teorema ambiental

REVISTA TÉCNICO AMBIENTAL

Reciclaje, basura útil

Revista interactiva

www.teorema.com.mx
@revista_teorema
TeoremaAmbiental

Importancia del **reciclaje de neumáticos** en la reducción del cambio climático

Reciclaje: moda, obligación o exigencia

Milenaria tradición amenazada, la **pesquería de curvina** de la **tribu Cucapá**

Tiburón ballena: una especie amenazada

$65.00

teorema ambiental es elaborada con papel sostenible

Metodología innovadora para remediación de suelo contaminado con hidrocarburos

Jerjes Pantoja Irys, Hugo Mújica Sánchez**, Cruz Trejo Gómez *** y Mark Wagner*****

La tecnología es el resultado de la aplicación teórico-práctica de la ciencia en cualquier ámbito, campo o sector en el que se desarrolla la actividad humana. Una tecnología es el conjunto de conocimientos, técnicas, métodos, procedimientos y herramientas que aplicados de manera sistemática, permiten al hombre modificar su entorno para su beneficio. Es, en otras palabras, un proceso integrador —de conocimiento y acción— implementado con la intención de generar soluciones viables.

Una ventaja intrínseca de la tecnología radica en que mediante su aplicación práctica se va generando conocimiento nuevo que permite la evolución de la propia tecnología e incluso el desarrollo de nuevas tecnologías.

Dentro del ámbito ambiental y durante las últimas dos décadas, a escala mundial, se han estudiado e implementado nuevas tecnologías de remediación *in situ* para el suelo y el agua subterránea contaminados con compuestos orgánicos y metales. La búsqueda de estas soluciones *in situ* se debe al alto número de sitios contaminados en zonas urbanas e industriales con infraestructura valiosa que no son viables de remediar, tanto por cuestiones técnicas y económicas, por medio de actividades de excavación y tratamiento *on site* o bien del uso del tradicional método de bombeo y tratamiento exterior del agua subterránea.

Pocos casos de experiencias exitosas de remediación *in situ* de suelo y agua subterránea contaminada por compuestos orgánicos y metales se han publicado formalmente en México. El presente artículo describe la aplicación de la tecnología de remediación de suelo denominada "oxidación química in situ" (ISCO, por sus siglas en inglés), bajo la modalidad del uso del persulfato de sodio y cemento tipo Portland (catalizador), en un sitio contaminado con hidrocarburos fracción ligera, media y pesada localizado en la zona metropolitana de la ciudad de México.

Oxidación Química				
Oxidante	**Especies Reactivas**	**Forma**	**Persistencia** [1]	**Seguridad en el Manejo**
Permanganato	MnO_4-	Polvo o líquido	> 3 meses	Bajo
Reacción Fenton	OH, O_2-, HO_2, HO_2-	Líquido	minutos - horas	Moderado
Ozono	O3, ˙OH	Gas	minutos - horas	Moderado
Persulfato	$^{\cdot}SO_4^{2-}$	Polvo o líquido	horas- semanas	Bajo

Oxidante y Reacciones		Potencial Oxido-Reducción (E_h) [2]	
Permanganato			
$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3e^-$	$\longrightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$	1.7 V (ión permanganato)	(1)
Reacción Fenton			
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O$	1.8 V (peróxido de hidrógeno)	(2)
$2\,^{\cdot}OH + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O$	2.8 V (radical hidroxilo)	(3)
$^{\cdot}HO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O$	1.7 V (radical perhidroxilo)	(4)
$^{\cdot}O2^- + 4\,H^+ + 3\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O$	- 2.4 V (radical superóxido)	(5)
$HO_2^- + H_2O + 2\,e^-$	$\longrightarrow 3\,OH^-$	-0.88 V (anión hidroperóxido)	(6)
Ozono			
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$\longrightarrow O_2 + H_2O$	2.1 V (ozono)	(7)
$2\,O_3 + 3\,H_2O_2$	$\longrightarrow 4\,O_2 + 2\,^{\cdot}OH + 2\,H_2O$	2.8 V (radical hidroxilo, reacción 3)	(8)
Persulfato			
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$	2.1 V (persulfato)	(9)
$^{\cdot}SO_4^- + e^-$	$\longrightarrow SO_4^{2-}$	2.6 V (radical sulfato)	(10)

1 La persistencia del oxidante varía en cada sitio. La duración aquí reportada es de observaciones generales.
2 Especies reactivas en paréntesis indica que el potencial reductor es negativo

Descripción de la tecnología ISCO

La oxidación química *in situ* involucra la introducción de un oxidante químico en el suelo y/o agua subterránea para transformar los contaminantes presentes en especies químicas con menor toxicidad y riesgo por exposición. Existen múltiples compuestos oxidantes que pueden ser utilizados para la implementación del ISCO; sin embargo las formas más comunes, utilizadas y probadas son: permanganato (MnO_4-); peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y hierro (Fe) (reacción de Fenton); persulfato (S_2O_{82}-), y ozono (O_3).

