrico del suelo 1 (Figura 14) se utilizó como base para definir las temperaturas de los tratamientos térmicos.

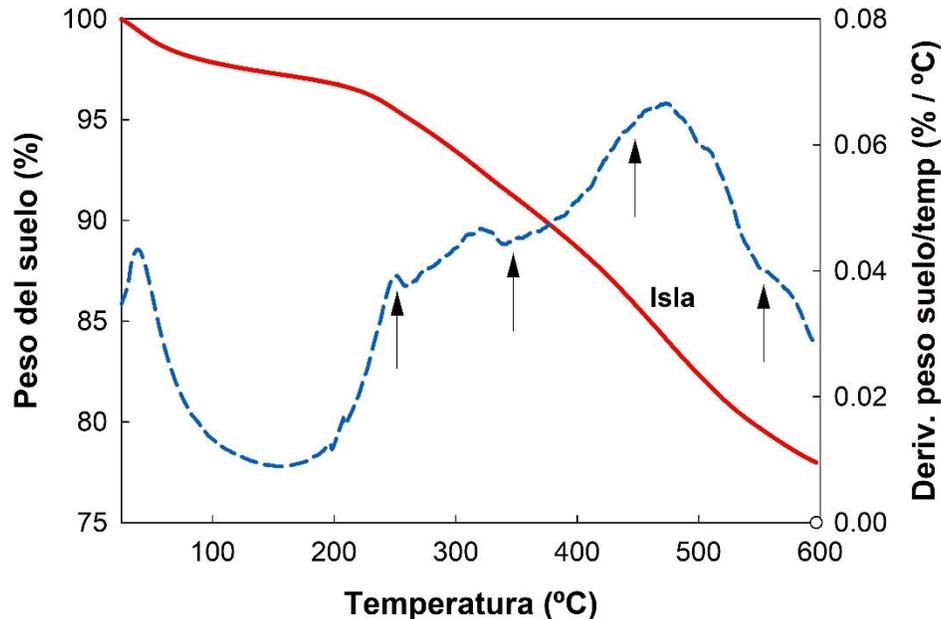


Figura 14. Termograma del suelo 1 (rojo). Derivada de los datos de la pérdida de peso del suelo 1 con respecto a la temperatura (azul punteado) y puntos de inflexión (flechas negras).

El termograma reveló pérdidas de peso en la muestra, los cuales se dividieron en cuatro intervalos con base en la temperatura (Tabla 6). A partir de los resultados presentados (Figura 14, Tabla 6), se deduce que las modificaciones de la MO del suelo 1 se llevan a cabo cuando la temperatura supera los 200°C, mientras que las pérdidas de peso por debajo de esa temperatura corresponden a evaporación y pérdida de agua.

Los cambios de peso en el suelo 1 derivados del análisis termogravimétrico se observan en la derivada obtenida de los datos de pérdida de peso con respecto a la temperatura (Figura 13), la cual indica los puntos de inflexión; es decir, las temperaturas a las cuales la pérdida de masa es máxima. Los puntos de inflexión se encontraron cerca de los 250, 350, 450 y 550°C, razón por la cual estas temperaturas se seleccionaron para realizar los tratamientos térmicos al suelo 1 con el fin de obtener cuatro suelos modificados (suelos 2, 3, 4 y 5, respectivamente).

Tabla 6. Resultados de pérdida de peso (%) del suelo 1 obtenidos mediante el análisis termogravimétrico e interpretación de lo que ocurrió en el suelo por acción de la temperatura.

Rango de temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Causa de la pérdida de peso
25-100	2	Evaporación del agua superficial o adsorbida*
100-200	1	Pérdida de agua fuertemente unida a los componentes del suelo**
200-550	20	Oxidación de diferentes fracciones de MO**
>550	5	Degradación de estructuras organo-minerales**

*Giannetta et al., 2018; ** Kučerík et al., 2018

8.4 Secuestro de hidrocarburos en suelos modificados térmicamente

Para analizar el secuestro de hidrocarburos con base en el contenido y naturaleza de la MO, fue necesario contar con suelos con diferente contenido y características químicas de las sustancias húmicas presentes en la MO, pero con la misma composición mineral. Para obtener los suelos con tales características, se realizaron tratamientos térmicos al suelo 1 y se generaron cuatro suelos modificados (suelos 2, 3, 4 y 5). Para comprobar que los suelos obtenidos con los tratamientos térmicos poseen diferente cantidad de MO y reactividad, se cuantificó el contenido de MO (%) y la CIC (meq/100g) (Tabla 7). Acorde a los resultados obtenidos (Tabla 7), se comprobó que los cinco suelos poseen diferente contenido de MO, en un rango que va desde el 26% (suelo 1) hasta valores cercanos a cero (suelo 5). Además, se encontró que la disminución de la cantidad de MO es lineal con respecto al aumento de temperatura, por lo que el tratamiento térmico se puede considerar como una técnica controlada para modificar el contenido de MO en suelos orgánicos.

La CIC también disminuyó linealmente al incrementar la temperatura del tratamiento (Tabla 7), esto puede atribuirse a que la CIC está directamente relacionada con el contenido y tipo de MO y de arcillas. Con respecto a lo anterior, el suelo 5 es el único que refleja el valor de CIC por influencia solamente de las arcillas, debido a que éste casi no contiene MO (<0.5%). El valor de CIC del suelo 5 se encuentra dentro del rango (3-15 meq/100g) reportado para la arcilla caolinita (NOM-021-

SEMARNAT-2000), además resultados previos la han reportado asociada con gleysoles en Tabasco (Palma-López et al., 2007).

Tabla 7. Caracterización de los cinco suelos en términos de contenido de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), y relación másica entre ácidos húmicos y ácidos fúlvicos (HA/FA) obtenidos de la MO de cada suelo

Suelo	Temperatura del tratamiento (°C)	CIC (cmol _c .kg suelo ⁻¹)	MO (%)	HA/FA
1	25	42.04 ± 3.86 <i>a</i>	26.58 ± 0.25 <i>a</i>	2.80 ± 0.17 <i>a</i>
2	250	37.28 ± 0.32 <i>a</i>	15.70 ± 0.40 <i>b</i>	2.59 ± 0.31 <i>a</i>
3	350	25.13 ± 0.92 <i>b</i>	10.31 ± 0.89 <i>c</i>	0.45 ± 0.12 <i>b</i>
4	450	17.08 ± 0.93 <i>c</i>	6.14 ± 1.40 <i>d</i>	0.03 ± 0.01 <i>c</i>
5	550	14.98 ± 0.15 <i>c</i>	0.33 ± 0.26 <i>f</i>	n.d.

* Los valores son promedios de triplicados ± su correspondiente desviación estándar (DS). Diferentes letras por columnas indican diferencias significativas ($p < 0.01$)

La estabilidad térmica de los componentes minerales del suelo, incluidas las arcillas, dependen de su tipo (expandible o no expandible) y composición (Heller-Kallai, 2006). En el caso de la caolinita, su estructura química (laminar 1:1, no expandible) es estable a temperaturas de hasta 900°C, lo cual sugiere que la arcilla presente en suelo estudiado permaneció sin modificaciones, incluso en el tratamiento a 550°C. Estos resultados demuestran que los suelos modificados obtenidos mediante los tratamientos térmicos contienen el mismo tipo y cantidad de arcillas, pero difieren en el contenido y naturaleza de la MO; por lo tanto, el destino de los hidrocarburos en los suelos obtenidos dependerá directamente de esas diferencias.

El destino de HOC en suelos ha sido relacionado con el contenido de MO y con el carbono orgánico del suelo (SOC). Cuando el suelo contiene más de 0.01% (peso) de carbono orgánico, la MO se considera como el sorbente predominante de compuestos orgánicos (Pignatello y Xing, 1996). Yang et al (2010) encontraron una correlación positiva entre el SOC (valores de 0.23 hasta 7.06%) y residuos de HAP, concluyendo que el SOC es el parámetro que controla la partición de contaminantes orgánicos, como PHE y PYR. Oleszczuk (2007) reportó que, al incrementar la MO

por la adición de composta, los HAP no extraíbles se incrementan significativamente, retardando su difusión en la matriz del suelo.

De manera general, los estudios concluyen que existe una correlación positiva directa entre el secuestro de HAP y el contenido de MO, asumiendo que un suelo con mayor contenido de MO retiene más HAP. Sin embargo, a pesar de que los suelos modificados presentaron afinidad por HAP, evidenciando la naturaleza hidrofóbica de sus componentes, no se encontró una correlación significativa entre el secuestro de PHE y PYR (Duncan = 0.05, $p < 0.01$) y el contenido de MO o con la cantidad de sustancias húmicas (Tabla 8). De hecho, los suelos 2 y 3, con valores intermedios de MO y CIC, tuvieron la mayor capacidad para secuestrar PHE y PYR (Figura 15). Esto indica que la fracción de hidrocarburos secuestrada se comporta diferente a la fracción de hidrocarburos extraíble y no sigue la tendencia de mayor secuestro a mayor contenido de MO. Lo anterior dificulta identificar el factor o conjunto de factores del suelo que son determinantes para que los hidrocarburos se secuestren. Sin embargo, si los hidrocarburos se secuestraron más en suelos con valores intermedios de MO y CIC, quiere decir que tienen preferencia por un tipo de MO con la cual pueden establecer interacciones fuertes (tipo π - π , enlaces covalentes) (Klimkowicz-Pawlas et al., 2017). Las diferencias en afinidad de los hidrocarburos por las fracciones de MO ya se han reportado y son el resultado de la confluencia de características químicas, estructurales y conformacionales de las HS (Guo et al., 2010; Ukalska-Jaruga et al., 2019). Además, el resultado también sugiere que el secuestro de PHE y PYR no se lleva a cabo en todos los sitios de intercambio que existen en el suelo, sino que tienen preferencia por sitios activos con características específicas.

