



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS
ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD Y EL POTENCIAL Z EN LA MIGRACIÓN DE
ASFALTENOS EN SUELOS

Que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:
Ing. Erik Giovany Cruz Vergara
G13070607
CVU: 1036555

Director de Tesis
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas
CVU: 46724

Co-Directora:
Dra. Ana María Mendoza Martínez

Ciudad Madero, Tamaulipas, 13/mayo/2022

OFICIO No.: U.067/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ERIK GIOVANY CRUZ VERGARA
No. DE CONTROL G13070607
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD Y EL POTENCIAL Z EN LA MIGRACIÓN DE ASFALTENOS EN SUELOS”

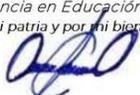
El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIA:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
VOCAL:	DR. JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
SUPLENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTORA:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ

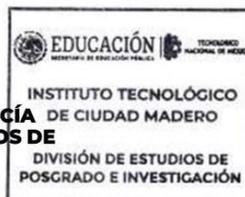
Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"®



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd.
Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Tecnológico Nacional de México Campus Ciudad Madero y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los fondos adquiridos a través de la beca académica 1036555, Proyecto de Problemas Nacionales (CONACYT – APN – No.3676) y los proyectos de desarrollo e innovación tecnológica para estudiantes (TecNM 14772.22-P y TecNM 10131.21-P).

Mi agradecimiento a Instituto Nacional de México, campus Ciudad Madero, así como al Centro de Investigación de Petroquímica por las facilidades otorgadas para la realización de mi proyecto.

Agradeciendo por último a todo mi comité tutorial conformado por la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dra. Ana María Mendoza Martínez, Dr. Juan Javier Barbosa, Dr. Ulises Paramo García y Dr. Luciano Aguilera Valadez que con sus comentarios, consejos y apoyo se pudo concluir satisfactoriamente este proyecto.

Estudio de la conductividad y el potencial Z en la migración de asfaltenos en suelos

Ing. Erik Giovany Cruz Vergara

Resumen

La contaminación de los suelos es un problema que se ha presentado hace algunos años, por lo que ha sido poco estudiado; por lo anterior, en los últimos años se han desarrollado técnicas para la remediación de suelos, el cual consiste en el tratamiento o conjunto de operaciones que se realizan con el objetivo de recuperar la calidad del subsuelo contaminado. Sin embargo, aunque es una técnica sencilla, existen varios factores fisicoquímicos que influyen en el transporte de los contaminantes, lo cual hace que sea más efectiva la técnica en un suelo contaminado, entre las que destacan: pH, conductividad eléctrica, contenido del agua, potencial Z, naturaleza química del suelo y tipos de contaminantes que se encuentren presentes. El estudio de la electromigración de especies iónicas en suelos, a través del análisis de la conductividad y potencial Z de sistemas suelo-contaminante y agua-suelo-contaminante, permite entender y potencializar la técnica de electroremediación, con el estudio de variables como pH, tiempo, uso y aplicación de tensoactivos, electrolitos, tipos de contaminantes y tipos de suelos. Por lo que, el objetivo de este trabajo, es estudiar y analizar la relevancia de la conductividad y el potencial Z de suelos contaminados obteniendo como resultado la eficiencia máxima de la técnica de electroremediación en suelo a diferentes condiciones de estudio.

Study of the conductivity and z potential in the migration of asphaltenes in soils

Ing. Erik Giovany Cruz Vergara

Abstract

The soil contamination is a problem that has been present for some years, so it has been little studied; Therefore, in recent years techniques have been developed for soil remediation, which consists of the treatment or set of operations carried out with the aim of recovering the quality of the contaminated subsoil. However, although it is a simple technique, there are several physicochemical factors that influence the transport of contaminants, which makes the technique more effective in contaminated soil, among which are: pH, electrical conductivity, water content, Z potential, chemical nature of the soil and types of contaminants that are present. The study of the electromigration of ionic species in soils, through the analysis of the conductivity and Z potential of contaminant soil and water-soil-contaminant systems, allows us to understand and potentiate the electroremediation technique, with the study of variables such as pH, time , use and application of surfactants, electrolytes, types of pollutants and types of soil. Therefore, the objective of this work is to study and analyze the relevance of the conductivity and the Z potential of contaminated soils, obtaining as a result the maximum efficiency of the electroremediation technique in soil at different study conditions.

Índice General

Resumen	VI
Abstract	VII
Índice de Figuras	XII
Índice de Tablas	XIV
<i>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</i>	01
1.1 Introducción	01
1.2 Planteamiento del problema	02
1.3 Objetivos del proyecto	03
1.3.1 Objetivo general	03
1.3.2 Objetivos específicos	03
1.4 Justificación del proyecto	04
1.5 Antecedentes del proyecto	05
<i>CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEORICO DEL PROYECTO</i>	08
2.1. Introducción	08
2.2. El suelo	08
2.2.1. Factores formadores del suelo	09
2.2.2. Fases del suelo	11
2.3 Propiedades físicas del suelo	12
2.3.1 Profundidad	12
2.3.2 Textura	13
2.3.3 Estructura	13
2.3.3.1 Tipos de estructura	14
2.3.3.2 Grado de estructura	15
2.3.3.3. Clase de estructura	16
2.3.4 Densidad	16
2.3.5 Porosidad	17
2.3.6 Color	18
2.3.7 Temperatura	19
2.4 Propiedad químicas del suelo	19

2.4.1	pH	20
2.4.2	Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	20
2.4.3	Conductividad Eléctrica (CE)	21
2.4.4	Materia orgánica	22
2.5	Contaminación del suelo	23
2.5.1	Causas de la contaminación	23
2.6	Remediación del suelo	23
2.6.1	Remediación <i>Ex situ</i>	24
2.6.2	Remediación <i>In situ</i>	24
2.7	Fenómenos de migración del suelo	26
2.7.1	Parámetros de migración	28
2.7.1.1	pH	28
2.7.1.2	Contenido de agua	29
2.7.1.3	Potencial Z	30
2.7.1.4	Conductividad	31
2.8	Tensoactivos	31
2.8.1	Propiedades y clasificación de tensoactivos	33
<i>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DEL PROYECTO</i>		36
3.1	Introducción	36
3.2	Sistemas de estudio: Suelo, Hidrocarburo y Tensoactivos de estudio	36
3.2.1	Sustrato (suelo)	36
3.2.2	Hidrocarburo y asfaltenos	37
3.2.3	Tensoactivos	37
3.3	Caracterización del sustrato (suelo)	37
3.3.1	Análisis de granulometría por tamizado	37
3.3.2	Análisis petrológico	38
3.3.3	Salinidad del suelo	38
3.3.4	Color	39
3.4	Caracterización del crudo y asfaltenos	39
3.4.1	Fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida en columna abierta y empacada (SARA)	39

3.4.2	Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de Refracción	39
3.4.3	Microscopia óptica de los asfaltenos	40
3.5	Sistemas Tensoactivo/Asfalteno/Suelos	40
3.5.1	Conductividad	40
3.5.2	Potencial Z	40
3.5.3	Tamaños de agregado asfaltenico	41
<i>CAPÍTULO IV ANALISIS Y RESULTADOS DEL PROYECTO</i>		42
4.1	Introducción	42
4.2	Caracterización del sustrato (suelo)	42
4.2.1	Análisis de granulometría por tamizado	42
4.2.2	Análisis petrológico	44
4.2.3	Salinidad del sustrato	44
4.2.4	Color del suelo	46
4.3	Caracterización de los crudos y asfaltenos	47
4.3.1	Análisis composicional de los crudos por cromatografía líquida por columna abierta y empacada (SARA)	47
4.3.2	Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de refracción del crudo estudiado	49
4.3.2.1	Densidad del crudo estudiado	49
4.3.2.2	Índice de refracción del crudo estudiado	50
4.3.3	Microscopía óptica del crudo Aguacate y sus asfaltenos	51
4.4	Sistemas simples: Tensoactivos – Asfalteno – Suelo	51
4.4.1	Sistemas simples: Suelo/Agua (H ₂ O)	52
4.4.2	Sistemas simples: Asfaltenos/Ciclohexano (C ₆ H ₆)	54
4.4.3	Sistemas simples: Asfaltenos/Suelo	56
4.4.4	Sistemas simples: Tensoactivo/Suelo	57
4.5	Sistemas Tensoactivo – Asfalteno – Suelo	65
4.5.1.	Efecto en el pH	65
4.5.2.	Efecto en la conductividad	68
4.5.3.	Efecto en el Potencial Z	70

4.5.4. Efecto en el tamaño de agregados	72
<i>CONCLUSIONES</i>	76
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	78
<i>APÉNDICE</i>	84
<i>ANEXOS</i>	86

Índice de Figuras

Figura 2.1. El suelo	08
Figura 2.2. Factores formadores del suelo	09
Figura 2.3. Fases del suelo	11
Figura 2.4. Profundidad del suelo	12
Figura 2.5. Texturas del suelo	13
Figura 2.6. Estructura del suelo	15
Figura 2.7. Porosidad del suelo	17
Figura 2.8. Color del suelo	18
Figura 2.9. pH del suelo	19
Figura 2.10. Capacidad de intercambio catiónico del suelo	20
Figura 2.11. Conductividad eléctrica del suelo	21
Figura 2.12. Materia orgánica en el suelo	22
Figura 2.13. Remediación Ex situ del suelo	24
Figura 2.14. Remediación In situ del suelo	25
Figura 2.15. Electroósmosis del suelo	27
Figura 2.16. Migración de especies cargadas en la doble capa (Potencial Z)	30
Figura 2.17. Representación de un tensoactivo	31
Figura 3.1. Diagrama de estudio	35
Figura 4.1. Histograma de distribución de tamaño de partículas del suelo estudiado	42
Figura 4.2. Análisis microscópico de los suelos estudiados	44
Figura 4.3. Color de los suelos de estudio según Tablas Munsell	46
Figura 4.4. Efecto de la temperatura en la densidad del crudo aguacate	49
Figura 4.5. Efecto de la temperatura en el índice de refracción del crudo aguacate	49
Figura 4.6. Asfaltenos del crudo estudiado	50
Figura 4.7. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c) y tamaño de agregados (d) de los suelos de estudio	52
Figura 4.8. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c) y tamaño de agregado (d) de los asfaltenos del crudo aguacate	53

Figura 4.9. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c), y tamaño de agregado (d) de los sistemas asfalto/suelos en soluciones diluidas	55
Figura 4.10. Variación del pH en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.	58
Figura 4.11. Variación de la conductividad en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.	60
Figura 4.12. Variación del potencial Z en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.	62
Figura 4.13. Variación del tamaño de agregado en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.	64
Figura 4.14. Variación del pH en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10) /asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).	66
Figura 4.15. Variación la conductividad en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).	68
Figura 4.16. Variación del potencial Z en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).	70
Figura 4.17. Variación del tamaño de agregado en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).	73

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Valores de densidad real relacionada con el mineral más abundante en el suelo	17
Tabla 2.2. Porosidad del suelo	18
Tabla 2.3. Medición de la conductividad eléctrica y clase de salinidad para suspensión de Suelo	21
Tabla 2.4. Ecotoxicidad de diferentes tensoactivos	32
Tabla 2.5. Aplicaciones generales de los tensoactivos con base en su HLB.	33
Tabla 3.1. Tensoactivos utilizados para modificar las emulsiones	36
Tabla 4.1. Granulometría de las muestras de sustrato (suelo) a distintas profundidades	42
Tabla.4.2. Salinidad de los sustratos muestreados	44
Tabla 4.3. Porcentajes y relaciones de las fracciones SARA	47
Tabla 4.4. Parámetros físicos de los crudos de estudio	50
Tabla 4.5. Estructuras de los tensoactivos empleados	51
Tabla 4.6. Efecto del tensoactivo en la conductividad de los suelos de estudio.	60

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

La contaminación de suelos es un problema poco estudiado, hasta hace algunas décadas. A esta contaminación se le ha denominado "silenciosa", ya que no es evidente en el momento que se provoca, sino que pueden transcurrir años hasta que aparece en forma de efectos nocivos para la salud humana y el entorno. Existe una gran diversidad de sucesos de contaminación de suelos y, como consecuencia, en los últimos años se han desarrollado una gran variedad de tecnologías aplicables a la remediación de éstos. Entre estas tecnologías se encuentran las técnicas electrocinéticas, que engloban a los diferentes procesos que tienen lugar en un suelo cuando se aplica una diferencia de potencial entre un conjunto de electrodos posicionados en el mismo, entre las que se encuentran electroósmosis, electromigración, electroforesis, electrolisis y calentamiento eléctrico.

La remediación electrocinética de suelos contaminados está despertando un gran interés debido a que, *a priori*, presenta una serie de aspectos potencialmente ventajosos, por ejemplo, puede ser desarrollada *in situ*, evitando gastos asociados a etapas de excavación y transporte, y puede aplicarse en el tratamiento de suelos estratificados de baja permeabilidad contaminados con metales pesados, nutrientes y especies orgánicas polares [1]. En este punto, es importante indicar que la electroremediación de suelos presenta una limitación cuando la contaminación se produce por compuestos orgánicos hidrófobos (COH's), debido a su carácter apolar y a su baja solubilidad en agua. Estas propiedades hacen que la movilización de estos compuestos mediante el lavado producido por flujo electroosmótico o el transporte provocado tanto por electromigración iónica como por electroforesis sea ineficiente.

Estas circunstancias, han derivado en la investigación de modificaciones al proceso de electromigración, enfocadas a incrementar el rendimiento obtenido con la adición de los denominados "fluidos de mejora", entre los que se encuentran los tensoactivos. Estos compuestos están formados por moléculas anfifílicas capaces de interactuar con compuestos polares y/o apolares. Por estos motivos, el conocimiento de las propiedades de electromigración (potencial Z y la conductividad) de los sistemas simples y modificados con moléculas anfifílicas, permite solventar estas limitaciones, además de entender estos

fenómenos a partir de sus componentes (suelo, contaminante, tensoactivos, electrolitos, entre otros).

Debido a lo anterior, es que el propósito de este trabajo fue estudiar la conductividad y el potencial Z de suelos contaminados, para maximizar la eficiencia de la técnica de electroremediación a diferentes condiciones de estudio.

1.2 Planteamiento del problema

En las últimas dos décadas ha incrementado el interés por desarrollar tecnologías que ayuden a solucionar los problemas de contaminación y rehabilitación de suelos, esto es debido a los efectos negativos que se han hecho presentes en la flora y fauna endémica a la zona contaminada.

En la zona norte de Veracruz y en el sur de Tamaulipas existen suelos contaminados debido a derrames accidentales o intencionados de compuestos orgánicos, gasolinas, lubricantes, fugas de líneas de transporte y de almacenamiento de hidrocarburos o simplemente por una mala disposición y acumulación de residuos generados por la industria petrolera, por lo que mejorar la calidad de los suelos afectados representa un desafío importante para la recuperación parcial o total de las funciones del mismo.

La mayoría de las tecnologías se han orientado hacia los procesos de remediación *in situ*, dentro de los cuales la electroremediación, se considera una alternativa prometedora. Atribuido a su capacidad de remover contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, además se considera un proceso viable, de mejora y económico frente a otros métodos que implican grandes flujos de materia y energía.

Por otro lado, y a pesar de las diversas ventajas de esta tecnología *in situ*, que permitan asumir que la electroremediación es una técnica sencilla, existen varios factores fisicoquímicos que influyen en el transporte de los contaminantes, y por ende en una efectiva remediación del suelo contaminado. Estas variables son: pH, contenido de agua, conductividad eléctrica, potencial z, naturaleza química del suelo y el tipo o tipos de contaminantes que se encuentren presentes. Los cambios de pH promueven reacciones de los metales con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural, este factor regula la movilidad de los contaminantes en el proceso de electroremediación.

Por otro lado, el movimiento del electrolito es función del contenido de agua; en donde el grado de saturación del suelo es un factor indispensable para llevar a cabo el proceso electrocinético. La conductividad eléctrica es diferente para cada tipo de suelo y está definida como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica. El potencial Z es la medida que determina la carga de un coloide, en función de la superficie cargada, la naturaleza y la composición del medio en suspensión [2].

Por último, la naturaleza y química del suelo y contaminante determinan la eficiencia del proceso de aplicación de la técnica de electroremediación. El estudio de la electromigración de especies iónicas en suelos, a través del análisis de la conductividad y potencial Z de sistemas suelo-contaminante y agua-suelo-contaminante, permitirá entender y potencializar la técnica de electroremediación, con el estudio de variables como pH, tiempo, uso y aplicación de tensoactivos, electrolitos, tipos de contaminantes y tipos de suelos. Todo lo anterior permitirá conocer la relevancia y maximizar la eficiencia de la técnica de electroremediación en el estudio.

1.3 Objetivos del proyecto

1.3.1 Objetivo general.

Estudiar y analizar la relevancia de la conductividad y el potencial Z de suelos contaminados, para maximizar la eficiencia de la técnica de electroremediación a diferentes condiciones de estudio.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Seleccionar y caracterizar morfológica y químicamente el suelo de estudio.
- Seleccionar y caracterizar químicamente los diferentes tipos de contaminantes para ser empleados en los sistemas de estudio.
- Seleccionar los tensoactivos en función de las características del suelo de este estudio.
- Realizar pruebas de Conductividad en los sistemas de estudio y evaluar el efecto del pH, tiempo, naturaleza del tensoactivo y concentración de los mismos.
- Realizar pruebas de Potencial Z en los sistemas de estudio y evaluar el efecto del pH, tiempo, naturaleza del tensoactivo y concentración de éstos.

- Determinar las mejores condiciones experimentales que maximicen el proceso de migración para muestras reales de la zona.

1.4 Justificación del estudio

El desarrollo industrial junto con el uso masivo de combustibles fósiles ha propiciado la generación de graves casos de contaminación de suelos, sedimentos y aguas subterráneas provocados por compuestos orgánicos hidrófobos (COH's). Se trata de un impacto complejo, en cuya valoración hay que tener en cuenta la cantidad y las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes, las características geológicas y químicas del suelo, las de la cubierta vegetal, la climatología de la zona, el área afectada, etc.