El tipo y el estado físico del oxidante impacta su forma de manejo, requerimientos de inyección y sobre todo en la persistencia del oxidante en el suelo o el agua subterránea; esto último es relevante pues de ello depende el tiempo de contacto para el transporte por difusión o advección, facilitando o complicando la entrega del químico en las zonas cuyo objetivo es remediarlas. En la Tabla 1 se pueden apreciar estas características para los cuatro compuestos mencionados previamente.

Características de los oxidantes más comunes en la implementación del ISCO

ISCO bajo la modalidad de persulfato de sodio

El persulfato de sodio es el más novedoso de los oxidantes actualmente usados en el ISCO. Las sales de persulfato se disocian en soluciones acuosas para formar el anión persulfato (S_2O_{82}-). El S_2O_{82}- es un oxidante fuerte, puede degradar múltiples contaminantes y puede ser activado para formar el radical sulfato (SO_4 -), un oxidante más poderoso aún. La activación del S_2O_{82}- a SO_4- puede lograrse a elevadas temperaturas (35 a 40°C), con hierro ferroso (Fe(II)), por fotoactivación UV (Tabla 2, reacciones 1 a 3), en condiciones básicas o con H_2O_2, entre otras.

Reacciones Químicas			
$S_2O_8^{2-}$	$\xrightarrow{calor}$	$2\,^{\cdot}SO_4^-$	(1)
$S_2O_8^{2-}$ + Fe+2	$\longrightarrow$	$Fe^{+3} + {}^{\cdot}SO_4^- + SO_4^{2-}$	(2)
$S_2O_8^{2-}$	$\xrightarrow{hV}$	2 .SO4-	(3)
$^{\cdot}SO_4^- + H_2O$	$\longrightarrow$	$.OH + HSO_4^-$	(4)
$^{\cdot}SO_4^- + FE^{+2}$	$\longrightarrow$	$FE^{+3} + {}^{\cdot}SO_4^- + SO_4^{2-}$	(5)

Tabla 2. Reactividad del persulfato

La solubilidad del persulfato de potasio es muy baja para aplicaciones ambientales y la reacción del persulfato de amonio resulta en remanentes de amoniaco en el medio aplicado y productos de reacción no deseados. Por ello el persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) es la forma más común y disponible para usar en el ISCO.

La solubilidad del $Na_2S_2O_8$ es alta (73 g/100g H_2O @ 25°C) y la densidad de una solución de 20 g/l (1.0104 g/ml) (FMC, 2006) a 25°C es mayor que la del agua; de tal manera el transporte promovido por la densidad de una solución con alta concentración de $Na_2S_2O_8$ ocurriría en el subsuelo. En ese sentido, el persulfato es más estable en el subsuelo comparado contra el H_2O_2 y O_3 (Huang *et al.*, 2002), y por ello puede persistir en el subsuelo por semanas, sugiriendo que la demanda natural oxidante para el persulfato es baja. El anión del persulfato (S_2O_{82}-) tampoco está involucrado en reacciones de adsorción.

Las características anteriores hacen del persulfato de sodio un oxidante atractivo pues es persistente en el subsuelo, puede ser inyectado, en altas concentraciones, en el medio poroso y por su densidad y difusión podrá transportarse en suelos de baja permeabilidad.