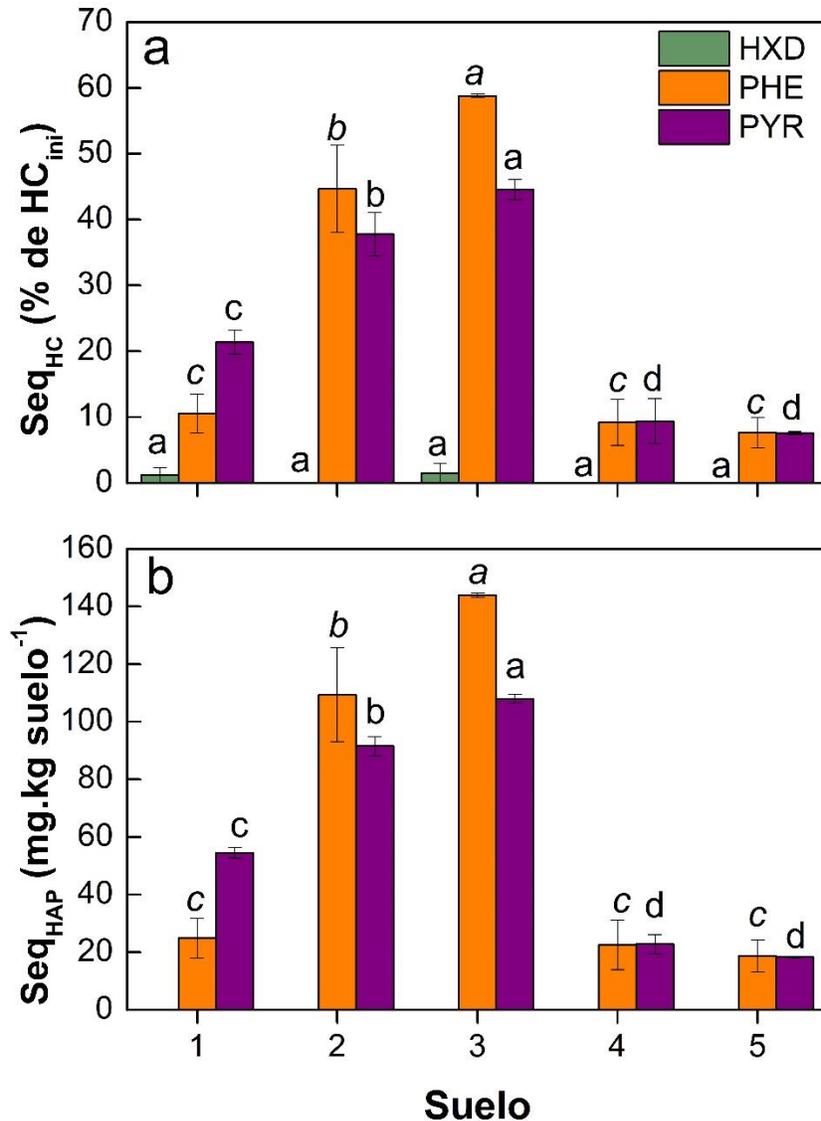


Figura 15. (a) Proporción de HXD, PHE y PYR (%) con base en la concentración inicial de cada hidrocarburo (HXD 25,426.0; PHE 244.8 y PYR 242.3 mg·[kg suelo]⁻¹ y (b) concentración de PHE y PYR secuestrado en suelos tratados térmicamente. Diferentes letras indica diferencias significativas (Duncan = 0.05, p < 0.01).

La contribución de las arcillas al secuestro de PHE y PYR se observa en el suelo 5 (ya que no contiene MO). El bajo valor de secuestro para ambos HAP puede deberse a que la arcilla presente en este suelo podría ser caolinita. Si bien la caolinita genera interacciones con hidrocarburos como el PHE, dando lugar a su sorción (Rastegari et al., 2016); esto no implica que haya secuestro. Lo anterior se debe a que la sorción en este tipo de arcillas es superficial, debido a que la caolinita posee una estructura laminar 1:1 y alta estabilidad electrónica, por lo que no es

expandible ni posee la capacidad para incorporar compuestos exógenos (como hidrocarburos) en su estructura interlaminar (Al-essa y Khalili, 2018).

También se analizó la naturaleza química de la MO, debido a que los tratamientos térmicos modificaron no solamente el contenido, sino también las cantidades de cada una de las sustancias húmicas presentes en la MO. De manera general, mientras que la fracción de HU no presentó diferencias significativas (*Duncan* = 0.05, $p < 0.01$) en los suelos 1 al 4, la proporción de HA disminuyó y la de FA incrementó a medida que aumentó la temperatura de tratamiento (Figura 16), disminuyendo también la relación HA/FA, la cual es un indicador de la humificación del suelo (Putra et al., 2016). La humificación consiste en la formación de estructuras aromáticas y poliaromáticas, termodinámicamente estables, originadas a partir de estructuras más lábiles como carbohidratos y aminoácidos (Klavins et al., 2008). Las diferencias en la relación HA/FA, se debe a la pérdida de estructuras alifáticas y compuestos fácilmente oxidables (polisacáridos) entre 250°C y 350°C, mientras que entre 330°C y 550°C se oxidan las estructuras aromáticas recalcitrantes (lignina y compuestos no hidrolizables) (Giannetta et al., 2018). El mayor cambio en la relación HA/FA se encontró a los 350 y 450°C (suelos 3 y 4, respectivamente), que corresponde a una disminución de cinco veces con respecto al suelo 1. Los valores de HA/FA en los suelos 1 y 2, fueron similares entre sí y se encontraron dentro de los valores reportados para suelos naturales (Putra et al., 2016). Sin embargo, la capacidad para secuestrar PHE y PYR fue diferente en ambos suelos (Figura 15), sugiriendo que las sustancias húmicas no solo varían en cantidad, sino que también tienen diferentes características químicas.

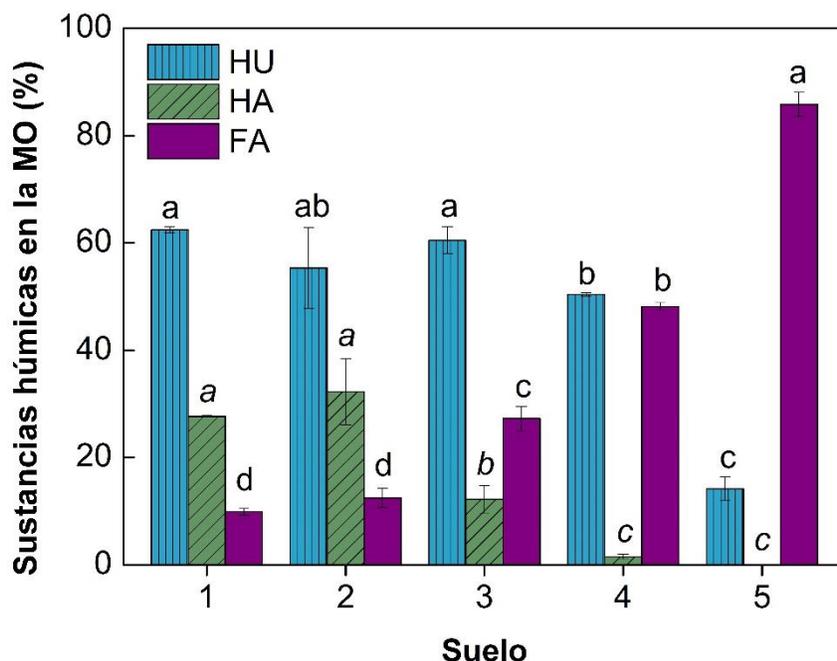


Figura 16. Proporción de sustancias húmicas (HS) (huminas (HU), ácidos húmicos (HA) y ácidos fúlvicos (FA)) contenidas en la materia orgánica de los suelos modificados derivados de los diferentes tratamientos térmicos del suelo Isla (1: suelo natural sin tratamiento térmico; 2: suelo modificado a 250°C; 3: suelo modificado a 350°C; 4: suelo modificado a 450°C; 5: suelo modificado a 550°C). Barras de error muestran las desviaciones estándar de cada valor promedio (n=3). Diferentes letras indican diferencias significativas (Duncan = 0.05; $p < 0.01$) entre cada fracción de HS en los cinco suelos.

A pesar de que la relación HA/FA da información acerca de la naturaleza química de la MO en cada suelo, ya que indica la conversión de HA en FA, no fue suficiente para explicar las diferencias de secuestro de PHE y PYR en ninguno de ellos. Lo anterior se debe a que conocer el contenido de cada una de las HS no da información sobre la cantidad ni tipo de interacciones que puede establecer cada fracción de MO con el hidrocarburo ni sobre los grupos funcionales, estructura química y conformación presentes en las HS. Por lo que, en los suelos estudiados, el fenómeno de secuestro no depende solamente de la cantidad de MO o HS ni de las características fisicoquímicas de los suelos, sino que es necesario analizar la composición química de las sustancias húmicas presentes en la MO (Schäffer et al., 2018; Ukalska-Jaruga y Smreczak, 2020).

8.5 Estimación del secuestro con base en el análisis de HS

Con el objetivo de identificar variables que se puedan utilizar para estimar el secuestro, se analizaron las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la MO de los suelos modificados. Las características químicas de las sustancias húmicas tienen influencia en el secuestro de HAP; de hecho, se ha reportado que dichos contaminantes se unen más fuerte a los HA que a los FA (Banach-Szott et al., 2014). En esta investigación, se encontraron diferencias en las características químicas de las sustancias húmicas extraídas de los suelos modificados del suelo 1 mediante espectrofotometría UV-Vis y espectroscopía FTIR utilizando diversos índices (Tabla 8).

Tabla 8. Relaciones obtenidas por UV-Vis y FTIR de las sustancias húmicas (HA y FA) extraídas del suelo natural y los suelos modificados de la Isla.

		Relación	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 4
UV-Vis	HA	A_{250}/A_{365}	1.60 ± 0.12 <i>b</i>	1.13 ± 0.02 <i>c</i>	1.15 ± 0.03 <i>c</i>	3.09 ± 0.05 <i>a</i>
		A_{240}/A_{420}	2.67 ± 0.22 <i>b</i>	1.37 ± 0.17 <i>c</i>	1.49 ± 0.29 <i>c</i>	5.24 ± 0.07 <i>a</i>
	FA	A_{250}/A_{365}	4.50 ± 0.47 <i>d</i>	6.47 ± 0.37 <i>b</i>	7.33 ± 0.42 <i>a</i>	5.22 ± 0.02 <i>c</i>
		A_{240}/A_{420}	9.85 ± 1.24 <i>b</i>	16.25 ± 1.15 <i>a</i>	18.36 ± 2.38 <i>a</i>	10.82 ± 0.43 <i>b</i>
FTIR	HA	Aromáticos	0.16 ± 0.02 <i>b</i>	0.31 ± 0.01 <i>a</i>	0.27 ± 0.04 <i>a</i>	0.06 ± 0.01 <i>c</i>
		Alifáticos	0.23 ± 0.07 <i>b</i>	0.50 ± 0.04 <i>a</i>	0.50 ± 0.04 <i>a</i>	0.10 ± 0.01 <i>c</i>
		Hidroxilos	0.26 ± 0.04 <i>b</i>	0.50 ± 0.05 <i>a</i>	0.57 ± 0.26 <i>a</i>	0.13 ± 0.02 <i>b</i>
		Carboxilos	0.06 ± 0.01 <i>b</i>	0.13 ± 0.01 <i>a</i>	0.07 ± 0.01 <i>b</i>	0.02 ± 0.00 <i>c</i>

Datos con letras diferentes (por fila) indica diferencias significativas ($p < 0.01$; $n = 3$), se presentan los valores promedio ± desviación estándar. El Suelo 5 se excluyó del análisis, debido a que no poseía sustancias húmicas extraíbles.