Como consecuencia, en los últimos años, los tratamientos relacionados con la recuperación de suelos contaminados han sido objeto de numerosos estudios, existiendo en la actualidad una gran variedad de tecnologías aplicables a la descontaminación de ellos y de las aguas subterráneas contaminadas. Entre estas tecnologías están las técnicas basadas en fenómenos de electromigración, especialmente recomendadas para el tratamiento de suelos de baja permeabilidad.

1.5 Antecedentes del proyecto

En 1997, Leland M. Vane y Gwen M. Zang [3] estudiaron el comportamiento del potencial Z en dos tipos de suelos, siendo estos la caolinita de Georgia y la bentonita de Wyoming. Los resultados indicaron que en la caolinita, el potencial Z osciló entre los 0.70 mV y -54 mV a un pH de 2 y un pH de 10 respectivamente, a una concentración de KCl de 0.01M, mientras que en la bentonita con las mismas condiciones estudiadas que el suelo anterior, el potencial Z no reflejó gran cambio, oscilando entre los -31 mV y -36 mV.

En 2001, N. Güngör y colaboradores [4], estudiaron el comportamiento de un tensoactivo aniónico (Dodecil sulfato de sodio, SDS) en suspensiones de bentonita en un intervalo de 10^{-4} – 10^{-2} mol/L, haciendo uso del potencial Z. Los resultados obtenidos reflejaron que el potencial Z de la bentonita con la adición del tensoactivo estudiado disminuye al aumentar la concentración de éste, obteniendo que para la concentración más alta de 10^{-4} refleja -36 mV.

En 2005, Abidin Kaya y Yeliz Yukselen [5], estudiaron el potencial Z de tres suelos: caolinita, montmorillonita y polvo de cuarzo con Li^{+1} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} y Al^{+3} en presencia de tres tensoactivos; aniónico, iónico y catiónico. Los resultados obtenidos indicaron que los tensoactivos aniónicos producen potenciales negativos en los tres suelos de estudio, en comparación con los otros dos tensoactivos de estudio que producen potenciales positivos y negativos según el tipo de suelo tratado y iones presentes en el sistema. También, indicaron que dos de los suelos mostraron potencial Z similar utilizando los tensoactivos de estudio, siendo éstos el polvo de cuarzo y la caolinita. En cambio, el suelo restante (montmorillonita) muestra tendencia diferente en potencial Z comparado con los anteriores.

En 2006, Kingsley Urum y colaboradores [6] estudiaron la eficiencia que presentan tres diferentes tensoactivos para la eliminación de petróleo crudo en un suelo contaminado mediante un proceso de lavado. Estos tensoactivos fueron soluciones acuosas de ramnolípido, saponina y dodecilsulfato de sodio (SDS). Los resultados reflejaron que el tensoactivo que eliminó la mayor parte del petróleo crudo del suelo fue el SDS, seguido del ramnolípido y por último la saponina. Sin embargo, estos tensoactivos mostraron preferencias al momento de cuantificar a que componente del petróleo crudo eliminaron del suelo contaminado, por ejemplo, el SDS eliminó más hidrocarburos alifáticos y la saponina eliminó el hidrocarburo aromático.

En el 2009, S. Salmon Vega y colaboradores [7] realizaron el estudio del efecto de la adición de un codisolvente orgánico polar (etilenglicol), así como tensoactivos aniónicos (SDS) y catiónicos (cloruro de cetilpiridinio) sobre el potencial Z de partículas de asfaltenos dispersas en soluciones acuosas de NaNO_3 . Los asfaltenos, en ausencia del codisolvente y tensoactivos, presentan un potencial Z negativo en el intervalo de pH de 3.5 a 10.5, aumentando ligeramente su potencial conforme el pH aumenta. Estos resultados lo que quiere decir es que las superficies de los asfaltenos contienen grupos funcionales ionizables dependientes del pH que pueden producir disociación y protonación. En cambio, cuando se analiza en agua y codisolvente de estudio, en una relación 50:50, el potencial Z fue más negativo en el rango de pH de 4.3 a 10.5, por lo que esto indica que las moléculas del codisolvente se absorben en la capa Stern afectando las características eléctricas de la interfaz. Ahora, cuando se le añaden los tensoactivos de estudio a una concentración de 1.0

M, el potencial Z de estos es más negativo y positivo, respectivamente en el rango de pH estudiado.

En 2011, Hossein Moayedi y colaboradores [8] estudiaron la influencia de la adsorción de alcohol polivinílico (PVA) en el potencial Z de dos suelos tropicales, siendo éstos la turba y la caolinita, para el estudio se hizo uso de dos especies diferentes de PVA, una totalmente hidrolizada (PVA – F) y parcialmente hidrolizada (PVA – T). Como resultado, la adición de la especie PVA en los coloides condujo un incremento del potencial Z en sus superficies, contrario a lo que se observa cuando la medición es en agua. El potencial Z de la turba varió de 25.26 a -95.10 mV, según el tipo y concentración de PVA. Sin embargo, la caolinita mostró en la propiedad de estudio una variación de 32.40 a -161.78.

En 2011, Hossein Moayedi y colaboradores [9] estudiaron la influencia de varias dosis de cemento, alcohol polivinílico (PVA) y cloruro de calcio (CaCl_2) sobre el potencial Z de un suelo orgánico. Los autores utilizaron dos tipos de PVA diferentes para el estudio. Los resultados reflejaron que la adición de la dosis de PVA y cemento en los coloides suspendidos condujo a que el potencial Z aumentara en las superficies comparado con la medición realizada en agua. En ausencia de CaCl_2 , el potencial Z del suelo estudiado sumergido en PVA o cemento mostró un rango de los 22 mV a 211 mV, a pH aproximadamente 1.7 a 11.3 respectivamente, en cambio, cuando existe la presencia de éste, el potencial Z estuvo en un rango entre los 22 mV y -110 mV a pH aproximadamente 2.2 a 10.3 respectivamente.

En el 2012, Hossein Moayedi y colaboradores [10] estudiaron la influencia de la dispersión del pH y concentración de productos químicos y especies catiónicas en el potencial Z de caolinita. Estos autores encontraron que en presencia de especies catiónicas el potencial Z en el suelo de estudio aumentó, contrario al estar en presencia de agua, incluso a una concentración baja de la especie de estudio (0.001 mol L^{-1}). Esta propiedad, varió de 204.6 a 41.9 mV según la presencia de los reactivos y concentración de los electrolitos.

En 2015, Mohamed Oualid y colaboradores [11] estudiaron el comportamiento de tensoactivos para la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos alifáticos y PAH. Estos tensoactivos fueron uno aniónico (dodecil sulfato de sodio, SDS) y no iónicos (Tween 80, Tritón X100). Los resultados reflejaron que la efectividad del uso del tensoactivo para la eliminación de n-hexadecano y/o antraceno fue $\text{SDS} > \text{Tween 80} > \text{Tritón X100}$. Por

otro lado, la combinación del SDS y el Tween 80 mejoró la eliminación de los hidrocarburos en 69% para el n-hexadecano y 59% para el antraceno por medio de electroósmosis.

En 2021, Ali Barati Fardin y colaboradores [10] estudiaron el comportamiento de tensoactivos para la remediación de un suelo contaminado con queroseno haciendo uso de la electrocinética. Dichos tensoactivos antes mencionados fueron el dodecil sulfato de sodio (SDS) que es un tensoactivo aniónico y el Tween 80 (tensoactivo no iónico) a diferentes concentraciones. La eficacia de eliminación de la técnica mencionada sobre el contaminante fue insignificante (40%). En cambio, cuando se le adhiere el tensoactivo aniónico (SDS) a 0.005M y 0.01M de concentración, reflejó una mejora en la eficiencia de remoción del contaminante a 50% y 55% respectivamente. Lo mismo sucedió cuando se añade el tensoactivo no iónico (Tween 80) reflejando resultados de 45% de remoción del contaminante a una concentración de 0.1 por lo que es sugerido que a concentraciones altas de los tensoactivos estudiados contribuyen a una eliminación más eficaz del contaminante.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO DEL PROYECTO

2.1 Introducción

En este capítulo, se analiza la información de los temas disciplinares relacionados con el tema estudiado. El tema principal es el suelo, por lo que es importante conocer sus características, como está formado, clasificación de este, propiedades. Al igual que, el tensoactivo, observándose clasificación y definición del mismo; con el propósito de tener la fundamentación necesaria para el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.2 El suelo

Es una colección de cuerpos naturales; está compuesto por el material orgánico y mineral que cubre la mayoría de la superficie terrestre; contiene materia viva y sirve de soporte para la vegetación en campo abierto y en lugares transformados por la actividad humana [13].

El suelo es un sistema dinámico que consta de tres fases (sólida, líquida y gaseosa) cuyas propiedades físicas, químicas y biológicas interactúan entre sí para mantener un equilibrio adecuado para el desarrollo de las plantas y su entorno (Figura 2.1).



Figura 2.1. El suelo.

2.2.1 Factores formadores del suelo

El suelo es el producto de la interacción compleja de varios factores entre los que se encuentra la roca madre, el tiempo, el clima, las plantas y animales y la topografía (Figura 2.2) [14].



Figura 2.2. Factores formadores del suelo.

- **ROCA MADRE.** La fuente de la materia mineral meteorizada a partir de la cual se desarrolla el suelo se denomina roca madre y es el factor fundamental que influye en la formación del nuevo suelo. Conforme progresa la formación del suelo, experimenta de manera gradual cambios físicos y químicos. La naturaleza de la roca madre influye en el suelo de dos maneras. En primer lugar, el tipo de roca madre afectará a la velocidad de meteorización y, por tanto, a la de formación del suelo. También, dado que los depósitos no consolidados están en parte ya meteorizados, el desarrollo del suelo sobre dicho material progresará probablemente más rápido que cuando la roca madre es el lecho de roca. En segundo lugar, la composición química de la roca madre afectará a la fertilidad del suelo. Esto influye en el carácter de la vegetación natural que el suelo puede sustentar

- *TIEMPO*. El tiempo es un componente importante de todos los procesos geológicos, y la formación del suelo no es una excepción. La naturaleza del suelo se ve muy influida por la duración de los procesos que han estado actuando. Si se ha producido meteorización durante un tiempo comparativamente corto, el carácter de la roca madre determina en gran medida las características del suelo. Conforme continúa la meteorización, la influencia de la roca madre sobre el suelo se ve eclipsada por los otros factores formadores del suelo, en especial el clima. No puede enumerarse la magnitud de tiempo necesaria para que evolucionen los diversos suelos, porque los procesos de formación del suelo actúan a velocidades variables bajo circunstancias diferentes. Sin embargo, a modo de regla, cuanto más tiempo ha estado formándose un suelo, mayor es su grosor y menos se parece a la roca madre.
- *CLIMA*. El clima se considera el factor más influyente en la formación del suelo. La temperatura y las precipitaciones son los elementos que ejercen el efecto más fuerte sobre la formación del suelo. Las variaciones de temperatura y de precipitaciones determinan si predominará la meteorización química o la mecánica y también influyen en gran medida en la velocidad y profundidad de la meteorización. Por ejemplo, un clima cálido y húmedo puede producir una potente capa de suelo meteorizado químicamente en el mismo tiempo que un clima frío y seco produce un fino manto de derrubios físicamente meteorizados. Además, la cantidad de precipitaciones influye sobre el grado con el que los diversos materiales son retirados del suelo por las aguas de infiltración (proceso denominado lixiviación), afectando con ello a su fertilidad. Por último, las condiciones climáticas constituyen un control importante sobre el tipo de vida animal y vegetal presente.
- *BIOTA*. Las plantas y los animales desempeñan un papel vital en la formación del suelo. Los tipos y la abundancia de organismos presentes tienen una fuerte influencia sobre las propiedades físicas y químicas de un suelo. Las plantas y los animales proporcionan materia orgánica al suelo. Ciertos suelos cenagosos están compuestos casi por completo de materia orgánica. Mientras que los suelos de desierto pueden contener cantidades de tan sólo uno por ciento. Aunque la cantidad de la materia orgánica varía sustancialmente de unos suelos a otros, es raro el suelo que carece completamente de ella. La fuente principal de materia orgánica del suelo es la vegetal,

aunque también contribuyen los animales y un número infinito de microorganismos. Cuando se descompone la materia orgánica, se suministran nutrientes importantes a las plantas, así como a los animales y microorganismos que viven en el suelo.

- **RELIEVE.** La disposición de un terreno puede variar en gran medida en distancias cortas. Esas variaciones de la topografía, a su vez, pueden inducir el desarrollo de una variedad localizada de tipos de suelo. Muchas de las diferencias existen porque la pendiente tiene un efecto significativo sobre la magnitud de la erosión y el contenido acuoso del suelo

2.2.2 Fases del suelo

El suelo cuenta con tres fases: sólida, líquida y gaseosa (Figura 2.3) [13]

- **Fase sólida:** Formada por materia mineral y orgánica; la mineral está compuesta por partículas de varios tamaños, como son la arena, el limo y la arcilla, que ocupan 45% del total, en volumen; la materia ocupa 5% del total del volumen, e incluye residuos vegetales en descomposición y organismos en vida activa.
- **Fase líquida:** Está constituida por el agua con sustancias en solución y ocupa una parte o todos los espacios porosos entre las partículas sólidas. Su contenido puede ser variable de acuerdo con las condiciones del suelo.
- **Fase gaseosa:** Ocupa aquellos espacios que se encuentran vacíos, es decir, los poros que no son ocupados por el agua.

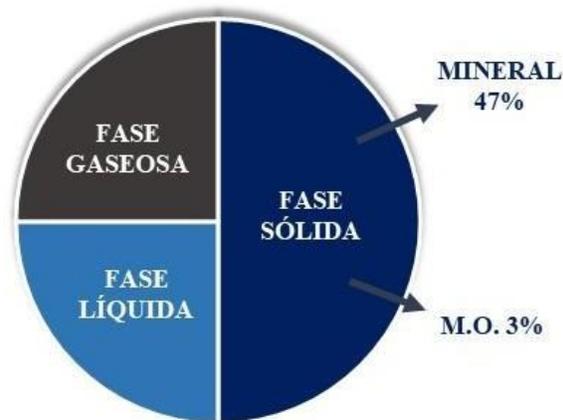


Figura 2.3. Fases del suelo.

2.3 Propiedades físicas del suelo

Son aquellas que pueden observarse y/o medirse sin alterar químicamente la composición del suelo y están relacionadas con el movimiento del aire, calor, agua, raíces y nutrientes; entre ellas se encuentran la profundidad, textura, estructura, densidad aparente, densidad real, porosidad, color y temperatura.

2.3.1 Profundidad

Es una propiedad de la cual se puede inferir el volumen de suelo que las raíces de las plantas tienen para anclarse y para obtener agua y nutrientes y está limitada por la presencia de roca continua dura (Figura 2.4) [14].

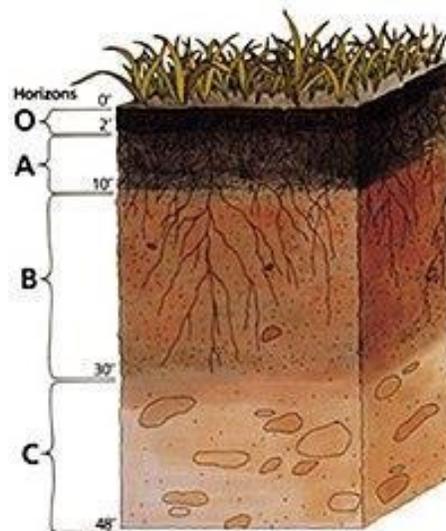


Figura 2.4. Profundidad del suelo.

2.3.2. Textura

La textura (Figura 2.5) se refiere a la distribución proporcional de las partículas individuales del suelo (arenas, limos y arcillas) para su mejor estudio y comprende las arenas (0.05–2 mm), limos (0.002-0.05 mm) y arcillas (< 0.002 mm). Un suelo con mayor cantidad de arenas es un suelo de textura o suelo gruesos, mientras que uno con mayor cantidad de arcillas es un suelo de textura fina o un suelo fino. El suelo ideal es aquel que tiene una textura franca; esto es un contenido alrededor de 40% de arenas, 40% de limos y 20% de arcillas [14].



Figura 2.5. Texturas del suelo.

2.3.3 Estructura

La estructura del suelo hace referencia a la agregación de partículas individuales para generar unidades de mayor tamaño, conocidas como agregados o terrones y que son el resultado de procesos pedogenéticos. Esto puede ser útil para la descripción de horizontes del suelo, y debido a esto es que puede ser descrito de tres distintas formas: Tipo, Grado y Clase de estructura [15].

2.3.3.1 Tipos de estructura

El tipo de estructura (Figura 2.6) se refiere a la forma de las unidades estructurales en el suelo y pueden ser:

- *Estructura granular*, presenta unidades pequeñas poliédricas regulares o esferoides dispuestos alrededor de un punto con sus tres dimensiones de tamaños similares. Sus superficies son planas o curvas y tienen poco o ningún acomodo a la forma de los agregados vecinos. Suele aparecer cuando los agregados son poco porosos por el predominio de la arcilla sobre la materia orgánica en el proceso de floculación. Es propia de horizontes A de suelos pobres en materia orgánica.
- *Estructura poliédrica o angular*, sus unidades estructurales son poliedros con las caras intersectadas unas con otras, formando ángulos agudos. Su forma recuerda a la de un poliedro equidimensional con vértices afilados y punzantes. Los agregados encajan perfectamente unos en otros, y dejan un sistema de grietas inclinadas que es típica de horizontes B con contenidos arcillosos medios o con arcillas poco expansibles.