Beneficio adicional del persulfato en la bio-oxidación de hidrocarburos

La contaminación por hidrocarburos puede servir como un donador de electrones para microorganismos autóctonos. Estos microorganismos lanzan electrones de los hidrocarburos a los receptores de electrones disponibles (oxígeno, nitrato, hierro férrico, sulfato, dióxido de carbono) oxidando efectivamente los hidrocarburos a un producto final benigno y cambiando los receptores de electrones a formas de las especies más reducidas. Estos procesos metabólicos pueden conducir a una óxido-reducción potencial de un acuífero hacia una fuerte reducción de las condiciones anaeróbicas. Si existen más hidrocarburos presentes que receptores de electrones disponibles, el suelo puede convertirse en un receptor de electrones limitado (p.e. fuertemente metanogénico) el cual inhibe los procesos de adelgazamiento biológicos naturales. Este tipo de receptor de electrones presenta una oportunidad para proporcionar fácilmente receptores de electrones anaeróbicos disponibles (ejemplo sulfatos) para incrementar la velocidad de biodegradación.

La oxidación de los hidrocarburos por persulfato de sodio ocurre como resultado de la generación de sulfatos radicales. El sulfato radical es altamente reactivo y siguiendo las reacciones oxidantes con hidrocarburos disponibles u otros constituyentes geoquímicos, un residuo de sulfato permanece. Este sulfato favorecerá la oxidación biológica anaeróbica de los hidrocarburos de petróleo disueltos y en el suelo del área. En presencia del sulfato excedente, la oxidación de hidrocarburos es acoplada a la reducción del anión sulfato (SO_{42}-) a sulfuro (S_2-). Por ejemplo, la oxidación de benceno bajo condiciones reductoras de sulfato procedería a través de la siguiente reacción:

(Benceno)

$$C_6H_6 + 3.75\,SO_{42}- + 3\,H_2O \rightarrow 6\,HCO_3- + 1.875\,H_2S + 1.875\,HS- + 0.375\,H+$$

Corporación Ambiental de México S.A. de C.V.

SERVICIOS DE PERFORACIÓN

Perforación Ambiental
Nuestros Equipos de Perforación:
• AMS-Power Probe 9100-VTR
• AMS-Power Probe 9500-VTR
• AMS-Power Probe GAS-9630
• CME 55
• CME 75

Ninguno de nuestros equipos de perforación requiere de fluidos para barrenar, lo cual garantiza la inalterabilidad del muestreo.

Muestreo del Suelo

TRANSPORTE DE RESIDUOS PELIGROSOS GRAN VOLUMEN

Todo tipo de residuo peligroso

Sencillo- Capacidad 25 toneladas

Full- Capacidad 50 toneladas (Doble Semirremolque)

Caja cerrada- Capacidad 17 toneladas

Cama baja- Capacidad 17 toneladas

AUTORIZACIONES:
•SEMARNAT 09-I-33-10 •SCT 0932CAM9509PY0/1
•SEDESU-N.L.:105 (Residuos de Manejo Especial)

Conozca más sobre nuestras acreditaciones y servicios en:
www.cam-mx.com

Ciudad de México
T. +52 (55) 5538 0727
mexico@cam-mx.com

Monterrey
T. +52 (81) 8004 0393
monterrey@cam-mx.com

Tampico
T. +52 (833) 226 4750
tampico@cam-mx.com

Bajo las condiciones inducidas de sulfato y en la presencia de hidrocarburos, la utilización de la media vida del sulfato oscila de aproximadamente de 10 a 30 días y el retraso de las fases microbianas sucesivas a la introducción inicial de sulfato a los sistemas que contienen hidrocarburos son generalmente menores a 60 días (Suthersan, Houston, *et al.* 2011). Para aprovechar el máximo beneficio de remediación asociado con cada aplicación, el persulfato y sulfato residual deben ser monitoreados.

Aplicación en un sitio contaminado en la ciudad de México

En un sitio contaminado ubicado en la zona sur de la ciudad de México, se encontraba un tanque subterráneo para el almacenamiento de diesel, el cual tenía una fuga pequeña en una de las tuberías de abastecimiento del combustible. La contaminación del suelo en el área fuente de hidrocarburos está localizada a profundidades aproximadamente entre dos y cuatro metros debajo del terreno circundante en capas de suelo areno limoso a lo largo de la interfaz de agua subterránea, la cual oscila a una profundidad promedio cercana a los cuatro metros con respecto a la superficie. Las máximas concentraciones de hidrocarburos fracción media en el área "fuente" son de 11 mil 700 mg/kg a una profundidad de 2.5 metros.

Estudio de tratabilidad en laboratorio

Se llevó a cabo una prueba de tratabilidad a escala de laboratorio, para determinar las concentraciones más bajas de permanganato de sodio y cemento Portland que podrían alcanzar los objetivos de tratamiento específicos por debajo de los límites de remediación para uso de suelo residencial del sitio, y una fuerza de resistencia mínima de carga de 345 kilo pascales (kPa).