El índice A_{250}/A_{365} (Tabla 8), es la relación entre las absorbancias a 250nm y a 365nm del espectro UV y se utiliza como indicador de aromaticidad y del peso molecular de las sustancias húmicas (Enev et al., 2014; Peuravuori y Pihlaja, 1997). Así, menor valor del índice indica mayor peso molecular y mayor aromaticidad (Rodríguez et al., 2016). De la misma forma, el índice A_{240}/A_{420} tiene una relación inversa con el grado de condensación de las moléculas orgánicas; a menor valor del índice, mayor condensación (Wang et al., 2020). La absorción en el rango de UV se debe a la transición electrónica en orbitales π e involucra sistemas

electrónicos de grupos aromáticos y carboxílicos (Uyguner y Bekbolet, 2005), típicos de estructuras derivadas de la lignina.

Cada uno de los suelos estudiados presentó diferente capacidad para secuestrar hidrocarburos (Figura 15), lo cual puede atribuirse a las características químicas de la MO presente, particularmente de los HA y FA. Las sustancias húmicas tuvieron diferente afinidad para el secuestro de PHE y PYR, lo cual se demostró con correlaciones significativas ($p < 0.01$) entre los índices espectroscópicos y espectrofotométricos de los HA y FA (Tabla 9).

Tabla 9. Coeficientes de correlación de Pearson para el secuestro de fenantreno y pireno (Seq PHE y Seq PYR, respectivamente) y el contenido de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenido de ácidos húmicos (HA), contenido de ácidos fúlvicos (FA), relación HA/FA y relaciones UV-Vis y FTIR para las sustancias húmicas de los suelos de la Isla.

Variable	Seq PHE	Seq PYR
MO	0.11	0.41
HA	0.15	0.32
FA	0.45	0.51
HU	0.21	0.39
HA/FA	0.12	0.39
A₂₅₀/A₃₆₅ HA	-0.98	-0.98
A₂₄₀/A₄₂₀ HA	-0.92	-0.86
A₂₅₀/A₃₆₅ FA	0.93	0.86
A₂₄₀/A₄₂₀ FA	0.93	0.87
Aromáticos HA	0.91	0.92
Alifáticos HA	0.93	0.97
Hidroxilos HA	0.86	0.94
Carboxilos HA	0.66	0.76

En negritas se muestran las variables con valores de coeficientes de correlación de Pearson mayores a 0.85 para el Seq PHE y PYR.

No todos los tipos de interacción entre hidrocarburos y los componentes de la matriz del suelo dan lugar al secuestro. Para que esto ocurra, las interacciones deben ser lo suficientemente fuertes para evitar la liberación del hidrocarburo, como lo son la formación de complejos de transferencia de carga o las interacciones de tipo π - π donador-aceptor de electrones (Chianese et al., 2020). En este estudio, ningún suelo secuestró HXD, debido a que es un alcano alifático que no cuenta ni con

electrones libres ni con grupos funcionales para formar complejos con las sustancias húmicas de la MO o establecer interacciones del tipo transferencia de carga. A pesar de que el HXD interactúa con los diferentes componentes de la matriz del suelo, los resultados sugieren que esas interacciones corresponden a sorción superficial en la fracción mineral y en la MO (Stroud et al., 2007), permitiendo su liberación de la matriz del suelo. En contraste, el PHE y PYR, por ser fuertes donadores de electrones π debido a sus anillos aromáticos, fueron secuestrados en todos los suelos en estudio (Figura 15).

A pesar de que no se encontraron correlaciones significativas entre el secuestro de PHE y PYR con las cantidades de MO o sus fracciones en los suelos modificados (Tabla 8), el secuestro de PHE y PYR sí se correlacionó significativamente ($p < 0.01$) con algunos de los índices estimados para los HA y FA mediante análisis UV-Vis y FTIR (Tabla 9). Se encontraron correlaciones negativas significativas entre el secuestro de PHE y PYR y los índices UV-Vis (A_{250}/A_{365} , A_{240}/A_{420}) para HA, indicando que entre menor es el valor de ambos índices, mayor es el secuestro. Las correlaciones encontradas entre el secuestro de PHE y PYR y los índices UV-Vis (A_{250}/A_{365} , A_{240}/A_{420}) para FA y FTIR para HA fueron positivas, lo que indica que, a mayor valor, mayor es el secuestro. Las variables que tuvieron mejor correlación con el secuestro de PHE y PYR se utilizaron para realizar ajustes lineales y proponer ecuaciones para estimar el secuestro de ambos HAP en función a esas características químicas.

El mejor ajuste entre los índices UV-Vis y el secuestro para PHE y PYR se obtuvo para los HA, mediante el índice A_{250}/A_{365} utilizando una gráfica de doble recíproco - también conocida como linealización de Lineweaver-Burk (Lineweaver y Burk, 1934) (Figura 17). Los índices UV-Vis de FA, a pesar de tener alta correlación con el secuestro de PHE y PYR, no presentaron un buen ajuste al modelo lineal.

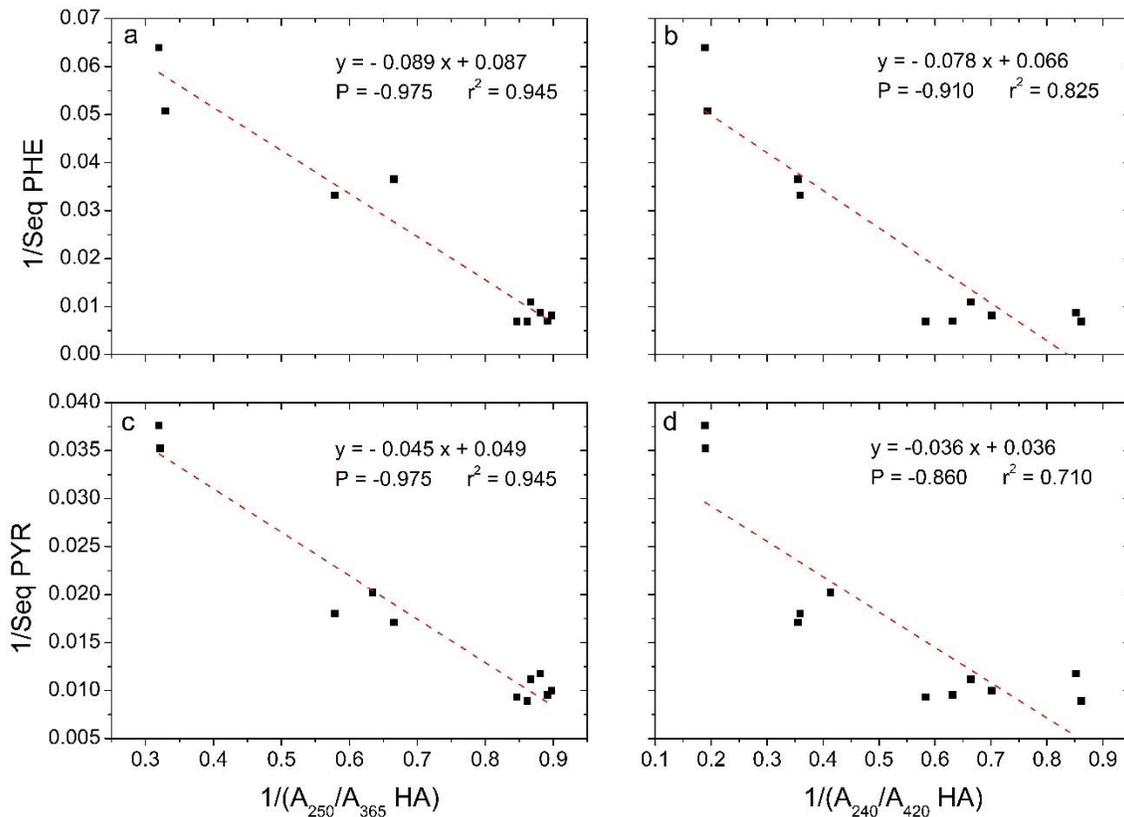


Figura 17. Análisis de correlación entre PHE y PYR secuestrados e índices UV-Vis de los HA, utilizando linealización Lineweaver-Burk. Se muestran las ecuaciones de los ajustes lineales correspondientes; P: coeficiente de Pearson; r²: coeficiente de determinación del ajuste correspondiente. (N total = 12)

Para el caso de los índices FTIR correspondientes a los HA, el mejor ajuste para los datos de secuestro se obtuvo con la ecuación de una línea recta utilizando los datos de manera directa (Figura 18). El mejor estimador para el secuestro de PHE y PYR fue el índice correspondiente a los grupos alifáticos y el HAP que se ajustó mejor al modelo fue el PYR.