- *Estructura subpoliédrica o subangular*, presenta poliedros de caras planas y redondeadas, con la carencia de ángulos agudos. Es propia de horizontes A muy pobres en materia orgánica y de la parte superior de los horizontes B.
- *Estructura grumosa o migajosa*, se produce debido a la floculación de los coloides minerales y orgánicos. Sus agregados son pequeños, muy porosos y redondeados, por lo que la penetración de las raíces se ve muy favorecida. También favorece la germinación de las semillas, pues opone poca resistencia a la germinación. Es propia de los Horizontes A, ricos en materia orgánica.
- *Estructura prismática*, en esta estructura la dimensión vertical predomina sobre las horizontales, adopta forma de prisma con las superficies llanas. Así pues, se encuentran unidades verticalmente alargadas. Es propia de los horizontes B muy arcillosos que los hace compactos y se resquebrajan en grandes bloques.
- *Estructura columnar*, presenta también la característica de producir unidades elongadas verticales con el extremo final redondeado, dando lugar a una estructura en forma de cúpula. Se produce siempre que hay una dispersión fuerte de la arcilla provocada por una alta concentración de sodio. Las arcillas sódicas al secarse forman una masa muy compacta que se resquebraja en grandes prismas muy duros e impenetrables por el agua. El agua cargada de coloides fluye fundamentalmente por las grietas que quedan entre los agregados y esto hace que las partículas en suspensión erosionen la parte alta de los agregados y le den el aspecto de cúpula. Ésta suele tener una coloración negruzca debido a la materia orgánica que fluye por las grietas, aunque se ve claramente una coronilla de color blanquecino y que corresponde a las sales cristalizadas, típico de los horizontes B de suelos salinos sódicos.
- *Estructura esquistosa o laminar*, presenta un desarrollo mucho mayor horizontalmente frente al desarrollo vertical de las unidades estructurales. Es propia de horizontes C procedentes de materiales originales esquistosos que le ceden al suelo su estructura.

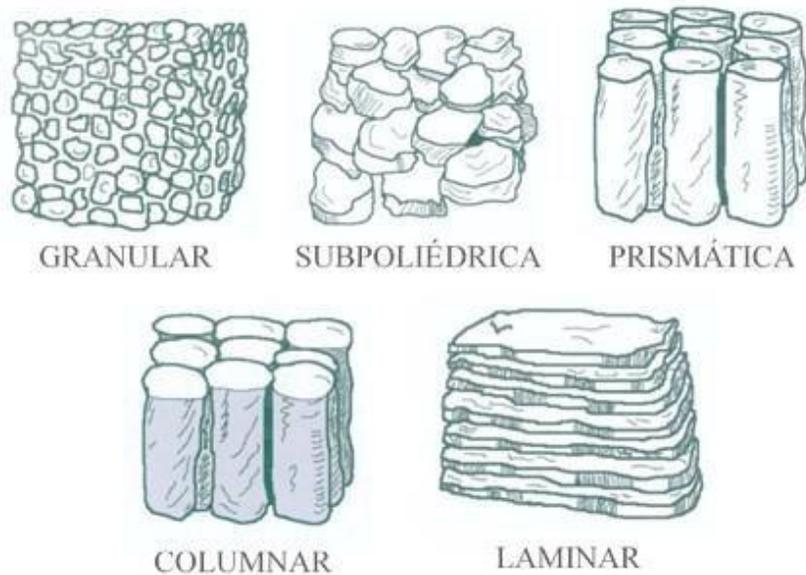


Figura 2.6. Estructura del suelo

2.3.3.2 Grado de la estructura

El grado de estructura, se define como la intensidad de agregación de las partículas y expresa la diferencia entre la cohesión dentro de los agregados y la adhesividad entre estos. Se ve modificado por las variaciones de humedad, por lo que su estimación deberá de determinarse cuando el contenido en humedad del suelo sea el “normal”. La clasificación del grado de estructura de un suelo es la siguiente:

- *Sin estructura:* Grado de estructura caracterizado porque no existen agregados visibles, o bien no hay un ordenamiento natural de las líneas. Si es coherente se le llama aglomerado y si no lo es, se considera grano suelto.
- *Débil:* Grado de estructura caracterizado por escasos agregados formados que apenas son visibles. Si resulta necesario para fines de comparación, este grado se puede subdividir en muy débil y moderadamente débil.
- *Moderado:* Grado de estructura caracterizado por agregados bien formados y diferenciados de duración moderada.
- *Fuerte:* Grado de estructura caracterizado por agregados duraderos evidentes en suelos no alterados. Estos se adhieren débilmente entre sí, tolerando desplazamientos y separándose cuando el suelo se altera. Si resulta necesario para fines de comparación, este grado se puede subdividir en fuerte y muy fuerte.

2.3.3.3 Clase de estructura

La clase de la estructura describe el tamaño medio de los agregados individuales y se divide en los siguientes términos:

- Muy fino o muy delgado
- Fino o delgado
- Medio
- Grueso o espeso
- Muy grueso o muy espeso

2.3.4 Densidad

La densidad del suelo se refiere al peso por volumen de suelo y está relacionada con la porosidad. Existen dos tipos de densidad denominadas aparente y real, ambas se expresan en g cm^{-3} [13].

- *Densidad Aparente*, es la relación existente entre la masa y el volumen de suelo, en este volumen está considerado todo el espacio poroso existente. Es una característica que nos da a conocer las condiciones en las cuales se encuentra el suelo con respecto a la compactación, la porosidad, la disponibilidad de agua y de oxígeno [13].
- *Densidad real*, es la masa de los sólidos por unidad de volumen; es decir, sin tomar en cuenta el volumen que ocupan los poros. La densidad real de un suelo es un indicador de la composición mineralógica del suelo, así como del contenido de material orgánico. A mayor contenido de materia orgánica en el suelo, menor densidad real. Cuando el suelo no posee cantidades significativas de material orgánico, normalmente los valores de densidad real son similares al del mineral más abundante en el suelo como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Valores de densidad real relacionada con el mineral más abundante en el suelo.

Densidad Real (g cm ⁻³)	Mineral
4.9 – 5.2	Magnetita
3.4 – 4.0	(FeO(OH) _n H ₂ O)
4.9 – 5.3	Hematita
2.4 – 4.3	Hidróxidos de Fe y Al
2.0 – 2.7	Silicatos Arcillosos
3.73	Hidróxido Férrico
2.65	Cuarzo
2.50	Caolinita
2.50	Montmorillonita
1.37	Humus
2.71	Calcita

2.3.5. Porosidad

El espacio poroso de un suelo (Figura 2.7) es la parte del mismo que en su estado natural está ocupado por aire y/o agua. El volumen de este espacio poroso depende mucho de la disposición de las partículas sólidas. La importancia agrícola de la porosidad del suelo es muy grande y sus características dependen de la textura, estructura, contenido de materia orgánica, tipo e intensidad de cultivos, labranza y otras propiedades del suelo y su manejo. La porosidad del suelo es medida en el porcentaje de huecos presentes (Tabla 2.2) [16].

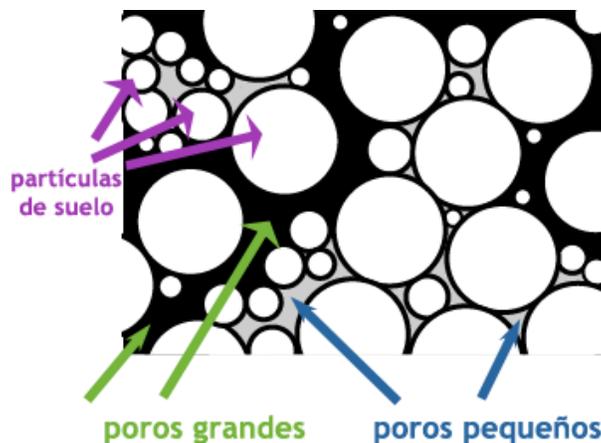


Figura 2.7. Porosidad del suelo.

Tabla 2.2. Porosidad del suelo

Porosidad Total (%)	Significado
<30	Muy baja
30 – 40	Baja
40 – 50	Media
50 – 60	Alta
>60	Muy alta

2.3.6 Color

El color del suelo es una propiedad física relacionada con la longitud de onda del espectro visible que el suelo refleja al recibir los rayos de luz. El tono y la intensidad de los colores del suelo superficial y de sus horizontes permiten hacer inferencias sobre sus características y procesos pedogenéticos. El color del suelo está determinado por la cantidad y estado de los minerales de hierro y/o manganeso, así como de la materia orgánica, además de la existencia de procesos de oxidación o reducción. El color del suelo afecta, indirectamente, la temperatura y la humedad, a través de su efecto sobre la energía radiante. El color del suelo puede ser determinado por comparación con las tablas o cartas estándar de color como las de Munsell (Figura 2.8) Estas cartas de color incluyen tres características y un nombre para cada color [16].



Figura 2.8. Color del suelo.

2.3.7 Temperatura

La temperatura del suelo influye en el desarrollo de las plantas, así como en las actividades químicas y biológicas que ocurren en el mismo, además, regula en cierto grado el movimiento del aire en el suelo. Depende fundamentalmente del calor que absorbe con relación a las pérdidas a través de la radiación y la evapotranspiración de la humedad del suelo. La cantidad de calor que entra en el suelo depende del clima, el color del suelo, la altitud, el aspecto de la tierra y la cantidad de vegetación presente. La cobertura del suelo (viva, muerta o artificial) y el contenido de agua ayudan a regular la temperatura del suelo [13].

2.4. Propiedades químicas del suelo

Son aquellas que pueden observarse y/o medirse a partir de cambios químicos que ocurren en el suelo. Estas propiedades describen el comportamiento de los elementos, sustancias y componentes que integran el suelo; entre ellas están el pH, Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), conductividad eléctrica (CE), el contenido de materia orgánica (MO) y de elementos (nutritivos o tóxicos).

2.4.1 pH

El pH determina el grado de absorción de iones H^+ por las partículas del suelo e indica si el suelo es alcalino o ácido. Esta propiedad química es el indicador principal en la disponibilidad, movilidad, solubilidad y absorción de nutrientes para las plantas.

El valor del pH en el suelo (Figura 2.9) oscila entre 3.5 (muy ácido) a 9.5 (muy alcalino). La actividad de los organismos del suelo es inhibida en suelos muy ácidos; para los cultivos agrícolas, el valor del pH ideal se encuentra en 6.5.

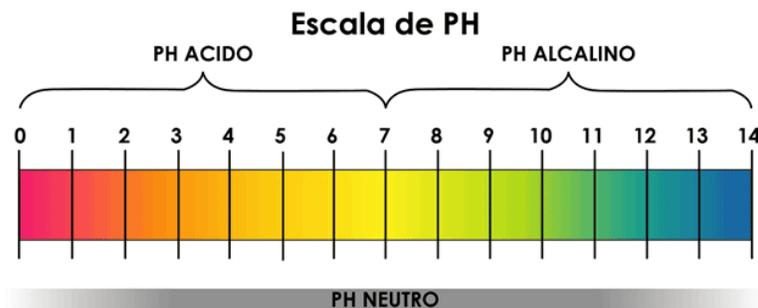


Figura. 2.9. pH del suelo.

2.4.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Dentro de todos los procesos que se dan en el suelo el más importante es el intercambio iónico. Junto con la fotosíntesis. Son los dos procesos de mayor importancia para las plantas. El cambio iónico es debido casi en su totalidad a la fracción arcilla y a la materia orgánica. La capacidad de intercambio cationico se define como el número de cargas negativas del suelo y se expresa en meq/ 100g de suelo [17].

La capacidad de intercambio cationico (CIC) de una muestra de suelo o de alguno de sus componentes, expresa: el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo unas condiciones dadas de temperatura, presión, composición de la fase liquida y una relación de masa-solución dada (Figura 2.10) [18].

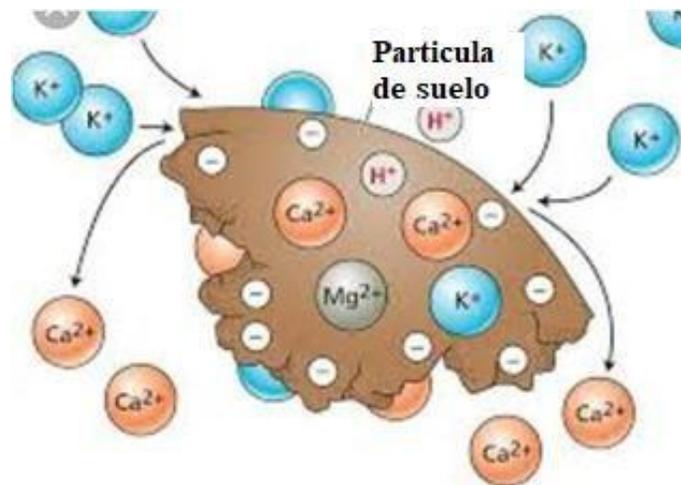


Figura 2.10. Capacidad de intercambio cationico del suelo

2.4.3 Conductividad Eléctrica (CE)

La CE, es la capacidad de la solución acuosa del suelo para transportar corriente eléctrica y es directamente proporcional al contenido de sales disueltas o ionizadas contenidas en la solución. Generalmente la CE se expresa en unidades de miliSiemens por metro ($mS\ m^{-1}$) (Figura 2.11).

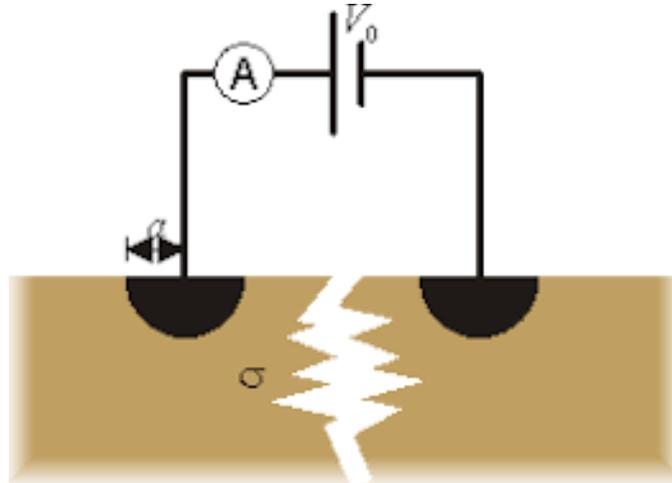


Figura 2.11. Conductividad eléctrica del suelo.

En algunas ocasiones, se reporta en unidades de deciSiemens por metro (dS m^{-1}), que equivalen al valor de mS m^{-1} dividido por 100. Esta propiedad, puede servir como un indicador de la salinidad del suelo (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Medición de la conductividad eléctrica y clase de salinidad para suspensión de suelo

Conductividad Eléctrica (dSm^{-1} a 25°C)	Clase de salinidad
0 – 0.98	No salino
0.98 – 1.71	Muy ligeramente salino
1.71 – 3.16	Ligeramente salino
3.16 – 6.07	Moderadamente salino
>6.07	Fuertemente salino

2.4.4 Materia orgánica (MO)

La materia orgánica del suelo (Figura 2.12) constituye la fracción orgánica que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo, así como sustancias producidas por los organismos del suelo. La parte más estable de esta materia orgánica se llama humus, que se obtiene de la descomposición de la mayor parte de las sustancias vegetales o animales añadidas al suelo. La fracción orgánica del suelo regula los procesos químicos que allí ocurren, influye sobre

las características físicas y es el centro de casi todas las actividades biológicas en el mismo, incluyendo la microflora y la fauna [18].



Figura 2.12. Materia orgánica en el suelo.

2.5. Contaminación del suelo.

El suelo es un componente esencial del medio ambiente que tarda varios años en formarse y desempeña funciones imprescindibles para el mantenimiento de la vida en la Tierra. El hombre lo usa para fines muy diversos, como lo son la obtención de alimentos, extracción de materiales, eliminación de residuos o soportes de construcciones afectando así la calidad de este.

2.5.1 Causas de la contaminación

Las sustancias contaminantes presentan características muy variadas. Entre ellas se encuentran los metales pesados, los productos fitosanitarios como lo son los plaguicidas y fertilizantes, los derivados del petróleo y otros residuos tóxicos (radioactivos).

Proceden generalmente de la actividad antrópica y como resultado se altera su funcionamiento edáfico. Uno de los efectos más graves se ocasiona cuando dicha afección alcanza profundidad suficiente en el perfil y se produce la invasión de la zona saturada del suelo por consiguiente contaminación de las aguas subterráneas.

La contaminación puede incidir sobre los seres vivos, de manera directa o indirecta, manifestándose a través de varias vías. La mayoría de las veces se detecta un problema de contaminación del suelo a partir de la existencia en las proximidades de pozos de aguas subterráneas contaminadas, pudiendo ser muy grave, especialmente en aquellas zonas en las que el abastecimiento de agua potable se realiza a través de dichos pozos. El impacto ambiental de la contaminación por metales pesados depende de su toxicidad y de su carácter acumulativo.

Una de las principales causas de la contaminación es la gestión inadecuada de los residuos, tanto urbanos como industriales tales como vertederos insuficientemente aislados e impermeabilizados, pérdidas o filtraciones de depósitos de almacenamiento de productos químicos industriales o aguas ácidas procedentes de la explotación minera [19].

2.6. Remediación de los suelos.

El tratamiento y recuperación de suelos contaminados se puede definir como el conjunto de operaciones realizadas con el objetivo de controlar, disminuir o eliminar los contaminantes presentes [20].

2.6.1. Remediación *Ex situ*

La aplicación de este tipo de tecnologías requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio (*on site*) o fuera de él (*off site*), ejemplos clásicos de este tipo de remediación son la extracción selectiva y la biorremediación (Figura 2.13).

La extracción selectiva de suelos consiste en extraer directamente el material afectado del terreno. Los suelos son segregados en función de los contaminantes o concentraciones que presenten. Para ello, es necesario un correcto diseño de ejecución de la excavación, así como un adecuado control analítico de los suelos extraídos y de los suelos remanentes.