La prueba de tratabilidad se realizó utilizando el suelo contaminado del sitio. El suelo fue enviado desde el sitio a Durham, Carolina del Norte, Estados Unidos, bajo un permiso de embarque apropiado de muestreo internacional para el procesamiento y la prueba.

Con base en los buenos resultados de las pruebas de tratabilidad en laboratorio, la prueba de mezcla del suelo en campo fue dirigida al uso de 1 por ciento de permanganato de sodio y el 4.5 por ciento de cemento Portland.

Prueba piloto de la tecnología en el sitio

La prueba piloto de la tecnología en el sitio; se desarrolló en un área cuadrada de tres metros por lado a una profundidad de cuatro metros, pues se consideró dentro de la caracterización ambiental como la óptima para la demostración de la tecnología, al registrarse concentraciones de interés.

Esta área fue acondicionada, removiendo la cubierta vegetal y el suelo no contaminado con el hidrocarburo.

Las actividades de mezclado del suelo con los reactivos, en campo, se llevaron a cabo utilizando una perforadora piloteadora marca Spiradrill, modelo MHD 60 con barrenos de acero sólido helicoidal de un metro de diámetro.

El patrón diseñado para ello garantiza que la mezcla es homogénea en toda el área tratada, tanto horizontal como verticalmente.

El arreglo generado, permitió realizar el mezclado en secciones, inicialmente en cuadrantes de 1 m x 1 m, posteriormente se siguió la línea hasta cubrir un área de 1 m x 3 m, al concluir la primera línea se realizaron cilindros intermedios (2) con la intención de mezclar el suelo que pudo no haber sido mezclado. Concluida la mezcla de soluciones de la primera línea, se dio continuidad en la segunda y se concluyó en la tercera. En la Tabla 3 se indican las cantidades suministradas al suelo en el sitio.

Cilindro	Cemento Portland Kg	Persulfato de Sodio Kg	Agua potable (litros)	
			mezclado	inyección
1	113	25	200	800
2	113	25	200	800
3	113	25	200	800
6	113	25	200	800
7	113	25	200	800
8	113	25	200	800
11	113	25	200	800
12	113	25	200	800
13	113	25	200	800
Total	1017	225	1800	7200

Tabla 3. Dosificación y control de reacción - cantidades suministradas durante los trabajos de campo

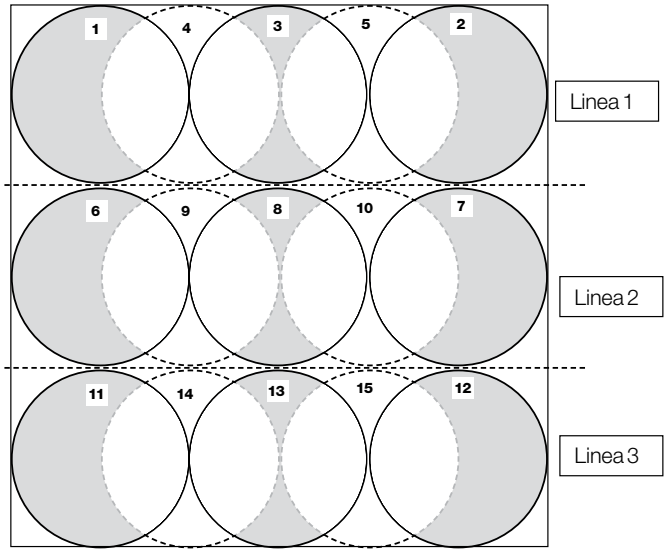


Figura 1. Secuencia de los cilindros realizados. Los círculos con línea interrumpida indican puntos de mezcla sin inyección de soluciones

Con la finalidad de reconocer la efectividad de los reactivos en la degradación-biodegradación de los hidrocarburos, se estableció un programa de monitoreo del suelo mezclado. Se llevó a cabo un muestreo de línea base (37 días antes del mezclado) para establecer las concentraciones del pre-mezclado y posteriormente se llevaron a cabo tres eventos de monitoreo, a los 27, 56 y 118 días (postmezclado).