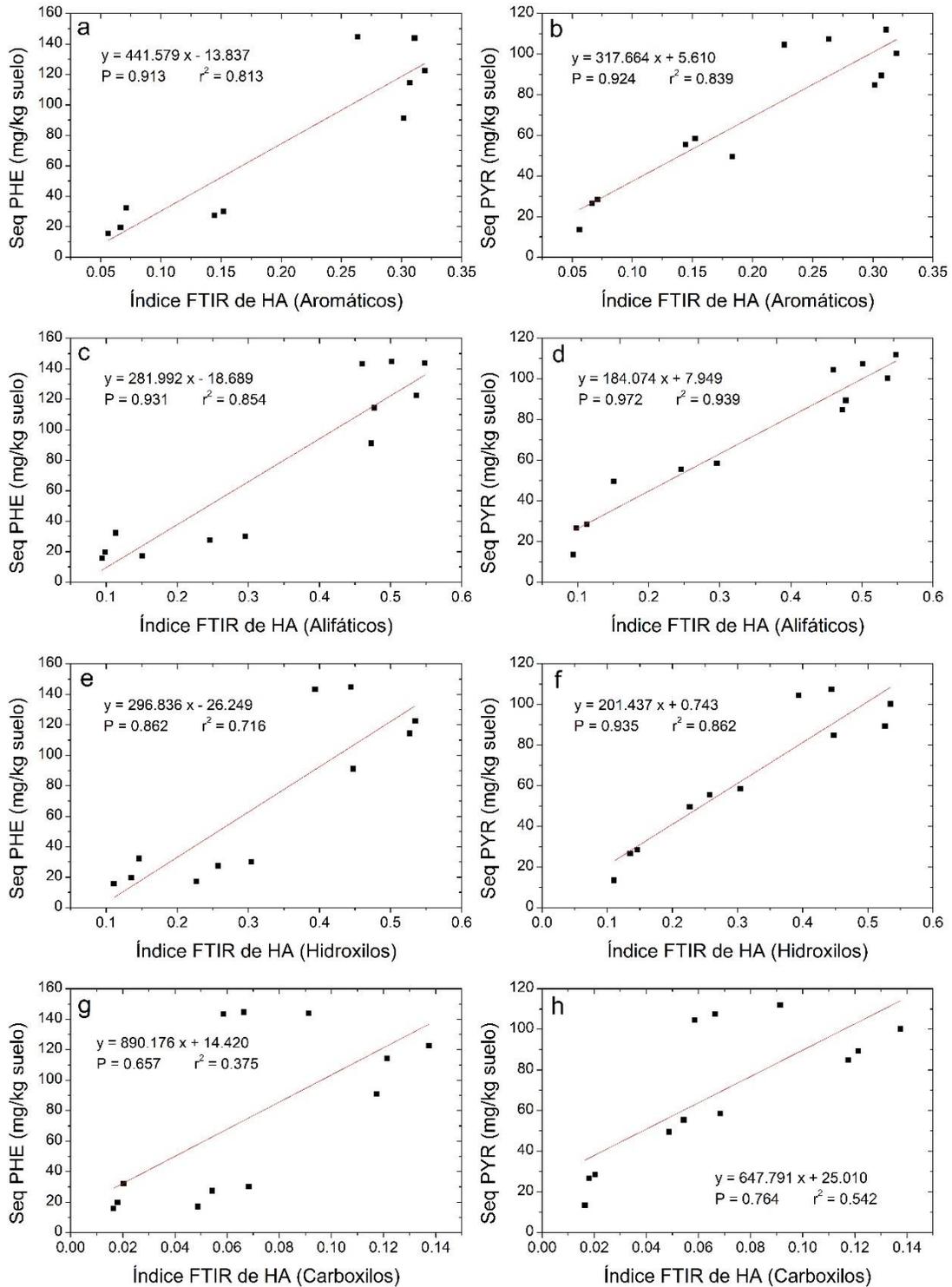


Figura 18. Análisis de correlación entre el secuestro de PHE (a, c, e, g) y de PYR (b, d, f, h) con los índices de HA obtenidos mediante FTIR. Se presentan las ecuaciones correspondientes a cada ajuste lineal; P: coeficiente de Pearson; r^2 : coeficiente de determinación de cada ajuste.

N total = 12

Con base en los resultados anteriores, se propusieron dos ecuaciones para estimar la capacidad de un suelo para secuestrar PHE y PYR:

$$\text{Seq}_{\text{HAP}} = \frac{k_1 \cdot \text{UV}_{\text{indHA}}}{1 + k_2 \cdot \text{UV}_{\text{indHA}}} \quad \text{Ec. 9}$$

$$\text{Seq}_{\text{HAP}} = k_1 \cdot \text{FTIR}_{\text{indHA}} + k_2 \quad \text{Ec. 10}$$

Las constantes k_1 y k_2 fueron calculadas mediante ajustes lineales (Tabla 10) y se utilizaron para estimar la capacidad mínima de secuestro del suelo ($\text{Seq}_{\text{min}} = k_1/k_2$) con base en las características de los HA; ambas constantes son válidas para las Ecs. 9 y 10. La Ec. 9 estima el secuestro de ambos HAP (con 95% de exactitud), utilizando el índice A_{250}/A_{365} de los HA, en suelos con MO de diferente composición (Figura 19a, 18b). Por su parte, la Ec. 10 provee información (con > 85% de exactitud) acerca de la afinidad del suelo por cada HAP en función al índice alifático-FTIR de los HA (Figura 19c, 18d).

Tabla 10. Parámetros obtenidos del análisis de correlación entre el secuestro de PHE y PYR (Seq_{HAP}) y los diferentes índices obtenidos del análisis de ácidos húmicos (HA) del suelo de la Isla, mediante UV-Vis ($\text{UV-Vis}_{\text{ratio}}$: A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420}) y FTIR ($\text{FTIR}_{\text{ratio}}$: aromático y alifático)

Índice	Datos graficados	Constante ^a	Seq PHE					Seq PYR				
			P ^b	k_1	k_2	$\text{Seq}_{\text{min}}^c$	r^2 ^d	P	k_1	k_2	Seq_{min}	r^2
A_{250}/A_{365}	1/Seq _{HAP} vs. 1/UV-Vis _{ratio}	$k_1 = 1/m$ $k_2 = b/m$	-0.98	-11.12	-0.97	11.46	0.95	-0.98	-22.08	-1.08	20.44	0.95
A_{240}/A_{420}	1/UV-Vis _{ratio}	$k_2 = b/m$	-0.92	-12.77	-0.84	15.20	0.83	-0.86	-27.17	-0.99	27.44	0.71
Aromático	Seq _{HAP} vs. FTIR _{ratio}	$k_1 = m$ $k_2 = b$	0.91	441.58	-13.84	31.90	0.81	0.92	317.66	5.61	56.62	0.84
Alifático	Seq _{HAP} vs. FTIR _{ratio}	$k_1 = m$ $k_2 = b$	0.93	281.99	-18.69	15.08	0.85	0.97	184.07	7.95	23.15	0.94

^a Constantes obtenidas de la pendiente (m) y del intercepto (b) de las gráficas linealizadas;

^b correlación de Pearson; ^c $\text{Seq}_{\text{min}} = k_1/k_2$; ^d coeficiente de determinación obtenido del ajuste lineal entre el Seq_{HAP} y los diferentes índices de HA obtenidos mediante UV-Vis y FTIR.

El suelo 1 presentó una mayor capacidad para secuestrar PYR, en comparación con el PHE (Figura 15), lo cual puede atribuirse a las diferencias químicas entre ambos PAH. El hecho de que el PYR sea más lipofílico que el PHE, debido a que su coeficiente de partición octanol/agua es mayor ($\log K_{ow} = 5.32$, y 4.46 ,

respectivamente) (Housani et al., 2019), causa que el PYR sea menos extraíble de la MO una vez que las interacciones fuertes se han formado.

Los resultados sugieren que el suelo 1 tiene baja capacidad de secuestro debido a la presencia de moléculas de FA más grandes (mayor peso molecular) y más condensadas (mayores valores de las relaciones A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420}) en comparación con los FA de los suelos modificados térmicamente. La presencia de grandes moléculas de FA limita la difusión y el acceso de los PHE y PYR a través de la matriz del suelo, evitando su secuestro. Lo anterior se respalda por la correlación positiva y significativa (>0.80) entre el secuestro de PHE y PYR con los índices A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420} de los FA (Tabla 10). De hecho, los HAP pueden extraerse de la matriz del suelo cuando se unen a la fracción más lábil y soluble de la MO, que son los FA (Yang et al., 2010). Con base en lo anterior, la razón por la que la magnitud del secuestro en el suelo 1 no es la más alta podría ser resultado de la falta de contacto entre los HAP analizados y las porciones de la matriz del suelo que contienen las fracciones más recalcitrantes de MO (HA y HU).

Los valores más altos de secuestro de PHE y PYR ($\geq 100 \text{ mg} \cdot [\text{kg suelo}]^{-1}$) en los suelos 2 y 3 (Figura 15), pueden atribuirse a la naturaleza química de las fracciones de sustancias húmicas. De acuerdo con los índices estimados y, en comparación con los valores para los suelos 1 y 4, los HA de los suelos 2 y 3 tienen mayor peso molecular, mayor grado de condensación (valores A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420} más pequeños, respectivamente) y mayor contenido (2-4 veces) de grupos aromáticos, alifáticos e hidroxilos (Tabla 8). Lo anterior se sustenta con correlaciones significativas (> 0.7) encontradas entre el secuestro de PHE y PYR y los índices UV-Vis y FTIR de los HA (Tabla 10). El incremento en la aromaticidad de los HA se relaciona con la descarboxilación de los grupos carboxilos superficiales presentes en las fracciones de MO (Plante et al., 2009), dejando el núcleo de los HA (principalmente anillos aromáticos) libre para interactuar con otras moléculas, como el PHE y el PYR. De la misma manera, un incremento en los grupos aromáticos, alifáticos y polares en los HA, junto a la disminución del peso molecular, grado de condensación y polaridad de los FA, debido a los tratamientos térmicos, mejora la

movilidad y difusión del PHE y PYR, incrementando su interacción con las fracciones recalcitrantes de la MO —en donde puede ocurrir interacciones π - π — y consecuentemente, permitir el secuestro (Bogan y Trbovic, 2003).

La mayor capacidad de secuestro del suelo 3 comparada con el suelo 2 puede atribuirse a que los HA del suelo 2 contienen dos veces más grupos carboxilos que los suelos 1 y 3 y seis veces más que el suelo 4, incrementando su polaridad y solubilidad. Estos cambios, modifican la densidad electrónica y la conformación de las supramoléculas, provocando una disminución en la capacidad de secuestro de PHE y PYR. En el caso de los FA, con excepción del suelo 4, los valores de A_{250}/A_{365} y A_{240}/A_{420} aumentaron en función de la disminución en el contenido de MO, encontrándose los valores más grandes en el suelo 3. Lo anterior indica que el suelo 3 posee los FA menos humificados, con menor peso molecular y menor grado de condensación, contribuyendo al incremento del secuestro. Los suelos 4 y 5 presentaron la capacidad de secuestro más baja para ambos HAP (Figura 15). En el caso del suelo 4, el bajo secuestro podría ser el resultado de la ausencia de HA y la presencia de una alta proporción de FA (Figura 16), la cual es una fracción soluble y extraíble. Con respecto al suelo 5, dado que prácticamente no contiene MO, su baja capacidad de secuestro se debe complemente a las arcillas, principalmente de tipo no expansivas.

El secuestro de PHE y PYR se puede estimar utilizando las Ecs. 9 y 10, con base en las características químicas de los HA de la MO obtenidas a través de los análisis UV-Vis y FTIR, respectivamente (Tabla 10, Figura 19). La posibilidad de estimar el secuestro a través de estas ecuaciones indica que, en los suelos estudiados, los HA contenidos en la MO son los principales responsables del secuestro de PHE y PYR y que ambas técnicas analíticas pueden utilizarse de manera independiente para su estimación. La Ec. 9, que utiliza el índice A_{250}/A_{365} , estima el secuestro de PHE y PYR con 95% de confiabilidad (Figura 19a, 19c), lo cual implica que a mayor aromaticidad y peso molecular de los HA (valores bajos de A_{250}/A_{365}), mayor es la capacidad de secuestro. Por lo tanto, cuando los HA son más aromáticos, la afinidad por el PHE es mayor que para el PYR, dando como resultado un mayor secuestro

de PHE (140 y 120 $\text{mg}\cdot[\text{kg suelo}]^{-1}$, respectivamente). Entre mayor es el valor de A_{250}/A_{365} de los HA (baja aromaticidad y peso molecular), mayor es la afinidad por PYR. Estas diferencias en afinidad reflejan la complejidad de las interacciones entre los HAP y las sustancias húmicas presentes en la MO, ya que dichas interacciones dependen de parámetros como la composición química, las propiedades de autoensamblado y el tamaño de partícula (Yu et al., 2018).