Por otro lado, la biorremediación, utiliza la capacidad de los microorganismos, como bacterias, hongos o algas, para degradar los contaminantes. Consiste en extraer el material y trasladarlo a otro lugar para realizar la descontaminación. Para ello existen distintos métodos, entre los que se encuentran “landfarming”, biopilas dinámicas, biopilas estáticas, etc. Es

importante el diseño previo del sistema elegido, así como evaluar la existencia o no de microorganismos degradadores en el subsuelo [21].

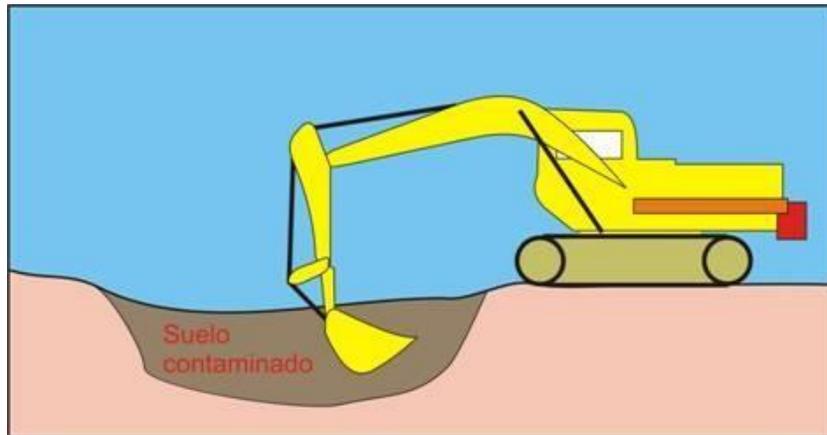


Figura 2.13. Remediación Ex situ del suelo.

2.6.2. Remediación *In situ*

Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación. Ejemplos de este tipo de proceso son la extracción con vapores, la aplicación de tensoactivos para favorecer la movilidad y/o el lavado del contaminante, oxidación química y la biorremediación (Figura 2.14).

En cuanto a la extracción de vapores del subsuelo, como su nombre indica, consiste en la extracción de contaminantes del suelo en forma de vapor. Por tanto, esta técnica sirve para retirar contaminantes que tienden a volatilizarse o evaporarse fácilmente. Se utiliza vacío para remover los compuestos orgánicos volátiles del subsuelo desde la zona no saturada, que está arriba de la capa freática. Si el emplazamiento tiene un nivel acuífero asociado, a menudo se combina con una metodología de remediación de las aguas subterráneas afectadas.

El uso y aplicación de tensoactivos, consiste en utilizar una disolución de lavado a base de agua y aditivos químicos, los llamados tensoactivos o tensoactivos. Esta disolución genera un proceso mecánico de separación de las sustancias contaminantes.

A esta manera de agruparse se le denomina micelas. Posteriormente, estas micelas con contaminante deberán ser extraídas de la zona saturada, mediante bombeo y tratamiento en superficie. Estos compuestos permiten reducir la tensión superficial del agua y lavar los suelos afectados. Actúan sobre zonas saturadas y no saturadas.

La oxidación química *in situ* utiliza sustancias químicas denominadas oxidantes para convertir los contaminantes nocivos en otros subproductos menos tóxicos. Los contaminantes orgánicos son, generalmente, contaminantes oxidables, por lo que la utilización de compuestos químicos con un elevado potencial de oxidación permite la reacción química necesaria para degradar los contaminantes a compuestos inocuos.

Es una técnica que se lleva a cabo en el lugar, *in situ*, y que no requiere excavar el suelo ni extraer agua subterránea. Los oxidantes pueden ser aplicados mediante diversos métodos (por ejemplo, presión directa, piezómetros, zanjas, etc.). Para ello es necesario realizar un correcto balance de masas y diseñar, adecuadamente, el tipo de inyección en función de las características hidrogeológicas del subsuelo.

Por último, la biorremediación *in situ* de éste consiste en utilizar microorganismos (bacterias) para reparar el subsuelo. Esta técnica es especialmente efectiva en el tratamiento de contaminantes orgánicos, incluido el petróleo. Las bacterias serán las encargadas de eliminar las sustancias químicas dañinas, pero es necesario que el suelo y las aguas tratadas tengan la temperatura, los nutrientes y la cantidad de oxígeno apropiados. Estas condiciones permitirán que los microorganismos crezcan, se multipliquen y asimilen más contaminantes. Por ello, es importante un diseño adecuado del sistema, previo a su implementación *in situ* [21].



Figura 2.14. Remedación *in situ* del suelo.

2.7. Fenómenos de migración en el suelo

Los fenómenos electrocinéticos y las técnicas asociadas a ellos demuestran su importancia. Son manifestaciones de las propiedades eléctricas de la interfaz. Además, son una fuente de información importante de las propiedades eléctricas, para poder ser determinadas experimentalmente.

La electroremediación es una tecnología para restaurar suelos contaminados que se basa en la generación de un campo eléctrico a partir de imponer corriente directa. Para la aplicación de una diferencia de potencial, o una corriente directa, se requiere el empleo de electrodos (ánodo y cátodo), los cuales son colocados en pozos excavados en el suelo, usualmente estos se humectan con un electrolito para mejorar las condiciones de conducción del campo eléctrico.

La acción del electrolito permite transportar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. Al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento.

Los mecanismos principales por los cuales el campo eléctrico conduce los contaminantes hacia los electrodos son: electro migración, electroósmosis y electroforesis. Siendo los dos primeros los que ejercen la mayor influencia en el transporte del contaminante.

A continuación, se describe cada uno.

- a) *Electromigración*. Es un fenómeno en el cual los iones en solución y los coloides que tienen carga eléctrica se mueven a través del campo eléctrico con una velocidad que es proporcional al producto de la fuerza del campo eléctrico y la movilidad del ión o partícula. Típicamente, los valores de movilidad en suelos se encuentran alrededor de $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (excepto para H^+ u OH^- , que tienen movilidad con un orden de magnitud de 10^{-7}). Si el contaminante es un compuesto inorgánico y la fuerza iónica es grande, entonces el potencial z es pequeño y por lo tanto los fenómenos de transporte son conducidos principalmente por electromigración [22, 23].
- b) *Electroósmosis*. Es un fenómeno de transporte en el cual el líquido saturante junto con las sustancias que se suspenden en él (coloides con y sin carga eléctrica), fluyen hacia uno de los electrodos (normalmente hacia el cátodo) [24]. La tasa de este flujo es proporcional al producto de la fuerza del campo eléctrico aplicado y al potencial Z

de la interfaz sólido-líquido (Figura 2.15). El valor del potencial Z es función de las propiedades del suelo, así como de la fuerza iónica y el pH del electrolito[22].

- c) *Electroforesis*. Este mecanismo se observa cuando hay partículas o coloides con carga eléctrica, de forma que los contaminantes ligados a este material particulado pueden ser transportados por el campo eléctrico [22]. En principio se espera que la aplicación de la electroremediación en un sitio contaminado con metales sea sencilla, debido al rápido transporte por electromigración y, a que no es afectada por las variaciones de potencial Z . En suelos contaminados con metales, la electromigración tiene un mayor impacto que la electroósmosis, para que un metal sea transportado por el fenómeno de electromigración debe de estar en solución y tener una carga eléctrica, la cual no debe de cambiar mientras migra hacia uno de los electrodos.

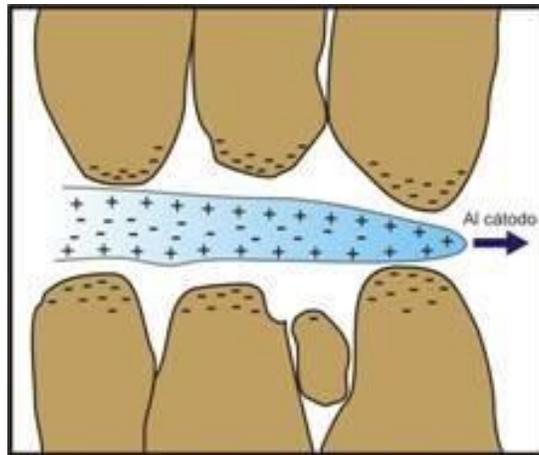


Figura 2.15. Electroósmosis del suelo.

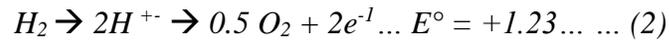
2.7.1. Parámetros de migración

De los párrafos anteriores se podría asumir que los fenómenos de migración son técnicas que aparentan ser sencillas. Sin embargo, existen varios factores fisicoquímicos que influyen en el transporte de los contaminantes, y por ende en una efectiva migración del suelo contaminado, los de mayor importancia se explican a continuación.

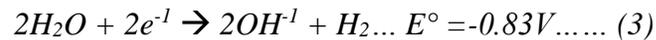
2.7.1.1 pH

Los cambios de pH promueven reacciones de los metales con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural, este factor regula la movilidad de los contaminantes

en el proceso de electro remediación [22, 23, 24]. La hidrólisis del agua produce una disociación que genera iones hidrógeno (H^+) en el ánodo e iones hidroxilo (OH^-) en el cátodo, liberando oxígeno e hidrógeno respectivamente como se muestra en las reacciones (2) y (3) de disociación:



Reacción de hidrólisis que genera iones de hidrógeno en el ánodo.



Reacción de hidrólisis que genera iones hidroxilo en el cátodo.

Donde E° es el potencial estándar de la reacción. La disociación genera un pH ácido cerca del ánodo y alcalino cerca del cátodo. Debido a la mayor movilidad del ión H^+ sobre el ión OH^- , el frente ácido viaja con mayor velocidad y por lo tanto el flujo electro osmótico se dirige preferencialmente hacia el cátodo. En el caso de existir metales adsorbidos, estos son solubilizados por el frente ácido y transportados hacia el cátodo [25].

Cuando no se aplica lavado en los pozos, el frente alcalino penetrará a una velocidad menor a la del frente ácido y cuando ambos frentes se encuentran se genera una zona en donde el pH cambia bruscamente (zona de transición), dando como resultado una frontera con un marcado cambio de pH (de 2 a 13 en menos de 0.5 cm), en esta zona los contaminantes se acumulan debido a que frecuentemente precipitan como hidróxidos metálicos [24, 26, 27, 28].

Después de un tiempo, se observa que el suelo se acidifica, excepto en la región cercana al cátodo. Existiendo algunas excepciones cuando:

- El suelo es muy alcalino
- Cuando existen sustancias amortiguadoras como fosfatos y carbonatos [29].
- Cuando los electrodos están hechos de materiales reactivos (electrodos de hierro) [30].

Una remoción exitosa dependerá de mantener el contaminante inorgánico en solución evitando los cambios súbitos de pH; en el caso de algunos contaminantes orgánicos (como

ácidos y fenoles, entre otros) las condiciones óptimas de remoción serán aquellas en las que el pH logra desplazar el equilibrio de disociación de la sustancia hacia la forma disociada [31].

2.7.1.2. Contenido de agua

El movimiento del electrolito por electroósmosis es función del contenido de agua; por lo tanto, el grado de saturación del suelo es un factor indispensable para llevar a cabo el proceso electrocinético. Una distribución irregular de humedad en el suelo contaminado puede observarse durante la electroremediación, ya que el electrolito se mueve hacia uno de los electrodos, incrementando la humedad en éste y disminuyéndola en el electrodo contrario. Esta disminución está asociada con el desarrollo de poros de presión negativos, variaciones en el pH y por lo tanto en la fuerza del campo eléctrico, lo cual resulta en tasas de flujo electroosmótico irregulares [32, 33]. Por tanto, es necesario mantener una humedad adecuada agregando electrolito a la misma tasa electroosmótica a la que es drenado del sistema. Por otro lado, un contenido bajo de agua puede generar la sequedad del suelo, debido a efectos de calentamiento o al desarrollo de algunas reacciones químicas exotérmicas [31].

2.7.1.3 Potencial Z

Es la medida que determina la carga de un coloide (volts), en función de la superficie cargada y la naturaleza y composición del medio en el que está suspendido; las sales iónicas que pueden solubilizarse totalmente en medios acuosos no pueden ser clasificadas como coloides ya que se encuentran en la fase continua y por lo tanto su potencial Z es muy pequeño (Figura 2.16). En la mayoría de los suelos el potencial Z es negativo debido a que la superficie del suelo generalmente tiene carga negativa. Con el incremento de la acidez éste disminuye su negatividad y, en algunos casos, puede alcanzar valores positivos [33].

Estos cambios afectan la velocidad del flujo electroosmótico, ya que se ha observado que la tasa de flujo decrece cuando el pH del electrolito se acerca a la neutralidad o se incrementa la alcalinidad [32, 34].

Existen referencias bibliográficas donde se ha estudiado este parámetro, describiendo el efecto del pH sobre el potencial Z utilizando Caolinita contaminada artificialmente; Sin embargo, no todas las arcillas se comportan igual, por ejemplo, los suelos líticos y bentónicos

no muestran efectos derivados de los cambios en las concentraciones iónicas del fluido saturante [35].

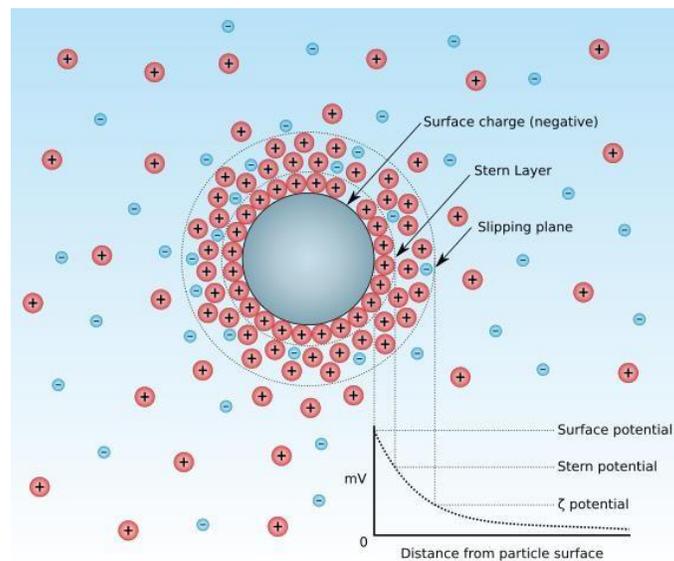


Figura 2.16. Migración de especies cargadas en la doble capa (Potencial Z).

2.7.1.4 Conductividad

La conductividad eléctrica es diferente para cada tipo de suelo, está definida como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica. Para conocer la conductividad eléctrica de un suelo, es necesario ponerlo en suspensión acuosa y medirla con un conductímetro. La medida obtenida (siemens) es el inverso de la resistencia a la conducción por centímetro de material, la cual tiene una relación empírica con la concentración de iones capaces de conducir la electricidad en solución acuosa ($1\mu\text{S}/\text{cm} \approx 0.52$ a 0.64 ppm de sales, ASTM 1994). En electroremediación, los cambios de pH del suelo modifican la conductividad global del medio por lo que se forman perfiles de voltaje. En algunos experimentos con suelos industriales contaminados, la conductividad del suelo se incrementa con el tiempo, debido a la penetración de los frentes ácido y alcalino, así como por la solubilización de las especies iónicas ya sea como resultado de los cambios de pH [39] o por un aumento de temperatura [36, 37].

2.8. Tensoactivos.

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas que reducen la tensión en la interfaz (Figura 2.17) [38]. Debido a esta propiedad, las moléculas de los tensoactivos se ubican en la interfaz de fluidos como son los sistemas aceite-agua y aire-agua [39].

Además, la presencia de tensoactivos en un medio acuoso incrementa la solubilidad en agua y disponibilidad de compuestos orgánicos, siendo ésta una de sus principales propiedades para su aplicación en el área de la biotecnología ambiental para la remoción y biodegradación de contaminantes por mencionar un ejemplo [40].

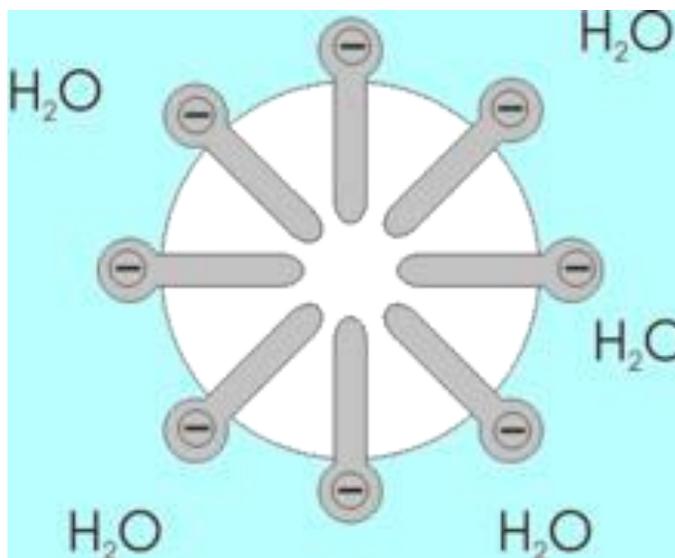


Figura 2.17. Representación de un tensoactivo.

La industria de extracción y transformación del petróleo emplea tensoactivos en la limpieza de los tanques de almacenamiento para incrementar la solubilidad de hidrocarburos no miscibles en fases acuosas, tales como pentano, hexano, ciclo hexano, octano, do decano, hexadecano, tolueno y naftaleno [41]. Los tensoactivos son producidos vía química o biológica. Los de síntesis química están siendo remplazados por los de origen biológico (biotensoactivos) debido a que estos últimos poseen baja toxicidad, como se muestra en la tabla 2.4, son biodegradables y tienen una mejor compatibilidad con el ambiente [39, 42, 43].

Tabla 2.4. Ecotoxicidad de diferentes tensoactivos.