Las muestras de suelo fueron recolectadas sistemáticamente, de cuatro sondeos ubicados en la disposición mostrada en la Figura 2, y en cada sondeo se recolectaba una muestra a los 2.5, 3 y 3.5 m de profundidad con respecto a la superficie.

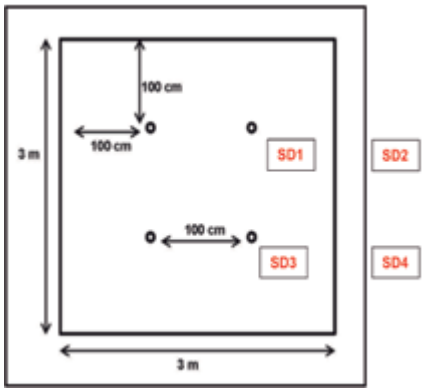


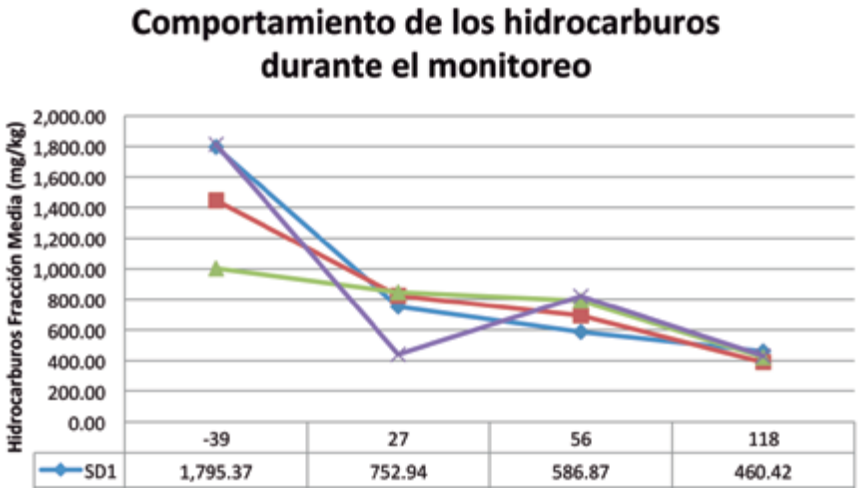
Figura 2. Retícula de monitoreo para la celda de tratamiento

La efectividad de la biodegradación-degradación de los hidrocarburos se puede observar en la Gráfica 1, en donde las concentraciones promedio de cada sondeo, a lo largo del tiempo, disminuyen en más de un 50 por ciento.

Por otra parte el pH de la celda de mezclado también fue monitoreado, porque un aumento en el pH era esperado con la adición del cemento tipo Portland. El pH promedio basal de la celda fue de 8.0. Un mes después de la implementación de la mezcla, el pH había aumentado de 9.8 a 10.0. Un pH de 9.8 a 10 es consistente con las observaciones en el laboratorio durante las pruebas de tratabilidad y consistente con la adición del cemento al suelo en otros sitios. La respuesta de pH en las muestras recopiladas en el tercer evento de monitoreo estaba más cerca de las condiciones pre-mezclado.

Conclusiones

De conformidad con las actividades y las observaciones realizadas durante todas las fases del trabajo en campo así como con los resultados de laboratorio de las muestras colectadas en las áreas de interés durante los periodos de monitoreo, se concluye que la aplicación de la tecnología ISCO implementada en suelo contaminado con hidrocarburos fracción media (diesel) en un sitio localizado en la ciudad de México, ha mostrado su efectividad, por lo que se anticipa que esta tecnología puede representar una buena opción para la remediación de sitios contaminados que se encuentran en México.



Gráfica 1. Comportamiento promedio del hidrocarburo a través del tiempo. Antes y después del mezclado

Fuentes: Suthersan, S.S., 1997, Remediation Engineering, Design Concepts. Lewis Publishers, 362 pp.

Suthersan, S.S., and Payne, C.F., 2005, In Situ Remediation Engineering. CRC Press, 511 pp.

** Ingeniero Geólogo, director general de Corporación Ambiental de México.*

*** Ingeniero Geólogo, director de Operaciones de Industria y Sitios Contaminados en Corporación Ambiental de México.*

**** Ha participado en la coordinación y desarrollo de trabajos de carácter ambiental especializándose en la caracterización de sitios contaminados; asimismo, ha colaborado en proyectos de remediación.*

***** Director de proyectos ambientales de ARCADIS.*