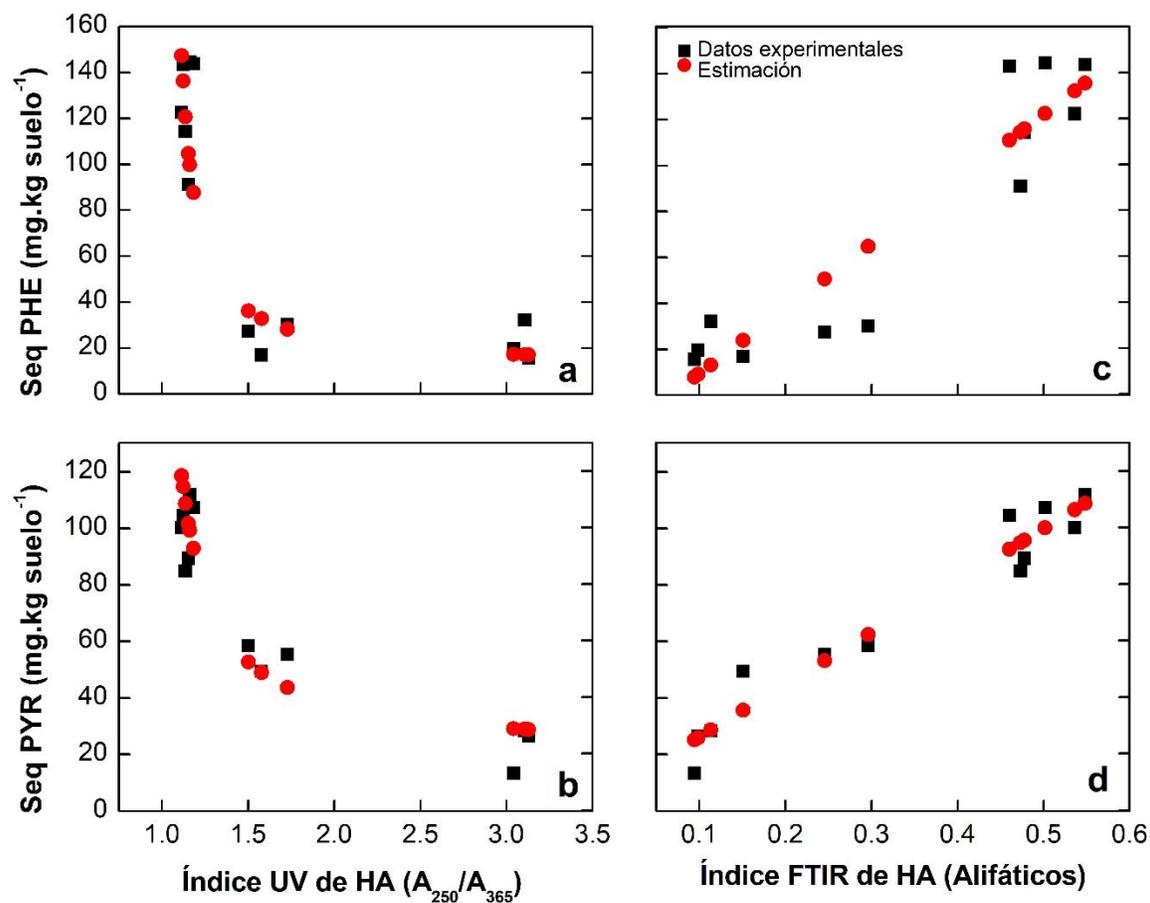


Figura 19. Secuestro de PHE (a, c) y de PYR (b, d) vs. índices de HA obtenidos mediante UV (A_{250}/A_{365}) y FTIR (Alifáticos). Datos experimentales (cuadros negros) y estimación del secuestro de PHE y PYR (círculos rojos) utilizando las ecuaciones 9 y 10, con las correspondientes constantes (k_1 y k_2).

Por otro lado, la Ec. 10, que utiliza el valor del índice FTIR correspondiente a grupos alifáticos, estima el secuestro de PHE y PYR con mayor exactitud ($r^2 \geq 0.85$) que cuando se utiliza el índice FTIR para los grupos aromáticos ($r^2 > 0.80$) (Figura 19c). Estos resultados indican que el contenido de grupos alifáticos en los HA también juega un papel fundamental en el secuestro de los HAP estudiados, particularmente

del PHE. Esto es consistente con la fuerte afinidad encontrada previamente entre el PHE y los dominios alifáticos presentes en la MO (Salloum et al., 2002). Los ajustes (Tabla 10) muestran que los índices UV (A_{240}/A_{365}) y FTIR (grupos alifáticos) permitieron obtener la mayor correlación con el secuestro de PHE y PYR. Esta información sienta una base para estimar la capacidad de secuestro de PHE y PYR en un suelo, sin necesidad de manipular muestras contaminadas con hidrocarburos. Para esto, se pueden utilizar las Ecs. 9 y 10, utilizando como datos de entrada los resultados de la caracterización espectroscópica o espectrofotométrica de HA en un suelo (Figura 20).

Este estudio demuestra que solamente algunas características químicas de los HA son útiles para estimar el secuestro de PHE y PYR utilizando las ecuaciones propuestas. Este es un primer acercamiento que muestra la posibilidad de estimar el secuestro de hidrocarburos en suelos utilizando solamente las características químicas de las sustancias húmicas. Sin embargo, aún son necesarios más estudios para dilucidar las interacciones que explican las diferencias en afinidad de los diferentes dominios de la MO para diferentes tipos de hidrocarburos.

Las dos ecuaciones propuestas en este trabajo fueron útiles para estimar tanto la concentración máxima, como la concentración mínima de PHE y PYR que puede ser secuestrada en suelos, utilizando la aromaticidad y el grado de condensación (a través de análisis UV-Vis), así como de la proporción de grupos alifáticos (mediante FTIR) presentes en los HA. Hasta el momento, este es el primer trabajo que propone estimar el secuestro de PHE y PYR en suelos naturales con base en las características químicas de los HA de la MO, utilizando técnicas estandarizadas y accesibles.

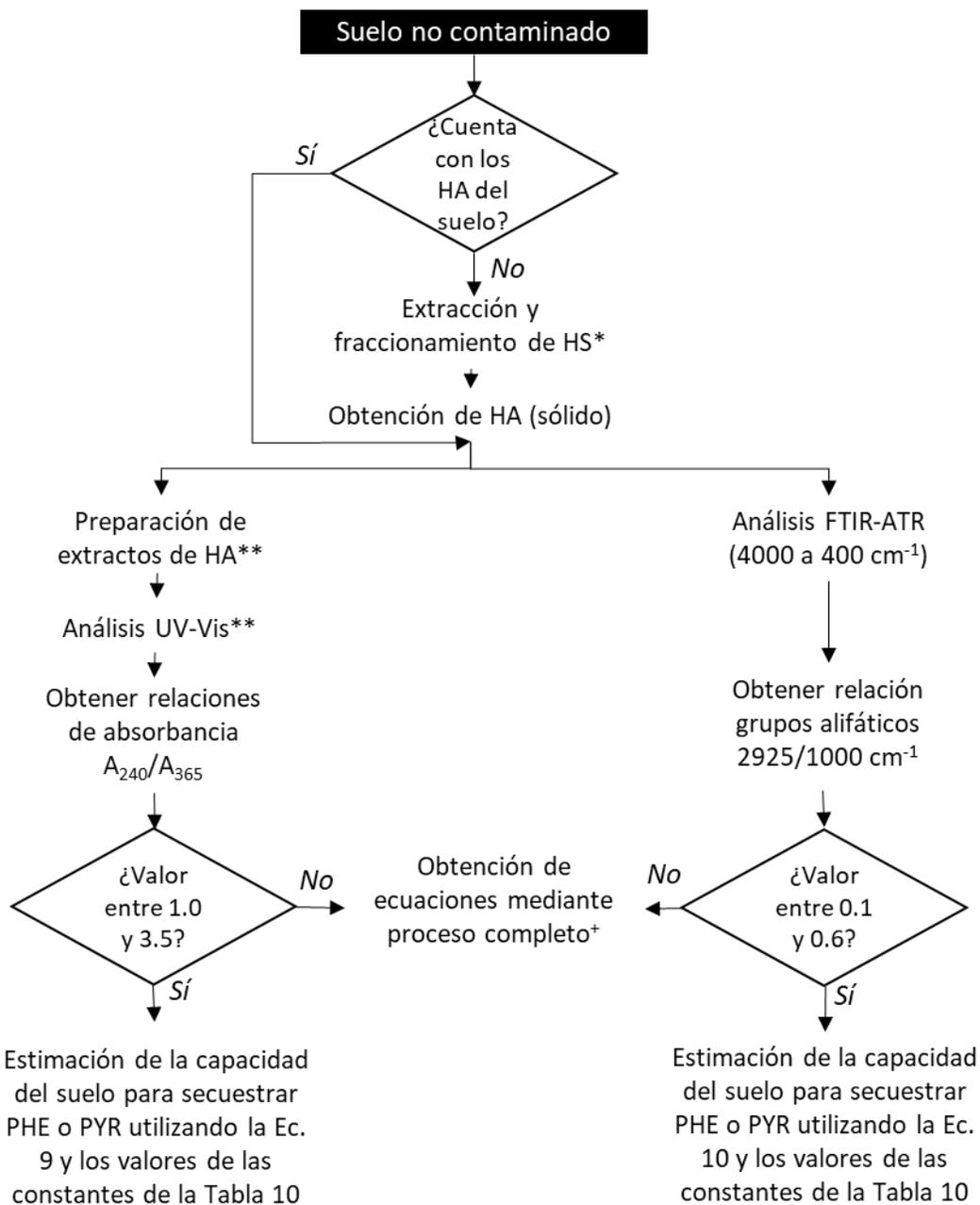


Figura 20. Herramienta analítica propuesta para la estimación de la capacidad de suelos no contaminados para secuestrar fenantreno (PHE) y pireno (PYR). *Schnitzer et al., 1981. ** Pansu y Gautheyrow, 2015. +Cuantificación de secuestro de hidrocarburos en suelo; extracción, fraccionamiento y análisis espectroscópico de HS; correlación entre secuestro y características químicas de HS; obtención de ecuaciones con sus respectivas constantes.

Normalmente, las técnicas utilizadas para cuantificar los compuestos no extraíbles (secuestrados) en un suelo, se basan principalmente en la extracción exhaustiva con solventes (Umeh et al., 2018a) y el uso de carbono marcado (^{14}C), complementado con métodos de anclaje de la MO (sililación, hidrólisis de KOH, saponificación metanólica) o combustión seguida por sintilación (Claßen et al., 2019; Schäffer et al., 2018; Umeh et al., 2018b). El costo de las técnicas mencionadas las hace poco accesibles (Umeh et al., 2018a). Debido a lo anterior, se sugiere el uso de la Ec. 9 con base en el índice A_{250}/A_{365} de HA obtenido mediante UV, debido a que es una técnica estandarizada, de fácil acceso y capaz de predecir con exactitud el secuestro de PHE y PYR.