Tensoactivo	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)
Rhodococcus ruber AC 235	
Glicolipido complejo	650
Trehalosa dicorinomicolato de R. erythropolis	49
Ramnolipidos de Pseudomonas aeruginosa	50
Sucrosa estearato (DK50)	78
Nonil Fenol (óxido de etileno) ⁹ – acetato (EQ 9)	67
Finasol OSR-5	7
Corexit 9597	5
Inipol EAP 22	0.004

2.8.1. Propiedades y clasificación de tensoactivos

La actividad de los tensoactivos comúnmente se relaciona con cambios de la tensión superficial de los líquidos. Los gradientes de tensión superficial, debido a la presencia de moléculas de un tensoactivo en las interfaces aire-agua o aceite-agua, son determinados mediante tensiómetros [44]. La concentración de tensoactivos en la que se alcanza la mínima tensión superficial es denominada concentración micelar crítica (CMC); es también la concentración de tensoactivos por debajo de la cual las micelas se forman espontáneamente. La CMC es un parámetro característico para cada tensoactivo. Para valores inferiores a esta concentración, todo el tensoactivo presente en solución se encuentra en forma de monómeros ubicados en la interface agua-aire, mientras que, a valores más altos, algunas moléculas de tensoactivo se encuentran en forma micelar. Además de la CMC, tres propiedades más caracterizan a los tensoactivos: el número de agregación (n_a), el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y el punto de nube (PN).

Por otra parte, el HLB es un valor que representa la capacidad de un tensoactivo para formar emulsiones estables en sistemas agua-aceite o aceite-agua, al compararse con valores estándar establecidos de HLB para los tensoactivos ácidos oleico (HLB = 1) y oleato de sodio (HLB = 20). De esta manera, valores de HLB cercanos a 1 indican que el tensoactivo forma

emulsiones estables en sistemas agua-aceite, mientras que valores de HLB cercanos a 20 señalan su capacidad para formar emulsiones estables en sistemas aceite-agua. En la tabla 2.5 se da una clasificación general en la aplicación de los tensoactivos de acuerdo con los intervalos del HLB. Por ejemplo, el oleil-soforolípido, que posee un valor de HLB entre 7 y 8, ha mostrado ser un excelente humectante de piel [45].

Tabla 2.5. Aplicaciones generales de los tensoactivos con base en su HLB.

HLB	Aplicación
4 – 6	Emulsificantes para sistemas agua – aceite
7 – 9	Agentes humectantes
8 – 18	Emulsificantes para sistemas aceite –a gua
13 – 15	Detergentes
10 – 18	Solubilizadores

La temperatura también es un factor clave que incide directamente en la solubilidad de los tensoactivos en soluciones acuosas, y cuyo efecto ha sido observado principalmente en soluciones micelares de tensoactivos no iónicos [46]. Este efecto se ha denominado punto de nube (PN) y se define como la temperatura a la cual el tensoactivo (generalmente no iónico) pierde su solubilidad en una solución acuosa, la cual a nivel macroscópico presenta una apariencia turbia, es decir, en forma de nube [47].

Al incrementarse la temperatura, la solubilidad de los tensoactivos decrece gradualmente y las moléculas no solubles rompen el equilibrio existente entre las del tensoactivo y las del agua, formando súper agregados de tensoactivo, lo cual provoca un cambio de fase y genera la turbidez [46, 48, 49].

La determinación del PN se realiza utilizando una solución acuosa de tensoactivo a 1 % y es evaluada en un intervalo de 0 a 100 °C, midiendo la intensidad de luz transmitida a través de dicha solución [50]. Dependiendo de la estructura química del anión o catión de la sal, éstas modifican el potencial químico de la solución, provocando cambios en el PN [51].

Una aplicación práctica de los tensoactivos con relación a su PN ha sido para sistemas en los que es necesario una cierta generación de espuma. Así, el tensoactivo no iónico tritón C-32 con PN = 23 °C, es ideal para aplicaciones que involucren la formación de espuma a bajas

temperaturas, mientras que a temperaturas mayores se recomienda el tritón-X100 cuyo PN = 66 °C. Estos cuatro parámetros –CMC, na, HLB y PN– caracterizan a los tensoactivos que se utilizan en la industria y el ambiente por sus capacidades para solubilizar compuestos poco solubles, formar emulsiones entre fases inmiscibles, humectar superficies hidrófobas y determinar la temperatura a la cual se da un cambio en las propiedades del tensoactivo. De esta manera, las características y capacidades para cada grupo de tensoactivos están directamente relacionadas con su estructura química, la cual le provee ventajas en un nicho industrial o ecológico particular [52].

Los tensoactivos químicos, según su estructura hidrofílica, pueden subclasificarse en iónicos y no iónicos. Los tensoactivos iónicos se caracterizan por presentar en su estructura hidrofílica grupos funcionales con cargas eléctricas negativas (aniónicos) o positivas (catiónicos), mientras que los no iónicos no presentan carga. Dentro de los tensoactivos aniónicos, dos de los más importantes por su aplicación a nivel industrial son el lauril sulfato de sodio y el dodecil bencen sulfonato de sodio; entre los catiónicos, los más importantes son los derivados de las sales de alquil trimetil amonio. Los alquil fenol etoxilatos son los tensoactivos no iónicos más ampliamente usados [53, 54].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DEL PROYECTO

3.1. Introducción

En esta sección se presentan los procedimientos utilizados para la obtención de los resultados. La figura 3.1 muestra un diagrama de bloques con la secuencia de la investigación, sistemas, técnicas y equipos empleados, así como reactivos utilizados en cada caso.

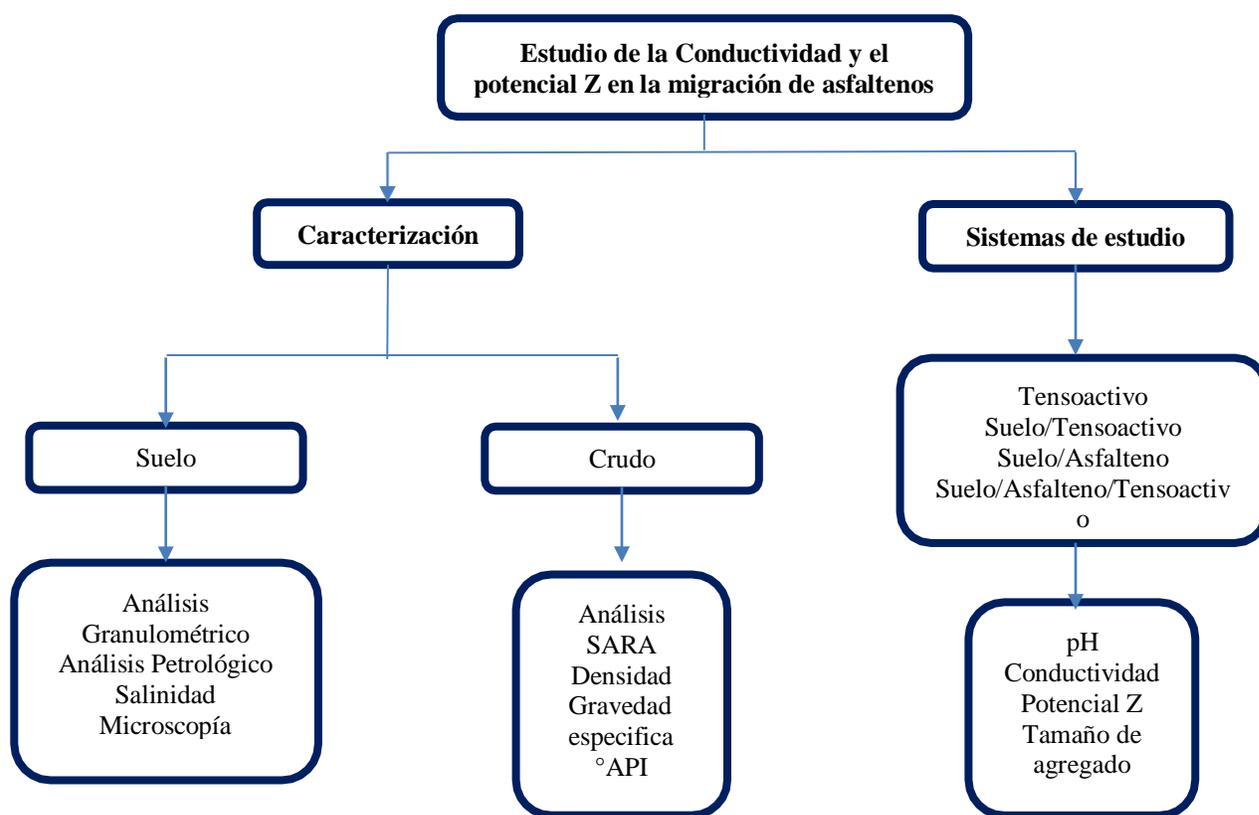


Figura 3.1. Diagrama de estudio

3.2. Sistemas de estudio. Suelo, hidrocarburo y tensioactivos de estudio

3.2.1. Sustrato (suelo)

Para esta actividad se llevó a cabo la recolección de diferentes muestras en función de la profundidad (0, 30 y 60 cm), con la finalidad de obtener información sobre el sustrato, la zona de muestreo pertenece al estado de Veracruz, específicamente a la zona circundante al

campo petrolero Pitetec, este se encuentra dentro del municipio de Chicontepec, localizada en la proporción nornoroeste de la envolvente área del Activo Integral ATG, comprende una extensión aproximada de 230 km²; se encuentra a 76 km NNW de la ciudad de Poza Rica, Veracruz.

3.2.2. Hidrocarburos y asfaltenos

Los hidrocarburos que proveen los asfaltenos que se evalúan en este proyecto, son los llamados Aragón y Aguacate, crudos con características diferentes, pero pertenecientes a la misma zona, norte del estado de Veracruz. Para poder definir el uso de estos crudos fue necesario conocer sus características fisicoquímicas particulares, para posteriormente establecer las interacciones entre los componentes del sistema.

3.2.3. Tensoactivos

Para la generación de los sistemas de estudio, se trabajó con tres diferentes tipos de tensoactivos de características diversas, los cuales se enlistan en la Tabla 3.1 y en el Anexo 1 se muestran las hojas de especificaciones técnicas de cada uno de ellos.

Tabla 3.1 Tensoactivos utilizados para modificar las emulsiones.

Tensoactivo	Nombre químico	Tipo de Tensoactivo	Marca
SDS	Dodecilsulfato de sodio	Aniónico	Sigma-Aldrich
CTAB	Bromuro de cetiltrimetil amonio	Catiónico	Sigma-Aldrich
NNF-10	Nonilfenoletoxilato	No-Iónico	Química de Emulsificantes

3.3. Caracterización del sustrato (suelo)

3.3.1. Análisis de granulometría por tamizado

En este análisis se estudiaron muestras del suelo de la zona de estudio, de acuerdo a la norma ASTM D422-63 (Anexo 2) Se pesaron aproximadamente 500 kg de cada muestra (3 muestras; 0, 30 y 60 cm de profundidad), las cuales fueron secadas y degradadas en un

mortero hasta que las aglomeraciones de suelo quedaran totalmente pulverizadas, se utilizaron siete tamices de la marca FIIC, de tamaños (75, 50, 19, 4.7, 2, 0.15 y 0.007 mm), una vibradora de tamices de la misma marca, una balanza Just Home MKZ-BAS-ACS209. Se tomaron los 500 gr que fueron secados y pulverizados, posteriormente se vertieron en los tamices y se procedió a montar sobre la vibradora de tamices por un tiempo de 10 minutos a una velocidad de 1400 rpm, después de este tiempo se desmontaron los tamices y se recolectaron los sedimentos retenidos de cada tamiz y finalmente pesando esos sedimentos y clasificándolos de acuerdo con el porcentaje retenido en peso. Se realizaron tres repeticiones, por cada muestra.

3.3.2. Análisis Petrológico

Es una técnica de identificación de los constituyentes de un material, (suelo, roca, sedimentos, etc.) de forma visual con ayuda de un microscópico estereoscópico a diferentes aumentos. Se pueden identificar, minerales, materia orgánica, inferir el tipo de textura y su porosidad a partir del tamaño de grano de los sedimentos [53].

Para esta técnica se utilizó un microscopio petrográfico (estereoscopio) marca Carl Zeiss, una caja de Petri y una fracción de muestra de los suelos característicos de la zona de estudio, una muestra somera a 0 cm, intermedia a 30 cm y otra a 60 cm de profundidad, secados y degradados. Se vertió una porción en la caja Petri, se colocó en el microscopio y se procedió a describir las propiedades ópticas de los minerales y cristalografía, así como la identificación de materia orgánica y su tamaño.

3.3.3. Salinidad del suelo

Para la determinación de salinidad del suelo se empleó la técnica analítica de Mohr o determinación de cloruros por el método de Mohr la cual consiste en una precipitación fraccionada que involucra la titulación de cloruros y/o bromuros a temperatura ambiente con una solución valorada de nitrato de plata (AgNO_3), formando un precipitado blanco de cloruro de plata (AgCl), empleando como indicador una disolución de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5% que, en su punto inicial posee una coloración amarilla y formando en el punto final un precipitado color rojo ladrillo de cromato de plata (Ag_2CrO_4), como se observa en la Figura 3.9. El método en general es utilizado para determinación de cloruros no solo en

cantidades relativamente grandes, sino también en cantidades pequeñas, como las contenidas en el agua en el rango de 1.5 a 100 mg L⁻¹ [54].

Para la determinación de cloruros se utilizó la ecuación 4:

$$Cl^{-}(ppm) = \frac{[(mL AgNO_3 0.01N)(Equiv.AgNO_3)(100000)]}{mL \text{ de alicuota}} \quad (4)$$

Donde:

Equivalente de AgNO₃=0.000355, utilizando una alícuota de 5 ml

3.3.4. Color

Para la determinación del color del suelo se emplearon las tablas Munsell. Éste se determinó para cada uno de los sustratos (suelo) en seco, colocándose sobre la tabla Munsell correcta.

3.4. Caracterización del crudo y asfaltenos

3.4.1. Fraccionamiento de crudo por cromatografía líquida en columna abierta y empacada (SARA)

Se caracterizó el crudo Aragón mediante las metodologías establecidas por las normas ASTM D-6560 (Anexo 3) y ASTM D4124-97 (Anexo 4) En este análisis, por cada gramo de crudo se adicionaron 100 mL de tolueno para la separación de los inorgánicos y posteriormente se agregó n-heptano para precipitar los asfaltenos de la muestra: El residuo de esta separación recibe el nombre de maltenos, los cuales contienen las fracciones polares de saturados, aromáticos y resinas, mismos que fueron separados mediante la técnica cromatografía empleando los disolventes 1-hexeno, benceno- heptano y diclorometano, respectivamente. Mediante un proceso de normalización se obtiene el porcentaje en peso correspondiente a cada fracción, determinando así la composición del crudo.

3.4.2. Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de refracción

La determinación de la densidad, gravedad específica y °API se determinaron mediante un densímetro DMATM 5000M de Anton Paar, inyectando aproximadamente 3 mL de la

muestra en el equipo y tomando lectura de los valores a una temperatura de 15.6°C, como lo establece la norma ASTM D7042-04 (Anexo 5). Posteriormente se realizó un estudio del efecto de la temperatura sobre la densidad y para la determinación del índice de refracción se empleó un refractómetro Anton Paar, Abbemat 300 colocando una alícuota de la muestra en el orificio de medición, todos estos parámetros, son necesarios para la determinación del potencial Z de los sistemas que se estudiaron en esta investigación.

3.4.3. Microscopía óptica de los asfaltenos

Para tomar las micrografías de los asfaltenos se empleó un microscopio óptico, Carl Zeiss, colocando las muestras sobre un portaobjetos de vidrio procurando formar una capa fina para permitir el paso de luz del equipo, posterior a esto se tomaron las micrografías con diferente ampliación.

3.5. Sistemas Tensoactivos/Asfalteno/Suelos

3.5.1. Conductividad

El método conductimétrico consiste en medir la conductividad de disoluciones que contienen distinta concentración de tensoactivo en sistemas individuales y con asfaltenos (Tensoactivos/Asfalteno/Suelos). Para la obtención de resultados se utilizó un conductímetro HM digital, en el que se analizaron las diferentes disoluciones de tensoactivos en concentraciones que variaron de 0.1 a 0.001 M, utilizando como disolvente agua desionizada, generándose una curva de variación de conductividad con respecto a la diferencia de concentración.

3.5.2. Potencial Z

El potencial Z es una propiedad que mide el potencial electrocinético en sistemas coloidales, desde un punto de vista físico; es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial. La medida del potencial Z permite caracterizar y predecir el comportamiento de sólidos macroscópicos y de partículas en suspensiones líquidas en multitud de aplicaciones técnicas. En suspensiones líquidas, el potencial Z es una medida de la atracción/repulsión entre partículas cargadas electrostáticamente, permitiendo estudiar la estabilidad de emulsiones.

Este análisis se realizó mediante el equipo de marca Malvern, modelo Zsizer. Estudiando los asfaltenos de modo individual y los sistemas asfaltenos/tensioactivo, utilizando diferentes medios electrolíticos acuosos y acuo-orgánicos (agua-ciclohexano), los cuales permiten la desestabilización del coloide con la finalidad que la corriente eléctrica pase por todas las partículas y se obtenga una medición correcta del análisis. Se evaluó el pH de los sistemas, para observar el efecto dispersivo en las mezclas con un potenciómetro pH Meter 913.

2.5.3. Tamaño de agregado asfáltico

Como parte complementaria de este trabajo se realizó dispersión dinámica de luz, con la finalidad de determinar el tamaño promedio de partícula de los asfaltenos. Esta es una técnica establecida para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas, partículas y agregados; una de las aplicaciones del método es la caracterización de partículas, moléculas dispersas o disueltas en un líquido. Para esta determinación se preparó una solución problema a 1000 mgL^{-1} de los asfaltenos estudiados en ciclohexano, con una agitación de 1000 r.p.m., el estudio se realizó en un analizador de dispersión de luz, Malvern Instrument ZSizer, Modelo Nano ZS.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL PROYECTO

4.1 Introducción

En este apartado se observan los resultados obtenidos que fueron realizadas mediante la metodología desarrollada en el capítulo III.