A pesar de que el PHE y el PYR se han considerado hidrocarburos modelo de HAP de tres y cuatro anillos aromáticos (Ding et al., 2020; Spasojević et al., 2018), es necesario realizar más estudios para determinar la aplicabilidad de las ecuaciones propuestas para estimar el secuestro de otros HAP estructuralmente diferentes al PHE y PYR (aún con la misma cantidad de anillos aromáticos). Esto se debe a que las interacciones que inciden en el secuestro de HAP, incluyen interacciones moleculares tridimensionales con los componentes del suelo. Dado que las sustancias húmicas son estructuras supramoleculares, pueden adoptar diferentes conformaciones tridimensionales (Nebbioso y Piccolo, 2012), modificando así su capacidad de secuestro.

El conjunto de resultados muestra que el secuestro de PHE y PYR en suelos orgánicos naturales y modificados térmicamente depende sustancialmente de las características químicas de las sustancias húmicas presentes en la MO y no de su contenido. Consecuentemente, el secuestro de PHE y PYR puede estimarse utilizando las ecuaciones propuestas (Ec. 9 y Ec. 10), que se basan en las características químicas de los HA. A pesar de no existir una estructura química única para los HA, sus características químicas generales en todos los tipos de suelo son las mismas (Chianese et al., 2020) y pueden analizarse sistemáticamente por espectrofotometría UV-Vis y espectroscopía FTIR ya que ambas técnicas se emplean comúnmente en la caracterización de sustancias húmicas.

Por otro lado, las ecuaciones propuestas pueden ser útiles para estimar el secuestro de PHE y PYR en suelos orgánicos considerando dos restricciones: *i*) que los valores de los índices A_{250}/A_{365} y alifáticos se encuentren en el rango de 1.0–3.5 y de 0.1–0.6, respectivamente; y *ii*) que el suelo contenga solamente arcillas no expansivas como la caolinita. Sin embargo, aún es necesario corroborar este primer acercamiento a través de estudios con otros tipos de suelo y considerar que, si la fracción mineral en el suelo de estudio difiere, los resultados podrían no ser consistentes con los presentados. Además, los resultados mostraron que las concentraciones de PHE y PYR secuestradas en el suelo 3, están por encima de los límites máximos permisibles para suelos, de acuerdo con la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012. Este resultado concuerda con reportes que indican que la concentración de contaminantes secuestrados en suelos comúnmente excede los límites máximos permisibles establecidos en las regulaciones (Ding et al., 2020). Sin lugar a duda, cuantificar los hidrocarburos secuestrados es primordial para determinar las condiciones en las que se encuentra un suelo y evitar la subestimación de la concentración de contaminantes en los mismos.

9 CONCLUSIONES

Es posible estimar el secuestro de PHE y PYR en suelos con las ecuaciones propuestas (Ec. 9 y 10), utilizando solamente las características químicas de los ácidos húmicos, obtenidas a través de análisis espectroscópicos y espectrofotométricos.

Se identificaron criterios que influyen en la capacidad de un suelo para secuestrar hidrocarburos, que incluyen la composición química de las sustancias húmicas, así como la cantidad y tipo de arcillas.

Los resultados del presente trabajo son una primera propuesta para estimar la capacidad de un suelo para secuestrar PHE y PYR, utilizando técnicas analíticas rutinarias, sencillas y de bajo costo para caracterizar sustancias húmicas.

Contar con técnicas analíticas sencillas estandarizadas para estimar el secuestro de hidrocarburos, puede permitir a los tomadores de decisiones considerar la inclusión de los hidrocarburos no extraíbles en análisis de riesgos, programas de remediación y, eventualmente, en futuras regulaciones.

10 PERSPECTIVAS

Dentro de las perspectivas de este trabajo se encuentran las siguientes:

- Validar la técnica analítica de estimación de secuestro de hidrocarburos utilizando los HA de otros suelos, iniciando con los dos suelos minerales de Centla, Tabasco.
- Validar las ecuaciones obtenidas para el estudio de secuestro de otros hidrocarburos.
- Incluir en el diseño experimental al menos dos temperaturas intermedias más para cada suelo con la finalidad de obtener tendencias que ayuden a desarrollar modelos predictivos de secuestro de hidrocarburos, así como para obtener información sobre los tipos de interacciones que se forman entre las arcillas-MO-hidrocarburos, con ayuda de experimentos de sorción-desorción.
- Corroborar los tipos de arcilla de los suelos utilizados en este estudio.
- Realizar experimentos de biodisponibilidad y toxicidad de hidrocarburos secuestrados.

REFERENCIAS

- Adams, R.H., Zavala-Cruz, J., Morales-García, F., 2008. Concentración residual de hidrocarburos en suelo del trópico. II: Afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia* 33, 483-489.
- Agus, F., Hairiah, K., Mulyani, A., 2011. Measuring carbon stock in Peat Soil: Practical Guidelines.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., McCarthy, P. 1985. Humic Substances In Soil, Sediment and Water. John Wiley & Sons. 638.
- Al-essa, K., Khalili, F., 2018. Adsorption of Humic Acid onto Jordanian Kaolinite Clay : Effects of Humic Acid Concentration , pH , and Temperature 6, 1–10. <https://doi.org/10.11648/j.sjc.20180601.11>
- Al-Hayek, N., Dore, M., 1985. Oxydation des composés organiques par le reactif de fenton: Possibilités et limites oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: Possibilities and limits. *Environ. Technol. Lett.* 6, 37–50. <https://doi.org/10.1080/09593338509384317>
- Alexander, M., 1980. Introducción a la microbiología del suelo. Editorial AGT. México, 491.
- An, X., Xiao, B., Di, X., Dong, H., Tang, H., 2017. Research progress on aging of organic pollutants in geosorbents: a review. *Acta Geochim.* 36, 27–43. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0129-z>
- Balseiro-Romero, M., Monterroso, C., Casares, J.J., 2018. Environmental Fate of Petroleum Hydrocarbons in Soil: Review of Multiphase Transport, Mass Transfer, and Natural Attenuation Processes. *Pedosphere* 28, 833–847. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60046-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60046-3)
- Banach-Szott, M., Debska, B., Rosa, E., 2014. Effect of soil pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons on the properties of humic acids. *J. Soils Sediments* 14, 1169–1178. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0873-9>
- Beltrán Paz, O.I., Vela Correa, G., 2006. Suelos contaminados con hidrocarburos y su efecto en la formación de agregados del suelo en La Venta, Tabasco. *Lab. Edafol. del Dep. El Hombre y su Ambiente.* 1–10.
- Besoain, E., 1970. Curso de Mineralogía de Suelos. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA.
- Bogan, B.W., Trbovic, V., 2003. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *J. Hazard. Mater.* 100, 285–300. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00134-1)
- Bosma, T.N.P., Middeldorp, P.J.M., Schraa, G., Zehnder, A.J.B., 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 31, 248–252. <https://doi.org/10.1021/es960383u>
- Bot, A., 2005. The importance of soil organic matter. *FAO Soils Bull.* 95.
- Bouyoucos, G.J., 1962. Hydrometer improved method for making particle size analysis of soil. *Agron. J.* 54, 464–465.
- Chen, H., Koopal, L.K., Xiong, J., Avena, M., Tan, W., 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 504, 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.078>
- Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D., Salvestrini, S., 2020. Sorption of organic pollutants by humic acids: A review. *Molecules* 25, 1–17. <https://doi.org/10.3390/molecules25040918>
- Chiou, C.T., 2003. Contaminant Sorption to Soils and Natural Solids, Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. <https://doi.org/10.1002/0471264326.ch7>

- Chiou, C.T., 2002. Fundamentals of the Adsorption Theory. Partit. Adsorpt. Org. Contam. Environ. Syst. 39–52. <https://doi.org/10.1002/0471264326>
- Chotzen, R.A., Polubesova, T., Chefetz, B., Mishael, Y.G., 2016. Adsorption of soil-derived humic acid by seven clay minerals: A systematic study. *Clays Clay Miner.* 64, 628–638. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064027>
- Claßen, D., Siedt, M., Nguyen, K.T., Ackermann, J., Schaeffer, A., 2019. Formation, classification and identification of non-extractable residues of ¹⁴C-labelled ionic compounds in soil. *Chemosphere* 232, 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.038>
- Daily, G.C. and Postel, S. and Bawa, K. and Kaufman, L. and Peterson, C.H. and Carpenter, S. and Tillman, D. and Dayton, P. and Alexander, S. and Lagerquist, K. and others (2012). *Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems*. Publisher Island Press. ISBN: 9781597267755. <https://books.google.com.mx/books?id=QYJSzIDfTjEC>
- Ding, Y., Li, L., Wania, F., Zhang, Y., Huang, H., Liao, T., Liu, J., Qi, S., 2020. Formation of non-extractable residues as a potentially dominant process in the fate of PAHs in soil: Insights from a combined field and modeling study on the eastern Tibetan Plateau. *Environ. Pollut.* 267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115383>
- Dores-Silva, P.R., Cotta, J.A.O., Landgraf, M.D., Rezende, M.O.O., 2018. Soils impacted by PAHs: Would the stabilized organic matter be a green tool for the immobilization of these noxious compounds? *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1431461>
- Enev, V., Pospíšilová, L., Klučáková, M., Liptaj, T., Doskočil, L., 2014. Spectral characterization of selected humic substances. *Soil Water Res.* 9, 9–17. <https://doi.org/10.17221/39/2013-swr>
- EPA, 2022. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. EnviroAtlas. Fate, Transport & Persistence Studies. Consultada: Junio 15 de 2022. <https://www.epa.gov/emergency-response-research/fate-transport-persistence-studies>
- FAO, 2018. Portal de suelos de la FAO [WWW Document]. URL <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/propiedades-del-suelo/propiedades-fisicas/es/>
- FAO, 2017. Global Soil Organic Carbon Map. Intergov. Tech. Panel Soils 1–5. <https://doi.org/10.1029/2008GB003327>
- FAO, 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014: International soil classification systems for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil Resources Reports No. 106.
- Fründ, H.-C., Graefe, U., Tischer, S., 2011. Earthworms as bioindicators of soil quality, in: *Biology of Earthworms*. Springer Verlag, pp. 261–278. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14636-7>
- García, M.G., Infante, C., López, L., 2012. Biodegradación de un crudo mediano en suelos de diferente textura con y sin agente estructurante. *Bioagro* 24, 93–102. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2014.23-2.11>
- Gavrilescu, M., 2014. Colloid-Mediated Transport and the Fate of Contaminants in Soils, The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00017-X>
- Giannetta, B., Plaza, C., Vischetti, C., Cotrufo, M.F., Zaccone, C., 2018. Distribution and thermal stability of physically and chemically protected organic matter fractions in soils across different ecosystems. *Biol. Fertil. Soils* 54, 671–681. <https://doi.org/10.1007/s00374-018-1290-9>
- 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. *Sci. Total Environ.* 752, 141802. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141802>