4.2. Caracterización del sustrato (suelo).

4.2.1. Análisis de granulometría por tamizado.

Se realizó el análisis granulométrico de las muestras de suelo, para determinar los tamaños de las partículas que lo componen y clasificarlo de acuerdo a los porcentajes de los tamaños de partícula retenidos y basado en la escala granulométrica de la tabla 2.1

Este procedimiento se realizó por el método mecánico establecido en la metodología, considerando una porción de suelo recolectado a profundidades de 0, 30 y 60 cm. Los resultados se muestran en las Tabla 4.1, considerando los parámetros de número de tamiz, apertura del tamiz en mm, pesos retenidos y porcentaje parcial retenido y por último se realizaron los histogramas de distribución de los tamaños para determinar al tipo de suelo (Figura 4.1).

Tabla 4.1. Granulometría de las muestras de sustrato (suelo) a distintas profundidades.

Malla	Abertura [mm]	Muestra 0 cm		Muestra 30 cm		Muestra 60 cm	
		Masa retenida [gr]	Porcentaje retenido %	Masa retenida [gr]	Porcentaje retenido %	Masa retenida [gr]	Porcentaje retenido %
10	2.0	3.7	0.786	0.6	0.126	2.6	0.539
12	1.68	1.8	0.382	0.7	0.147	2.2	0.456
14	1.41	1.6	0.340	1.4	0.294	3	0.622
16	1.19	0.7	0.149	1.8	0.378	6.1	1.264
80	0.177	271.8	57.732	288.6	60.618	293	60.725
150	0.1	121.1	25.722	97.9	20.563	95.9	19.876
180	0.088	30	6.372	36.5	7.666	28.4	5.886
200	0.074	15.3	3.250	22.6	4.747	16.8	3.482
>200	< 0.074	24.8	5.268	26	5.461	34.5	7.150
Totales	-----	470.80	100	476.1	100	482.5	100

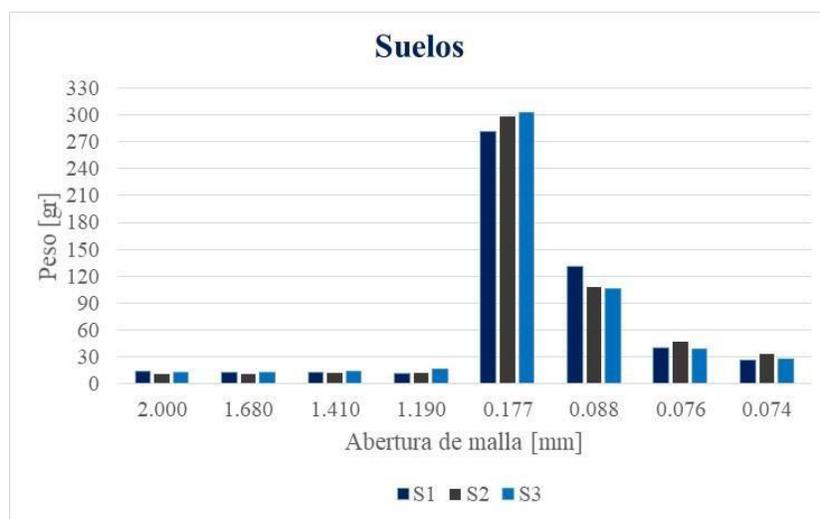


Figura 4.1 Histograma de distribución de tamaño de partículas del suelo estudiado.

Los suelos muestreado y clasificados por análisis granulométrico se obtiene que, de acuerdo a la tabla de Uddem-Wentworth el suelo en la parte superficial predominan los clastos de

arenas finas a muy finas, aumentando conforme se profundiza hasta los 60 cm, también se observa que a profundidad se comienza a tener material mejor seleccionado del orden de limos a arcillas, lo que da como relación que son sedimentos provenientes de zonas altas, con mucho transporte, que permitió una buena selección y deposición. Estos suelos granulométricamente hablando estarían asociados a suelo de tipo sedimentario areno-arcilloso y también de acuerdo al triángulo textural de la USDA (Anexo 6) como un suelo del tipo franco arcilloso, con baja porosidad y permeabilidad.

Según la información del servicio Geológico Mexicano (SGM) y Careaga J [55], existe una formación estratigráfica llamada mesón, que cubre en su mayor parte a la cuenca Tampico-Misantla, con sedimentos característicos de lutitas (partículas de arcilla), margas (50% arcilla -50% carbonatos), las areniscas se clasifican como litoarenitas de grano fino compuestas por cuarzo, matriz de arcilla, toda esta información ratifica que las partículas encontradas en las muestras son en su mayoría arcillosas (suelos de grano fino) y corresponden a la zona.

Algunos autores [56], reportan que suelos de grano fino absorben fuertemente los contaminantes esto es debido a las propiedades físicas que tienen las arcillas. Hollyday V. [57], establece que las arcillas tienen la capacidad de absorber cualquier fluido, poco porosas y conductivas. Leed D y col. [58] estudiaron suelos ricos en arcilla concluyendo que son medios menos porosos y su remediación basada en tensoactivos son difíciles, debido a los efectos de las soluciones tensoactivas en la conductividad hidráulica. Entonces la efectividad de la remediación basada en tensoactivos puede estar limitada y dependerá de la concentración de arcilla, limo (partículas finas) y contenido orgánico del suelo.

4.2.2. Análisis petrológico.

El análisis petrológico fue realizado para cada uno de los suelos de estudio mediante un microscopio, permitió observar las características del suelo así como los minerales presentes en el mismo.

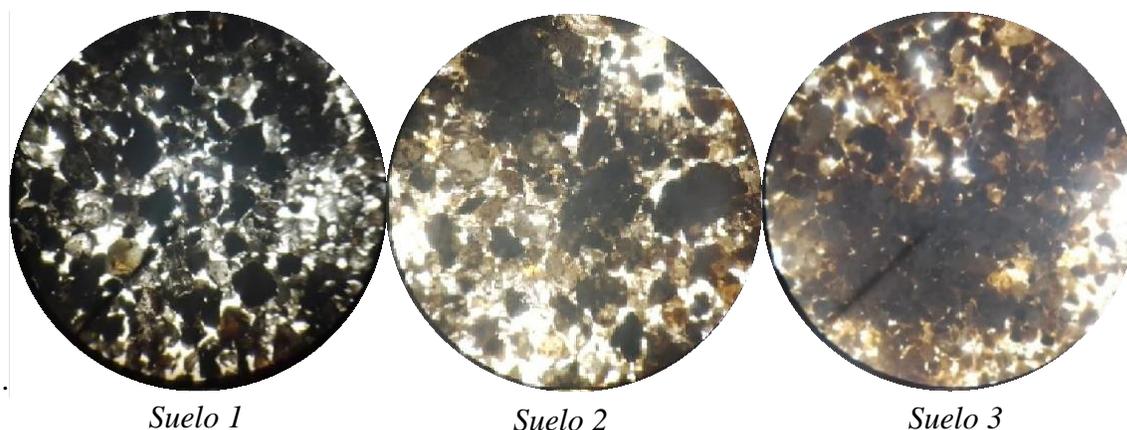


Figura 4.2 Análisis microscópico de los suelos estudiados.

En la figura 4.2 se muestra la microscopia de los suelos de estudio. Se puede observar que el suelo 1 es más oscuro que los otros dos (suelo 2 y suelo 3), esto puede ser debido a que el color del mismo que es cargado de materia orgánica.

4.2.3. Salinidad del sustrato.

La medición de salinidad por la técnica analítica de Mohr, permitió determinar la concentración de sales en el suelo, estas sales producen iones que facilitan y/o dificultan el proceso de migración de un contaminante, es necesario cuantificarlas para establecer su efecto en la migración total de las especies activas. Se estudiaron 3 muestras de suelo, se tomaron a diferentes profundidades; 0, 30 y 60 cm, para ver los cambios de concentración de cloruros (tabla 4.2).

Tabla.4.2. Salinidad de los sustratos muestreados.

Muestra	Profundidad [cm]	Exp. 1 [mg L ⁻¹]	Exp. 2 [mg L ⁻¹]	Exp. 3 [mg L ⁻¹]	Promedio [mg L ⁻¹]
1	0	118.51	110.05	112.36	113.64
2	30	88.75	88.04	83.01	86.60
3	60	52.42	53.25	56.09	53.92

En la Tabla 4.2 se observa que la muestra 1 (0 cm) contiene las concentraciones más elevadas de cloruros (113.64 mg L⁻¹), con un descenso significativo de esta concentración a 30 cm,

con 86.60 mg L⁻¹ y a 60 cm de profundidad con 53.92 mg L⁻¹. Sin embargo estos valores están muy por encima de la Norma Oficial Mexicana, NOM-21-RECNAT-2000, que establece que a valores < 0.6 mg L⁻¹ es despreciable la salinidad, de 0.66 - 1.2 mg L⁻¹ ligeramente salino, de 1.26 - 2.4 mg L⁻¹ moderadamente salino, de 2.5 - 4.8 mg L⁻¹ suelo salino, 7.4 - 9.6 mg L⁻¹ fuertemente salino y > 9.6 mg L⁻¹ muy fuertemente salino. De modo que el suelo que se analiza en esta investigación es fuertemente salino en la superficie, decayendo esta concentración en función de la profundidad, pero aun así con concentraciones de sales por encima de la Norma, esto se puede atribuir a la contaminación por acumulación y derrames de residuos petroleros comunes en la zona de estudio, esto ya fue demostrado con anterioridad por el grupo de trabajo, observaron zonas cerca de la presa de Chinampal con concentraciones elevadas de cloruros que es común que en los derrames de petróleo y que se encuentren asociados al agua de producción o formación (congénita) de la zona.

Diversos autores, [59, 60] han establecido que en el suelo los hidrocarburos impiden los procesos fisicoquímicos y biológicos, y dependiendo el tipo de hidrocarburo que sea y la cantidad vertida tienen una moderada, alta o extrema salinidad. Estableciendo que altos gradientes de salinidad pueden destruir la estructura de las proteínas, desnaturalizar enzimas y deshidratar células. Zúñiga y col., [61] reportaron que en suelos contaminados con compuestos poliaromáticos provenientes de una refinería, son suelos normalmente salinos, pero que sus propiedades morfológicas y fisiológicas no están influenciadas por el carácter salino.

Dentro de la zona de estudio no se encuentran sistemas de riego y ni aplicación de fertilizantes, por lo tanto las concentraciones de salinidad en el suelo están atribuidas a contaminación por hidrocarburos y a la existencia de agua congénita, que proviene de las fuentes de agua locales. La diferencia que se observa en las concentraciones (migración y/o movilidad) de los cloruros en el sustrato, es atribuida a las propiedades físicas del suelo arcillosos que tiene muy poca porosidad y la capacidad de adsorción de los fluidos. Estas concentraciones elevadas afectan la primera capa, capa de siembra (0 a 30 cm), dado que es la que presenta la mayor concentración (113.64 mg L⁻¹), quedando salinizada, árida e inservible para cultivos.

4.2.4. Color del suelo

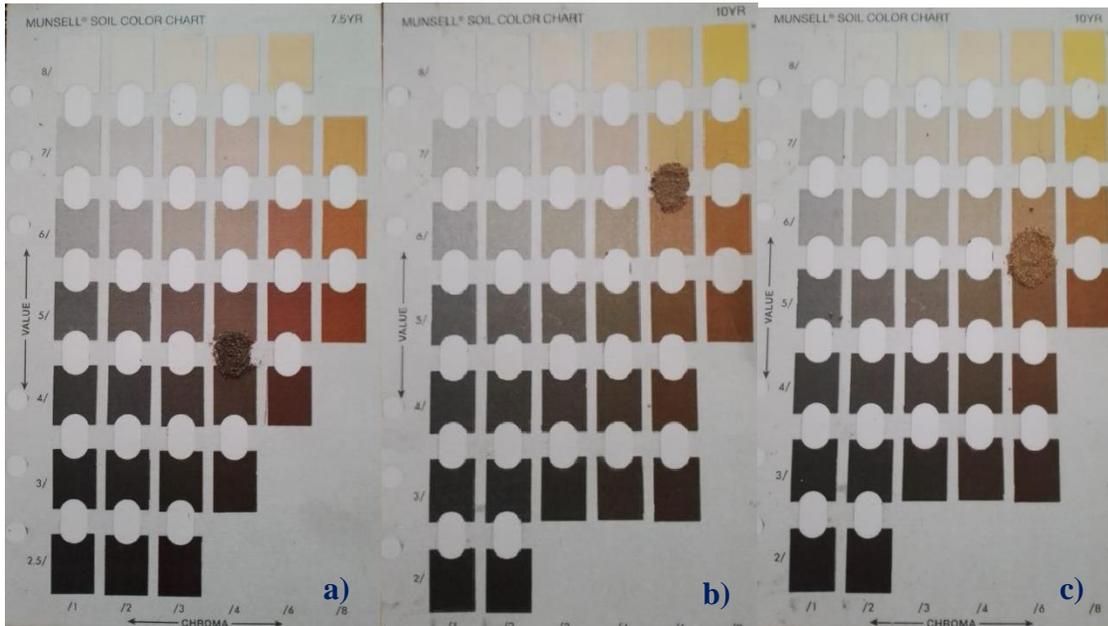


Figura 4.3. Color de los suelos de estudio según Tablas Munsell

En la figura 4.3 se muestra el color que representa según las tablas Munsell cada uno de los suelos de estudio. Cabe mencionar que para llevar a cabo dicha caracterización se utilizó el suelo en seco. Se puede observar que en la figura 4.3 (a) está representado el Suelo 1 (0-18 cms) que el color de este según la técnica un color 7.5 YR 4/4 café oscuro, esto puede ser derivado de que al estar expuesto en la superficie puede estar altamente cargado de materia orgánica. En cambio, en la figura 4.3 (b) se puede observar el Suelo 2 (18 – 30 cms) que tiene un color 10 YR 6/6 amarillo pardusco y que para el Suelo 3 (Figura 4.3 (c)) tiene un color 10 YR 5/6 pardo amarillento Siendo así que a mayor profundidad el color del mismo tiende a ser más claro, es decir, tiene menos materia orgánica.

4.3. Caracterización de los crudos y asfaltenos.

4.3.1. Análisis composicional de los crudos por cromatografía líquida por columna abierta y empacada (SARA).

El fraccionamiento de crudo por esta técnica, es un método que permite cuantificar la composición de un crudo en las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), permitiendo conocer la estabilidad de los mismos. La estabilidad de los crudos es

un fenómeno que se relaciona con todas las fracciones y no se puede asociarse solo a una de ellas [62]. Esta técnica se realizó con el propósito de conocer dichas fracciones que contienen los crudos Aragón y Aguacate, siendo estos los característicos de la zona de estudio, y de acuerdo a los porcentajes de cada fracción en peso y aplicando la ecuación del índice de estabilidad coloidal (Ecuación 5), es posible asociarlo a un tipo de crudo y conocer sus posibles interacciones al entrar contacto con el suelo (tabla 4.3).

Tabla 4.3. Porcentajes y relaciones de las fracciones SARA.

	Aragón	Aguacate
Fracción	%W	
Saturados	21.33	24.53
Aromáticos	38.03	43.19
Resinas	40.47	18.48
Asfaltenos	0.17	13.79
Total	100	99.99
<i>CII</i>	0.27	0.62
Resinas/Asfaltenos	238.05	1.34

$$CII = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Aromaticos} + \text{Resinas}} \quad (5)$$

Donde:

CII; corresponde al índice de estabilidad coloidal. Sí el crudo tiene un valor *CII* por debajo de 0.7 se define como estable, teniendo valores de fracciones polares más altos, es decir resinas y aromáticos, y existiendo pocas fracciones pesadas (asfaltenos) esto se relacionan con los crudos del tipo mediano a ligeros. Por otro lado, sí el crudo tiene un *CII* superior a 0.9 se considera como inestable [63, 64].

En la Tabla 4.3 se pueden observar las fracciones obtenidas de los crudo Aragón y Aguacate. El primero de ellos (Aragón) posee fracciones polares mayoritarias (resina y aromáticos), poca presencia o casi nula de asfaltenos 0.5 % y un 21 % de parafinas (saturados), proporciones que lo catalogan como un crudo de mediano a ligero. Para el caso de Aguacate

tenemos que las fracciones mayoritarias son los componentes aromáticos (43.19 %), seguidos de los parafínicos (saturados; 24.53 %), y en similares proporciones resinas (18.48 %) y asfaltenos (13.79 %), lo que permite establecer que se trata de un crudo pesado. Aplicando la ecuación 1, se obtuvo un valor de índice de estabilidad coloidal (*CII*) de 0.27 para Aragón y 0.62 para Aguacate, de acuerdo a la literatura, ambos crudos se clasifican como estables. Por otro lado, analizando la relación resinas/asfaltenos es posible establecer que los crudos estudiados son de tipo nafténico con valores superiores a 1 para ambos casos.

Autores como, Mullins O y Morales Y [65], realizaron un estudio de procesos de refinación y recuperación encontrando que crudos pesados en su mayoría con altos contenidos de asfaltenos son difíciles de biodegradar y son los compuestos más inestables. Lo cual y de acuerdo a los % de fracciones de asfaltenos obtenidos, al momento de remediar crudos de este tipo será más sencillo. Existen dos investigaciones una por parte de Figuerulo J y Marino M y la otra por Montes R [66, 67], estableciendo que compuestos con mayor potencial tóxico son los saturados y aromáticos. Así mismo Hernández V y García V [68] encontraron que a medida que la gravedad API y la concentración de crudo aumenta, afecta considerablemente el suelo, disminuyendo la germinación y el crecimiento; produciendo un efecto más tóxico según la secuencia, crudo extra pesado < pesado < mediano < liviano, hecho que está relacionado con el mayor contenido de aromáticos y saturados.

Para continuar con esta investigación se decidió utilizar el crudo Aguacate por su contenido de asfaltenos (13.79 %) significativamente más alto que Aragón y además de ser un crudo pesado con un *CII* de 0.62, que lo cataloga como estable.

4.3.2. Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de refracción del crudo Aguacate.

4.3.2.1. Densidad del crudo estudiado.

La medición de la densidad del crudo Aguacate se llevaron a cabo usando un densímetro en un intervalo de temperatura de 15.6 a 90°C y a presión atmosférica, este análisis se realizó en 5 corridas con la obtención de 10 valores por cada corrida obteniendo un total de 50 repeticiones para cada medición. Como se puede apreciar en la Figura 4.1 el crudo presenta una densidad de comportamiento lineal a medida que aumenta la temperatura. Este

comportamiento indica que a medida que aumenta la temperatura el valor de la densidad va a disminuir proporcionalmente.

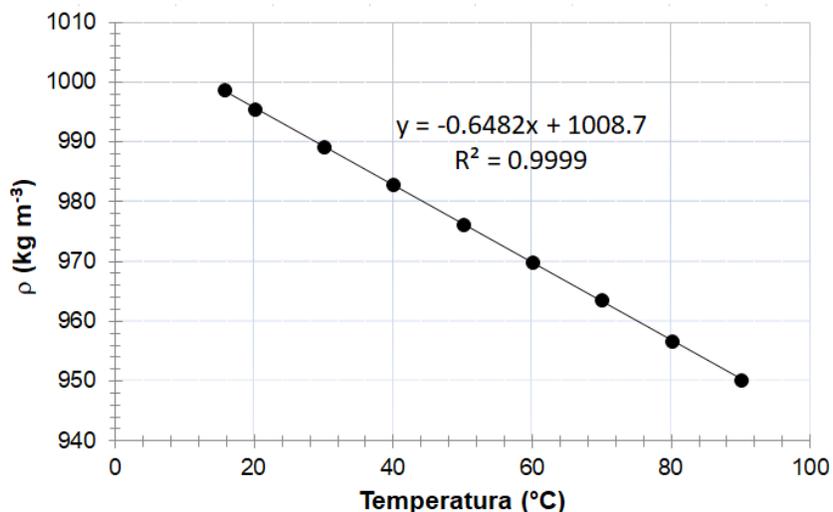


Figura 4.4. Efecto de la temperatura en la densidad del crudo Aguacate.

4.3.2.2. Índice de refracción del crudo estudiado.

El estudio del índice de refracción del crudo Aguacate se llevó a cabo mediante un refractómetro Abbemat 300 de Anton Paar en un intervalo de temperatura de 20 a 80°C con incremento de 10°C, realizando un total de 50 mediciones para este estudio.

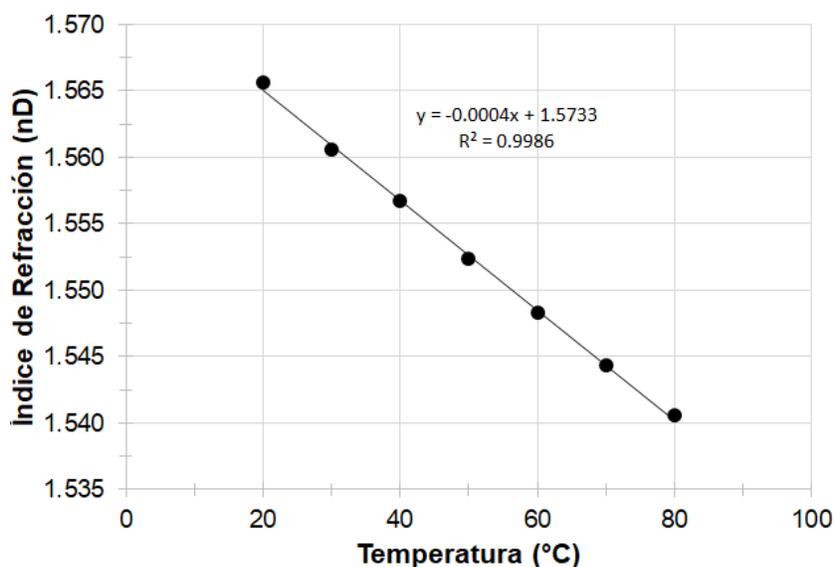


Figura 4.5. Efecto de la temperatura en el índice de refracción del crudo Aguacate.

De acuerdo a la Figura 4.4 el índice de refracción presenta una linealidad proporcional al aumento de la temperatura a lo largo del estudio; este análisis es de suma importancia dado que para la obtención del potencial Z y distribución de tamaño de agregado asfaltenico estos valores son requeridos por el software para el cálculo de los resultados.

Para continuar con los siguientes experimentos, se presenta la tabla 4.4, donde se muestran los parámetros finales más importantes de las propiedades físicas del crudo Aguacate. Se presenta la densidad, gravedad específica y °API a una temperatura de 15.6°C de acuerdo con la normativa ASTM, además del índice de refracción.

Tabla 4.4. *Parámetros físicos de los crudos de estudio.*

Parámetro	Aguacate
Densidad (g cm ⁻³)	0.9986
Gravedad específica (g cm ⁻³)	0.9995
°API	10.30
Índice de refracción	1.5758

De acuerdo a los valores de las propiedades anteriormente reportadas se establece que se trata de un crudo pesado de acuerdo a la clasificación de grados °API con una densidad menor a la del agua y un índice de refracción alto (mayor al del agua; 1.33) que se observa en materiales opacos con poca transmisión de luz.

4.3.3. Microscopía óptica del crudo Aguacate y sus asfaltenos.

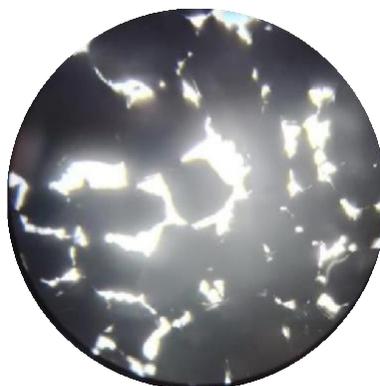
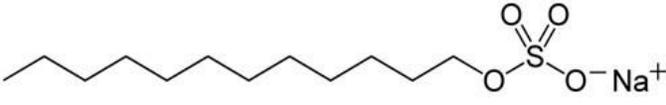
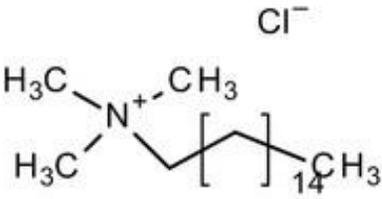
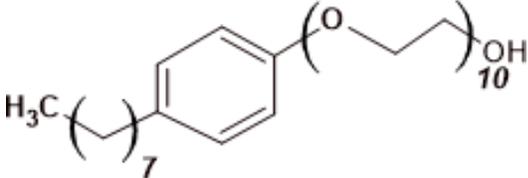


Figura 4.6. *Asfaltenos del crudo estudiado*

4.4. Sistemas simples: Tensoactivos/Asfalteno/Suelos

Para la generación de los diferentes sistemas evaluados, se utilizaron tres diferentes tipos de tensoactivos, con afinidad iónica distinta, en la tabla 4.5 se presentan las estructuras moleculares de los tensoactivos.

Tabla 4.5. Estructuras de los tensoactivos empleados

Clave	Estructura	Afinidad
SDS		Aniónico
CTAB		Catiónico
NNF-10		No-Iónico

Estos tensoactivos se estudiaron a 5 concentraciones distintas usando como diluyente agua desionizada (0.1, 0.01, 0.015, 0.001, 0.0015 mg L⁻¹), se presentan las variaciones en el comportamiento de las propiedades de estudio (pH, conductividad, potencial Z, tamaño de agregado). Primeramente se analizaron los tensoactivos (SBS, CTAB y NNF-10), suelos (S1, S2 y S3) y asfaltenos (Asf) como sistemas individuales, posteriormente los sistemas tensoactivo/suelo a cada una de las concentraciones de este estudio y finalmente los sistemas tensoactivos/asfalteno/suelos.

4.4.1. Sistemas simples, Suelo/Agua (H₂O)

Para conocer de manera más detallada la interacción de los componentes de los sistemas estudiados, se analizaron los parámetros experimentales (pH, conductividad, potencial Z y

tamaño de agregado) de los sistemas simples suelo/agua. El suelo al ser una combinación de materia orgánica, minerales entre otros factores es soluble en agua, por lo que ese fue el disolvente utilizado para realizar el estudio de los parámetros.

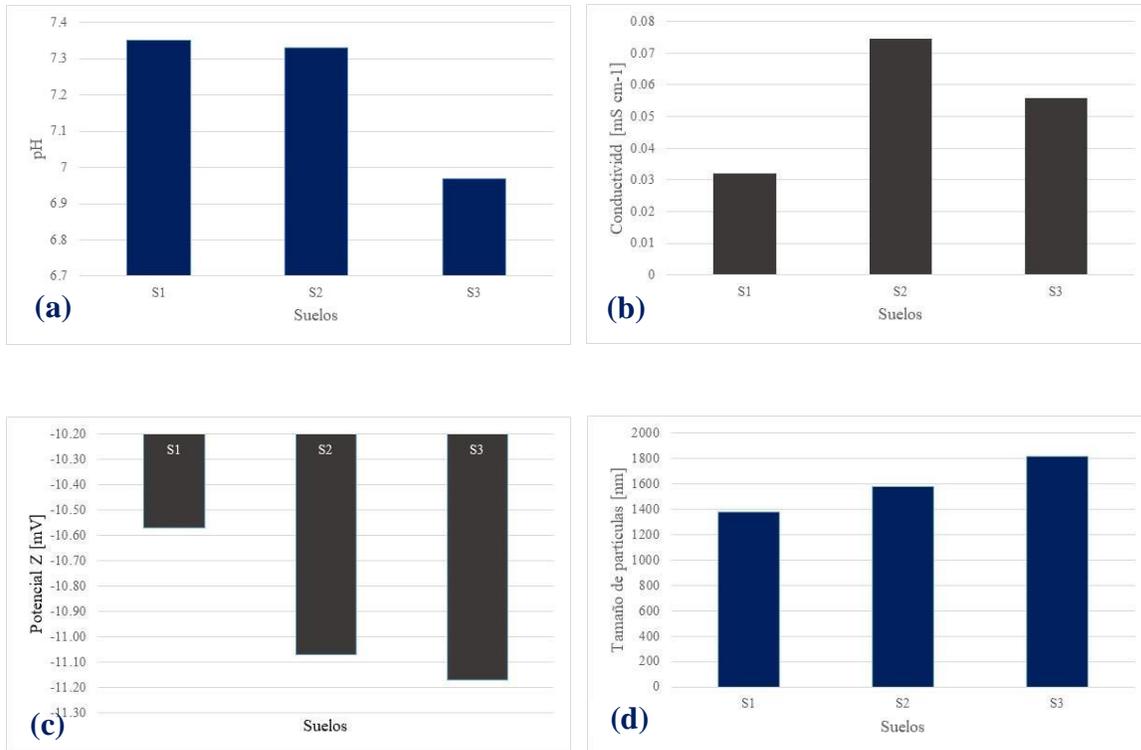


Figura 4.7. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c) y tamaño de agregados (d) de los suelos de estudio

De las Figuras 4.7 ((a) – (d)) se puede observar el análisis de cada uno de los parámetros experimentales de los tres suelos de estudio. Para el caso del pH, en la Figura 4.6 (a) se observa que entre más es la profundidad del suelo tiende a decrecer el pH del mismo, es decir, que tiende a ser de moderadamente básico a moderadamente ácido. Obteniéndose así que para el suelo 1 presenta una pH de 7.35, para el suelo 2 pH = 7.33 y para el suelo 3 pH = 6.97.

Para el caso de la conductividad, Figura 4.6 (b) se observa que los suelos tienden a ser un poco más conductivos en relación a la profundidad, siendo así que para el suelo 1 tiende a tener 0.0320 mS cm⁻¹, el suelo 2 presenta 0.0745 mS cm⁻¹ y el suelo 3 presenta 0.0558 mS cm⁻¹. En relación con el potencial Z (Figura 4.6 (c)) se puede observar que entre más conductivo es más decrece el potencial en relación con la profundidad del suelo, con esto encontramos que el suelo más profundo es más negativo que menos profundo, presentando

así que para el suelo 1 (menos profundo) tiene un potencial de -10.57 mV, el suelo 2 un potencial de -11.07 mV y el suelo 3 un potencial de -11.17 mV.

El caso del tamaño de agregados mostrado en la Figura 4.6 (d), se observa una tendencia a crecer dicho parámetro en relación a la profundidad del suelo. En general se puede observar que el suelo de estudio es una arcilla según la escala granulométrico de Uddem Wentworth. Este análisis que fue desarrollado con el DLS mostro que tiene relación con el análisis desarrollado por tamizado, obteniendo así una relación entre ambos.

4.4.2. Sistemas simples, Asfaltenos/Ciclohexano (C₆H₆)

Para conocer de manera más detallada las interacciones entre los componentes de los sistemas de estudio, se analizaron los parámetros experimentales (pH, conductividad, potencial Z y tamaño de agregado) de los sistemas asfaltenos/ciclohexano, el ciclohexano es un compuesto cicloparafínico que solubiliza los hidrocarburos y sus fracciones pesadas, en este caso es el disolvente utilizado para analizar los asfaltenos de Aguacate, ya los asfaltenos son insolubles en medios acuosos.

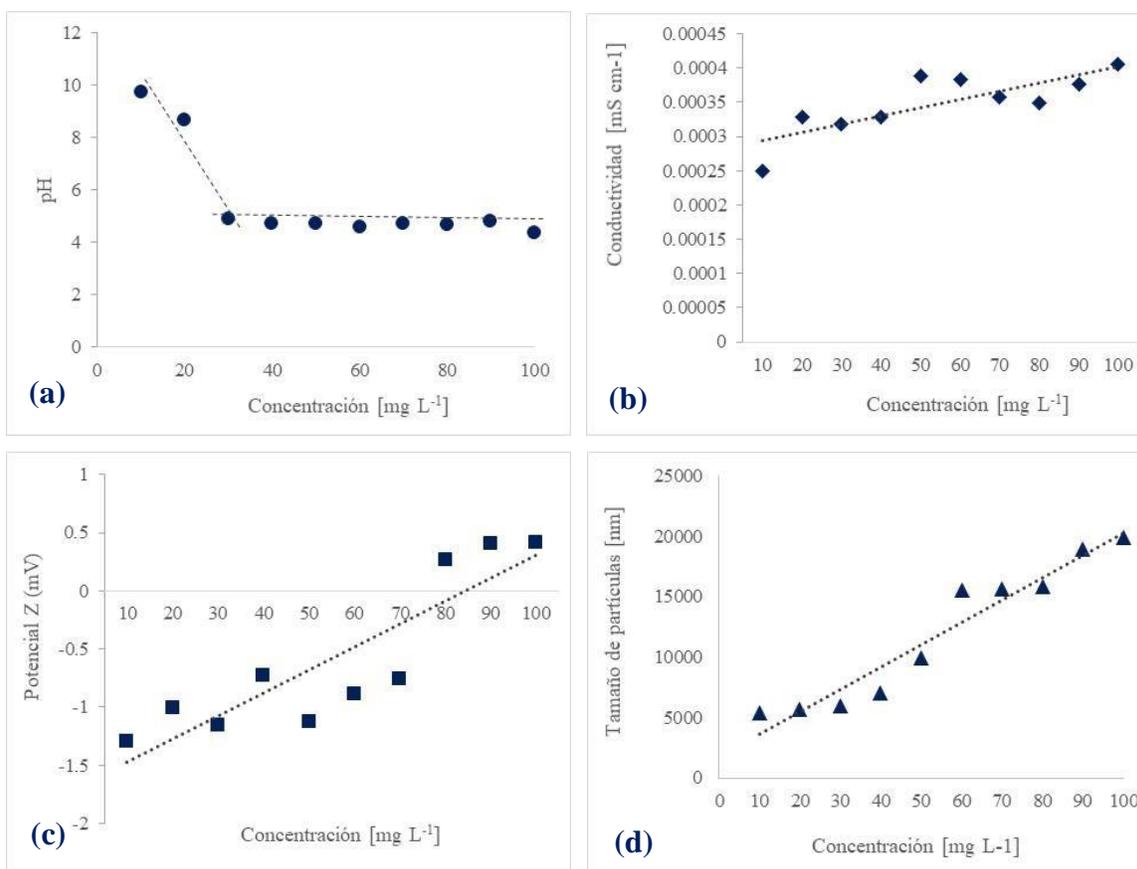


Figura 4.8. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c) y tamaño de agregado (d), de los asfaltenos del crudo Aguacate.

En todos los casos se observa dispersión en los parámetros estudiados, esto se debe a la inestabilidad que suelen tener los sistemas de asfaltenos en medio orgánico, ya que puede flocular o coalescer según las condiciones del entorno (temperatura, acidez, agitación, entre otras), sin embargo de forma general es posible observar tendencias claras en cada una de las variables analizadas.

En el caso del pH, en la figura 4.8 (a), se tienen pH básicos en soluciones diluidas de asfaltenos, y desciende hasta pH 5 aproximadamente (pH ácido) para concentraciones superiores a 30 mg L⁻¹, esto se atribuye al incremento de las especies cargadas del sistema, si bien el petróleo es una mezcla compleja de características neutras, no así sus asfaltenos, que pueden presentar partes protonadas en su estructura (con carga), que se ven acrecentadas en función de la reducción de la dilución.