- Gouré-Doubi, H., Martias, C., Smith, A., Villandier, N., Sol, V., Gloaguen, V., Feuillade, G., 2018. Adsorption of fulvic and humic like acids on surfaces of clays: Relation with SUVA index and acidity. *Appl. Clay Sci.* 154, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.036>
- Gunasekara, A.S., Xing, B., 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.* 32, 240–246. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.2400>
- Guo, X., Luo, L., Ma, Y., Zhang, S., 2010. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters. *J. Hazard. Mater.* 173, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.065>
- Hatzinger, P., Alexander, M., 1995. Effect of aging of chemicals in soil. *Environ. Sci. Technol.* 29, 537–545.
- Heller-Kallai, L., 2006. Chapter 7.2 Thermally Modified Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.* 1, 289–308. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01009-3)
- Hillel, D. (2013). *Fundamentals of Soil Physics*. Elsevier Science. ISBN: 9780080918709. https://books.google.es/books?id=J_LJCgAAQBAJ
- Housani, M., Salehi-Lisar, S.Y., Motafakkerzad, R., Movafeghi, A., 2019. Uptake and Distribution of Phenanthrene and Pyrene in Roots and Shoots of maize (*Zea mays* L.). *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1744166>
- Huang, Q., Huang, P.M., 2008. *Soil Mineral-Microbe-Organic Interactions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin.
- Ibarra Sarlat, R., 2003. La explotación petrolera en México. *Univ. Nac. Autónoma México* 39–104.
- Jeong, H.J., Cha, J.Y., Choi, J.H., Jang, K.S., Lim, J., Kim, W.Y., Seo, D.C., Jeon, J.R., 2018. One-Pot Transformation of Technical Lignins into Humic-Like Plant Stimulants through Fenton-Based Advanced Oxidation: Accelerating Natural Fungus-Driven Humification. *ACS Omega* 3, 7441–7453. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00697>
- Jiménez Hernández, V., Guerra Sánchez, R., 2016. Obtención de un medio enriquecido para hacer más eficiente la biodisponibilidad de los hidrocarburos intemperizados en un suelo costero. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 32, 413–424. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.04.05>
- Jung, J., Jang, I., Ahn, S., Shin, B., Kim, J., Park, C., Jee, S.C., Sung, J.S., Park, W., 2015. Molecular Mechanisms of Enhanced Bacterial Growth on Hexadecane with Red Clay. *Microb. Ecol.* 70, 912–921. <https://doi.org/10.1007/s00248-015-0624-5>
- Khatami, S., Deng, Y., Tien, M., Hatcher, P.G., 2019. Lignin Contribution to Aliphatic Constituents of Humic Acids through Fungal Degradation. *J. Environ. Qual.* 48, 1565–1570. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0034>
- Kim, B.H., Son, S.K., Lim, H.J., Kim, H.S., 2015. Enhanced humification of soil organic matter by microwave irradiation and hyperthermal catalysts. *Adv. Mater. Res.* 1073–1076, 696–699. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1073-1076.696>
- Kingsford, R.T., Basset, A., Jackson, L., 2016. Wetlands: conservation's poor cousins. *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst.* 26, 892–916. <https://doi.org/10.1002/aqc.2709>
- Klavins, M., Sire, J., Purmalis, O., Melecis, V., 2008. Approaches to estimating humification indicators for peat. *Mires Peat* 3, 1–15.
- Klimkowicz-Pawlas, A., Smreczak, B., Ukalska-Jaruga, A., 2017. The impact of selected soil organic matter fractions on the PAH accumulation in the agricultural soils from areas of different anthropopressure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 10955–10965. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6610-8>

- Kučerík, J., Tokarski, D., Demyan, M.S., Merbach, I., Siewert, C., 2018. Linking soil organic matter thermal stability with contents of clay, bound water, organic carbon and nitrogen. *Geoderma* 316, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.001>
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M., 2017. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168, 944–968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- Lin, Y.C., Lee, W.J., Chen, C.B., 2006. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons from the diesel engine by adding light cycle oil to premium diesel fuel. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 752–758. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464494>
- Lineweaver, H., Burk, D., 1934. The Determination of Enzyme Dissociation Constants. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 658–666. <https://doi.org/10.1021/ja01318a036>
- Loehr, R.C., McMillen, S.J., Webster, M.T., 2001. Predictions of biotreatability and actual results: soils with petroleum hydrocarbons. *Pr. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* 5, 78–87.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3341–3347. <https://doi.org/10.1021/es970512m>
- Maddela, N.R., Golla, N., Vengatampalli, R., 2017. Soil Enzymes 5–10. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-42655-6>
- Maletić, S.P., Beljin, J.M., Rončević, S.D., Grgić, M.G., Dalmacija, B.D., 2019. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. *J. Hazard. Mater.* 365, 467–482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.020>
- Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A., 2013. The levels and composition of persistent organic pollutants in alluvial agriculture soils affected by flooding. *Environ. Monit. Assess.* 185, 9935–9948. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3303-3>
- Martínez-Prado, M.A., Soto-Álvarez, C.E., 2017. Removal of Petroleum Hydrocarbons From a Low Permeability Soil: Bioremediation and Electroremediation. *Rev. Mex. Ing. Química* 16, 955–970.
- Miller, C.J., Vincent Lee, S.M., Rose, A.L., Waite, T.D., 2012. Impact of natural organic matter on H₂O₂-mediated oxidation of Fe(II) in coastal seawaters. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11078–11085. <https://doi.org/10.1021/es3022792>
- Mokma, D.L., 2005. Organic Soils, in: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. pp. 118–129. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00034-5>
- Moreno, D.R., 1970. Clasificaciones tentativas para materia orgánica, nitrógeno total, pH del suelo. INIA/SAG 20.
- Nam, K., Chung, N., Alexander, M., 1998. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3785–3788. <https://doi.org/10.1021/es980428m>
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2012. Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. *Anal. Chim. Acta* 720, 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.027>
- Nimmo, J. R. (2004). Porosity and pore size distribution. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 3(1), 295-303

- NOM-021-SEMARNAT-2000, 2002. Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio muestreo y análisis, Diario oficial de la Federación.
- NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, 2013. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. Dof 10-09-2013 16.
- Obrist, D., Zielinska, B., Perlinger, J.A., 2015. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests. *Chemosphere* 134, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.087>
- Okere, U. V, Semple, K.T., 2011. Biodegradation of PAHs in “Pristine” Soils from Different Climatic Regions. *J. Bioremediation Biodegrad.* S1, 1–11. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.S1-006>
- Oleszczuk, P., 2007. Investigation of potentially bioavailable and sequestered forms of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge composting. *Chemosphere* 70, 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.011>
- Ortega Aguilar, C.S., 2018. Evaluación de la capacidad fitorremediadora de la asociación endófito *Festuca arundinacea*-*Lewia* sp. en un suelo contaminado artificialmente con plomo (Pb). Universidad Autónoma Metropolitana.
- Ortíz Brito, O., Ize, I., Gavilán, A., 2003. La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gac. Ecológica* ISSN 1405-2849 69, 83–92. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ortíz, V.B., Ortíz, S.C.A., 1984. Prácticas de edafología. UACH, Chapingo, México.
- Palacios, A., Mata, C., Barraza, C., 2021. Historical analysis of accidents in the Mexican chemical industry. *Rev. Mex. Ing. Química* 20, 113–133. <https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/Proc1345>
- Palma-López, D.J., Cisneros D., J., Moreno C., E., Rincón-Ramírez, J.A., 2007. Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable.
- Pansu, M., Gautheryrow, J., 2006. *Handbook of Soil Analysis*. Springer Berlin Heidelberg.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* 337, 133–149. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00412-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00412-6)
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11. <https://doi.org/10.1021/es940683g>
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.016>
- Putra, M., Soemarno, S., Suntari, R., 2016. Humification degree and its relationship with some soil physical characteristics on robusta coffee (*Coffea canephora*) plantation. *J. Degrad. Min. Lands Manag.* 3, 649–658. <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2016.034.649>
- Quilliam, R.S., Rangelcroft, S., Emmett, B.A., Deluca, T.H., Jones, D.L., 2013. Is biochar a source or sink for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in agricultural soils? *GCB Bioenergy* 5, 96–103. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12007>
- Rastegari, M., Saeedi, M., Mollahosseini, A., Ayatynia, M., 2016. Phenanthrene sorption onto kaolinite; heavy metals and organic matter effects. *Int. J. Environ. Res.* 10, 441–448.
- Ratnayake, R.R., Seneviratne, G., Kulasoorya, S.A., 2007. A modified method of weight loss on ignition to evaluate soil organic matter fractions. *Int. J. Soil Sci.* <https://doi.org/10.3923/ijss.2007.69.73>

- Reyes Jaramillo, I., 1996. Fundamentos teórico-prácticos de temas selectos de la ciencia del suelo. Parte I. Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
- Rodríguez, F.J., Schlenger, P., García-Valverde, M., 2016. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques. *Sci. Total Environ.* 541, 623–637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.127>
- Salloum, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1953–1958. <https://doi.org/10.1021/es015796w>
- 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. *Environ. Sci. Eur.* 30, 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0181-x>
- Schnitzer, M., Lowe, L.E., Dormaar, J.F., Martel, Y., 1981. A procedure for the characterization of soil organic matter. *Can. J. Soil Sci.* 61, 517–519.
- SEMARNAT, 2021. Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados 2021-2024. D. Of. la Fed.
- SEMARNAT, 2017. La degradación de suelos en México, Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales. Indicadores clave y de desempeño ambiental. <https://doi.org/978-607-8246-61-8>
- SEMARNAT, 2012. Informe de la situación del medio ambiente en México. Capítulo 7. Residuos.
- SEMARNAT, 2010. Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/programa-nacional-de-remediacion-de-sitios-contaminados>.
- Semenov, V.M., Tulina, A.S., Semenova, N.A., Ivannikova, L.A., 2013. Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: A review. *Eurasian Soil Sci.* 46, 355–368. <https://doi.org/10.1134/S106422931304011X>
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 38. <https://doi.org/10.1021/es040548w>
- Semple, K.T., Morriss, a. W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 809–818. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00564.x>
- Shaxson, F., Barber, R., 2005. Optimización de la humedad del suelo para la producción vegetal: El significado de la porosidad del suelo. *Boletín suelos de la FAO*.
- Spasojević, J., Maletić, S., Rončević, S., Grgić, M., Krčmar, D., Varga, N., Dalmacija, B., 2018. The role of organic matter and clay content in sediments for bioavailability of pyrene. *Water Sci. Technol.* 77, 439–447. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.551>
- Stroud, J.L., Paton, G.I., Semple, K.T., 2007. Microbe-aliphatic hydrocarbon interactions in soil: Implications for biodegradation and bioremediation. *J. Appl. Microbiol.* 102, 1239–1253. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03401.x>
- Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Zhao, Y., Xing, B., 2010. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.022>
- Swift, R.S., Posner, A.M., 1972. Autoxidation of Humic Acid Under Alkaline Conditions. *J. Soil Sci.* 23, 381–393. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1972.tb01669.x>

- Tan, K.H., 2011. Principles of Soil Chemistry, 4th ed. CRC Press Taylor & Francis Group.
- Tian, W., Wang, L., Li, D., Li, F., 2015. Leachability of phenanthrene from soil under acid rain and its relationship with dissolved organic matter. *Environ. Earth Sci.* 73, 3675–3681. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3653-3>
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., 2020. The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. *Molecules* 25. <https://doi.org/10.3390/molecules25112470>
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A., 2019. Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Soils Sediments* 19, 1890–1900. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2214-x>
- Umeh, A.C., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T., 2018a. Enhanced Recovery of Nonextractable Benzo[a]pyrene Residues in Contrasting Soils Using Exhaustive Methanolic and Nonmethanolic Alkaline Treatments. *Anal. Chem.* 90, 13104–13111. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04440>
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12295–12305. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03008>
- Umeh, A.C., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T., 2017. Residual hydrophobic organic contaminants in soil: Are they a barrier to risk-based approaches for managing contaminated land? *Environ. Int.* 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.025>
- Uyguner, C.S., Bekbolet, M., 2005. Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter. *Desalination* 176, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.027>
- Wang, C., Zhu, L., Zhang, C., 2015. A new speciation scheme of soil polycyclic aromatic hydrocarbons for risk assessment. *J. Soils Sediments* 15, 1139–1149. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1083-9>
- Wang, Q., Pang, W., Ge, S., Yu, H., Dai, C., Huang, X., Li, J., Zhao, M., 2020. Characteristics of Fluorescence Spectra, UV Spectra, and Specific Growth Rates during the Outbreak of Toxic *Microcystis Aeruginosa* FACHB-905 and Non-Toxic FACHB-469 under Different Nutrient Conditions in a Eutrophic Microcosmic Simulation Device. *Water* 12. <https://doi.org/10.3390/w12082305>
- Xing, B.S., 2001. Sorption of anthropogenic organic compounds by soil organic matter: a mechanistic consideration. *Can. J. Soil Sci.* 81, 317–323. <https://doi.org/10.4141/S00-067>
- Yang, Y., Zhang, N., Xue, M., Tao, S., 2010. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environ. Pollut.* 158, 2170–2174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.019>
- 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. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1140–1153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.025>
- Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Rodríguez, J.J., 2005. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9295–9302. <https://doi.org/10.1021/es050452h>
- Zhao, L., Zhu, L., Zhao, S., Ma, X., 2016. Sequestration and bioavailability of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in soils: Implications for their underestimated risk. *Sci. Total Environ.* 572, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.196>

ANEXOS

Tabla S1. Descripción y ubicación de sitios visitados para muestreo en Huimanguillo, Tabasco

Clave	Descripción	Coordenadas (WGS 84: grados, minutos y segundos)
SM1	Sitio de muestreo 1. Lugar de acceso al primer sitio (donde tomamos el cayuco). No se tomaron muestras en ese punto	N 18° 05' 14.6'' W 94° 03' 19.2''
SI 1 (SI 3)	Suelo intemperizado 1. Primer sitio de muestreo. Se percibe acumulación de petróleo crudo en los primeros 8 cm del perfil del suelo. Se encuentra inundado, aproximadamente 45 cm de agua en donde se tomaron las muestras. Suelo tomado a profundidad 0-25 cm.	N 18° 05' 17.6'' W 94° 03' 24.0''
SIR 2	Suelo intemperizado remediado. De esta zona se retiró el material contaminado y se dejó así. Se encuentra seco una parte del año e inundado otra, profundidad agua en toma de muestra 40 cm. Profundidad suelo 0-25cm.	N 18° 05' 18.5'' W 94° 03' 23.5''
SRI 2	Parte alta del punto SIR2, no se encontró suelo natural, se cavó 80cm y se observó solamente arenilla. Se descartó toma de muestras. No se encuentra inundado.	N 18° 05' 18'' W 94° 03' 23.2''
SMO 1	Suelo intemperizado con alto contenido de materia orgánica (atrás del complejo procesador de gas), junto al dren. Zona no inundada.	N 18° 05' 21.8'' W 94° 02' 57.8''
SNC 1	Suelo "no contaminado" 1. No se encontró suelo natural, solamente arenilla. Se descartó para tomar muestras	N 18° 05' 04.8'' W 94° 03' 08.9''
SNC 2	Suelo no contaminado 2. Predio dedicado a ganadería, con un pequeño dren. Suelo color rojizo, presencia de lombrices en el suelo. De este sitio se tomaron todas las muestras de suelo considerado limpio. No se encuentra inundado.	N 18° 05' 10.0'' W 94° 03' 09.9''
SIS 2	Suelo intemperizado sitio 2. Re-muestreo UJAT, zona de manglar, sitio inundado	N 18° 05' 25.2'' W 94° 03' 11.6''
SM	Sitio de manglar. Punto intermedio entre SMC01 y SMC02. Solo para referencia, en ese punto no se tomaron muestras.	N 18° 11' 44.5' W 94° 01' 24.8''
SMC 01	Sitio muy contaminado 1. Situado a la orilla del río "El Zapotal" (afluente del río Tonalá), lugar donde se tomaba la panga. No se tomaron muestras en ese punto.	N 18° 11' 44.9' W 94° 01' 25.6''
SMC 02	Sitio muy contaminado 2. Punto en medio del manglar. Se tomaron muestras de suelo (0-25cm). Al cavar unos 20 cm se observó la presencia de petróleo crudo (color café claro).	N 18° 11' 44.2' W 94° 01' 22.5''

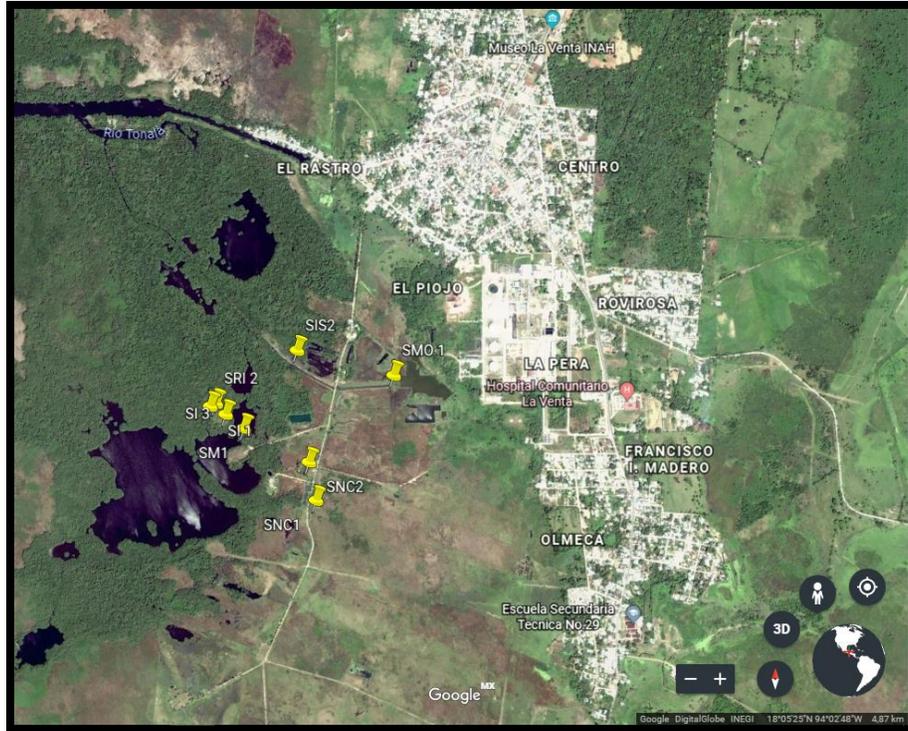


Figura S1. Localización de los sitios de muestreo (señalética en amarillo) en la localidad Villa La Venta, Huimanguillo.

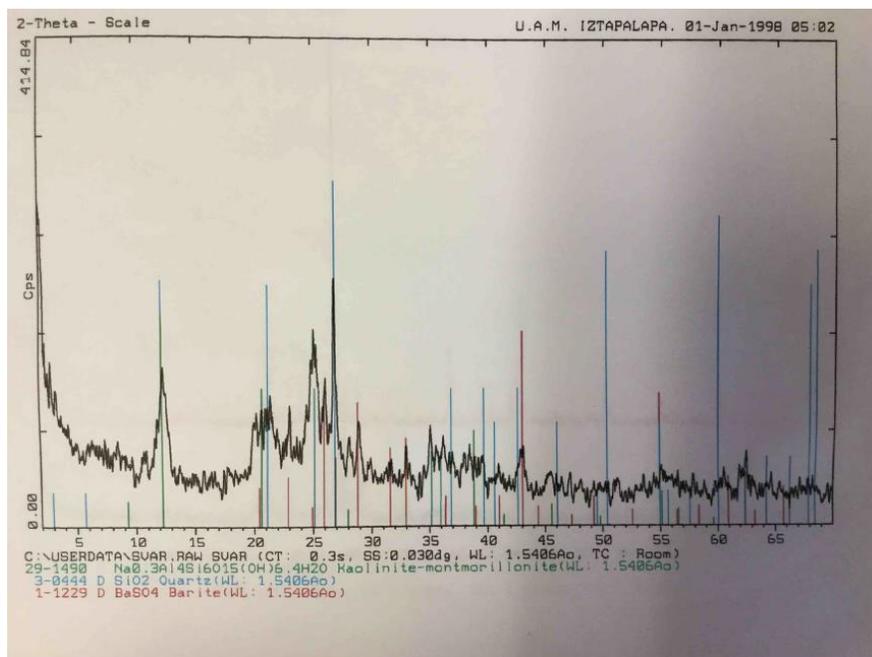


Figura S2. Difractograma de Rayos X (DRX) de los componentes del suelo de Huimanguillo, Tabasco. Verde: arcilla caolinita; Azul: arena.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00268

Matrícula: 2173801746

Estimación del secuestro de hidrocarburos en suelo: efecto del contenido y características de la materia orgánica.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 14 del mes de julio del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ILDEFONSO JESUS DIAZ RAMIREZ
- DR. SERGIO ALEJANDRO MEDINA MORENO
- DR. CARLOS MARIO MORALES BAUTISTA
- DRA. GABRIELA MARISOL VAZQUEZ CUEVAS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN BIOTECNOLOGIA

DE: VIRIDIANA WENDY VELAZQUEZ VAZQUEZ

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



VIRIDIANA WENDY VELAZQUEZ VAZQUEZ

ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBS

DR. JOSE LUIS GOMEZ OLIVARES

PRESIDENTE

DR. ILDEFONSO JESUS DIAZ RAMIREZ

VOCAL

DR. SERGIO ALEJANDRO MEDINA MORENO

VOCAL

DR. CARLOS MARIO MORALES BAUTISTA

SECRETARIA

DRA. GABRIELA MARISOL VAZQUEZ CUEVAS