En el caso de la conductividad (figura 4.8 (b)), tenemos un incremento en función de la concentración de los asfaltenos en la solución orgánica, esto se atribuye a la cantidad de especies presentes en la solución que promueven el incremento de 0.00025 mS cm⁻¹ para una concentración de 10 mg L⁻¹ hasta 0.0004 mS cm⁻¹ para 100 mg L⁻¹. Este fenómeno también está ligado al incremento de los valores de potencial Z, se muestra en la figura 4.8 (c), como a bajas concentraciones (< 70 mg L⁻¹) se tienen valores de potencial negativos entre -1.5 y -0.5 mV, sin embargo, para el caso de concentraciones de asfaltenos > 70 mg L⁻¹ encontramos como el sistema cambia a valores de potencial positivos hasta aproximadamente 0.5 mV para 100 mg L⁻¹ de asfaltenos en solución.

Por último con respecto al tamaño de agregado, en la figura 4.8 (d) se observa como este parámetro aumenta con el incremento de la concentración de asfalto en solución, este comportamiento es el esperado para sistemas que tienden a agruparse por interacciones fisicoquímicas (precipitación de asfaltenos), los diluyentes facilitan la dispersión de asfaltenos en gran medida por interacciones de tipo Van del Waals entre ellos, pero la saturación del medio favorece la formación de los agregados.

Tomando en cuenta los resultados observados, se decidió continuar los experimentos con las concentraciones de 50 y 100 mg L⁻¹ de asfaltenos, debido a que son concentraciones

separadas y que además permitieron apreciar los cambios en las propiedades fisicoquímicas estudiadas en este trabajo.

4.4.3. Sistemas simples, Asfaltenos/Suelo

Otros sistemas que fue necesario conocer, de forma individual, es la combinación de efectos de los sistemas asfalto/suelos, del mismo modo que en los casos anteriores se analizaron los parámetros experimentales pH, conductividad, potencial Z y tamaño de agregado en función de la concentración de asfaltenos, establecidas en el apartado anterior (50 y 100 mg L⁻¹).

Si bien todos estos sistemas funcionan como blanco de los sistemas combinados (tensoactivos/asfalto/suelos), es necesario analizarlos de forma individual para conocer el comportamiento del material contaminante (asfalto) frente a los suelos de estudio.

En la figura 4.9 (a) – (d) se presentan las gráficas de la variación de las diferentes propiedades de estudio en función de la concentración de asfaltenos y tipos de suelos.

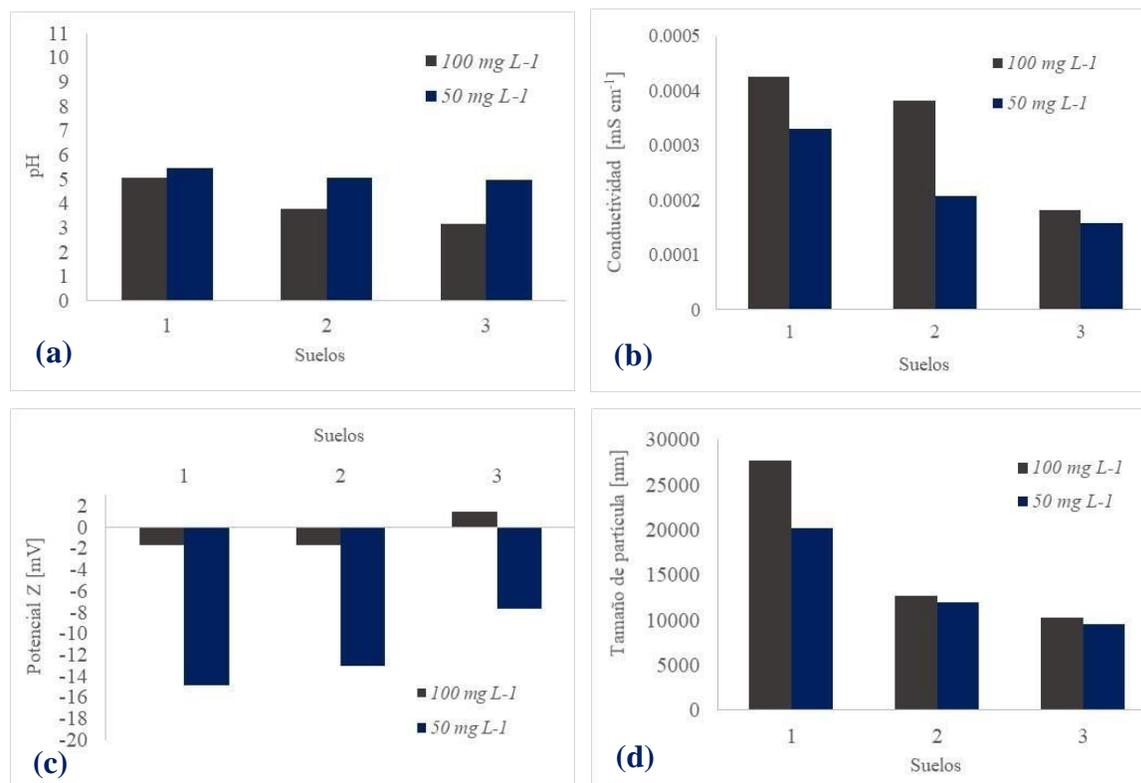


Figura 4.9. Variación del pH (a), conductividad (b), potencial Z (c) y tamaño de agregado (d) de los sistemas asfalto/suelos en soluciones diluidas.

En general en todos los parámetros estudiados se observa una tendencia clara, con un decaimiento en función de dos variables, la profundidad de la muestra de suelo ($S1 > S2 > S3$) y la concentración de asfalteno en la solución ($100 > 50 \text{ mg L}^{-1}$).

Para el caso del pH, en la figura 4.9 (a), se tienen pH ácidos en soluciones de asfaltenos diluidas, por debajo de 5.45 y desciende hasta pH 3.15, en función de las dos variables, si se sabe que el pH del suelo solo y en presencia de tensoactivo es alcalino y se verificó en estudios anteriores, este es gobernado por las interacciones entre especies aniónicas (OH^-), ahora bien los asfaltenos poseen pH ácido que se estabiliza en función de la concentración de los mismos entre 4.8 y 4.37, al tener sistemas que involucran ambos aspectos es posible observar un mayor decaimiento del parámetro y que esto sea atribuido a la suma de efectos (asfalteno + suelo), un aumento en las especies cargadas (negativas) que incrementan la alcalinidad final de los suelos estudiados.

En cuanto a la conductividad (figura 4.9 (b)), tenemos una caída en función de la profundidad del suelo, sin embargo los valores obtenidos de este parámetro para todos los casos son muy pequeños con variaciones igualmente pequeñas, como en el caso del suelo 1 con valores de conductividad de 0.000426 a 100 mg L^{-1} de asfalteno y 0.00033 a 50 mg L^{-1} , estos valores podrían considerarse poco significativos, caso que contrasta con la conductividad del suelo que aunque no muy diferente en función de la profundidad posee valores altos de conductividad, del orden de los 10 a los 1400 mS cm^{-1} . La adición de un contaminante como los asfaltenos al suelo, dificulta la migración de especies, el suelo se vuelve más resistivo e imposibilita los fenómenos de transporte.

Estos fenómenos también están ligados a los cambios observados en el potencial Z, en la figura 4.9 (c) encontramos que para una concentración de 100 mg L^{-1} de asfalteno el potencial continua teniendo valores negativos (-14.9 a -7.6) del orden de los observados en el suelo solo a 60 cm de profundidad ($\approx 13 \text{ mV}$) incluso mucho mayores a los observados en los sistemas de los asfaltenos en solución (-1.5 y -0.5 mV), atribuyéndose esto a las cualidades del suelo (salinidad, pH, especies de su estructura). Por otro lado cuando la concentración de asfaltenos se reduce (50 mg L^{-1}) encontramos una disminución drástica de los valores de potencial acercándose a valores cercanos al cero, lo que establece que el potencial es afectado en gran medida por la presencia del asfalteno, estos vuelven al suelo

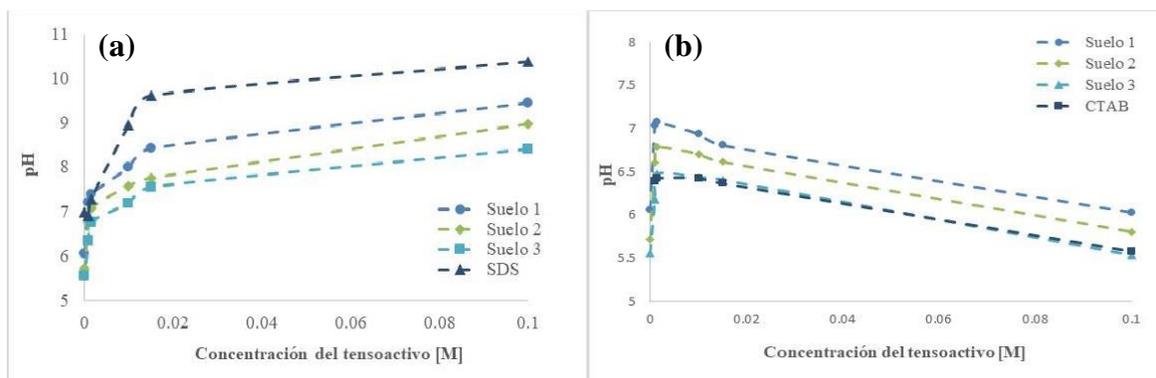
más resistivo y dificultan todos los fenómenos fisicoquímicos que en el ocurran, sobre todo aquellos que implican movilidad.

Por ultimo con respecto al tamaño de agregado, en la figura 4.9 (d) se observa como este parámetro aumenta con el incremento de la concentración de asfalteno en solución y con la cercanía del suelo a la superficie (0 cm), además de la salinidad del mismo, este comportamiento es el esperado para sistemas que tienden a agruparse por interacciones fisicoquímicas (fenómenos de precipitación), los diluyentes facilitan la dispersión de asfaltenos en gran medida por interacciones de tipo Van del Waals entre ellos, pero la saturación del medio favorece la formación de los agregados.

4.4.4. Sistemas simples, Tensoactivo/suelo.

Se presentan las variaciones de los parámetros de estudio, para los sistemas simples del tensoactivo (SDS, CTAB y NNF-10)/suelo, considerando tres tipos de suelos, en función de la profundidad de extracción de la muestra. (0, 30 y 60 cm). En primera instancia se presenta la variación del pH en función de la concentración del tensoactivo estudiado.

Se sabe que de las tierras cultivables del mundo, el 40% son suelos ácidos con pH menor a 5,5 [69], los cuales se localizan particularmente en las regiones de clima tropical. El suelo se acidifica debido a las reacciones del agua con iones metálicos presentes en el sustrato (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} y NO_3^-) que liberan H^+ al medio [70]. Un suelo con condiciones idóneas de cultivo debe poseer un pH entre 6.5 y 7.



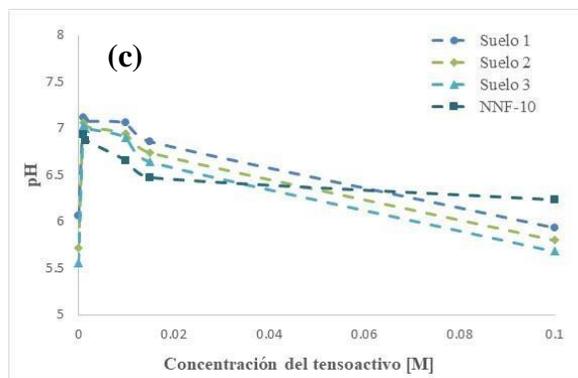


Figura 4.10. Variación del pH en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.

En la figura 4.10 (a)-(c) se observa que el suelo en ausencia de tensoactivo posee una ligera acidez que oscila entre 5.56 y 6.06, y que al aplicar tensoactivo de tipo aniónico (SDS) este valor de pH se ve incrementado en función de la concentración hasta valores de pH de 10.4 para la concentración de 0.1 M (figura 4.10 (a)). Esto se debe a la carga efectiva del tensoactivo que es negativa, y neutraliza los sitios activos positivos del suelo. Por otro lado, la profundidad del suelo también ofrece variaciones en los valores de pH, existiendo disminuciones promedio del orden de una unidad, en función de la profundidad del mismo, de tal modo que para una concentración de tensoactivo de 0.1 M se tienen variaciones del pH de 9.47 para suelo 1, 8.99 para suelo 2 y 8.43 para el suelo 3, que también se atribuye a la cantidad de iones metálicos del suelo que están en mayor proporción a mayor profundidad [70].

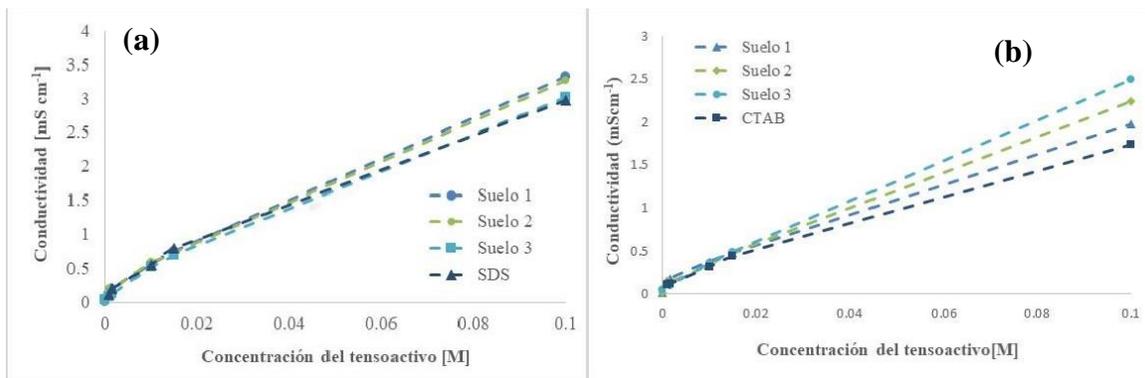
Para el caso de la aplicación de un tensoactivo de carácter catiónico (CTAB), este valor de pH decrece conforme la concentración del CTAB aumenta (figura 4.10 (b)), hasta valores de 5.58 a una concentración de 0.10M. Esto se debe a que la carga de un tensoactivo catiónico es positiva. Por otro lado, la profundidad del suelo también manifiesta variaciones de pH siendo, existiendo disminuciones casi nulas conforme a la profundidad del mismo, de tal modo que para una concentración de 0.10M del tensoactivo de estudio, existen variaciones del pH de 6.03 para el suelo 1, 6.34 para el suelo 2 y 6.11 para el suelo 3.

Cuando estos suelos están en presencia de un tensoactivo de características neutras (no iónico NNF-10) (figura 4.10 (c)) el valor de pH decrece en función a la concentración hasta valores de 5.23 para la concentración de 0.1M, caso similar al observado con el tensoactivo catiónico.

Esto es debido a la naturaleza del tensoactivo que es compatible con la carga de los suelos, no aporta acidez o basicidad al sistema, llevándolo a las condiciones iniciales en función del incremento de la concentración. Por otro lado la profundidad del suelo también es de importancia ya que ofrece variaciones en los valores de pH, neutralizándolo hasta ser ligeramente ácido de tal modo que para una concentración de 0.1M se observan variaciones de pH de 5.93 para el suelo 1, 5.80 para el suelo 2 y 6.08 para el suelo 3, condiciones que se consideran normales para un suelo sano, pero que sin embargo no favorecen la migración de especies debido al requerimiento de un gradiente de pH, que promueva la movilidad de los componentes con carga (especies contaminantes).

Finalmente es posible establecer que el tensoactivo aniónico (SDS) es la mejor opción para generar un gradiente de pH, que facilite la migración de compuestos con carga (contaminantes), y que los tensoactivos catiónico y no-iónico favorecen la estabilidad de los sistemas permitiendo un pH cercano a lo que sería un suelo sano.

Para el caso de la conductividad y de acuerdo con la literatura, los tensoactivo promueve la formación de micelas que favorecen el tránsito del impulso eléctrico, afectando los valores de conductividad. Dicho efecto es constatado con el incremento de los valores del parámetro en función de la concentración del tensoactivo.



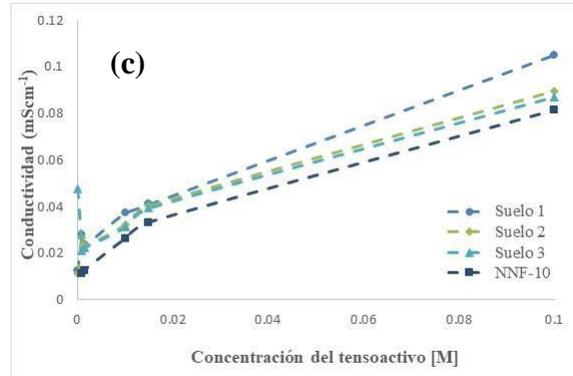


Figura 4.11. Variación de la conductividad en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.

Las diferencias entre las conductividades medidas en los suelos, en función de su profundidad es poca, de tal modo que las diferencias del parámetro, se pueden considerar poco influyentes en estos sistemas (figura 4.11 (a)-(c)). En la tabla 4.6 se presentan los valores de conductividad para los suelos en función de la concentración de cada tensoactivo estudiado, se observan los valores más altos para el surfactante SDS (aniónico) con valores superiores a 3.0 mScm^{-1} , esto es debido a la naturaleza del surfactante que actúa de modo sinérgico con las cargas negativas del suelo, sin embargo para los casos de tensoactivos con características catiónicas y no-iónicas (CTAB y NFF-10, respectivamente) el comportamiento de la conductividad está regido por la profundidad del suelo, observándose entonces los mayores valores de este parámetro en el suelo 3, si se toma en cuenta que este suelo es el que posee la concentración de cloruros reportada, el valor de conductividad final puede tomarse como un efecto conjunto entre el tensoactivo y los iones cloruro presentes en el sustrato.

Tabla 4.6. Efecto del tensoactivo en la conductividad de los suelos de estudio.

Concentración [M]	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3
Tensoactivo SDS			
0.1	3.34	3.28	3.02
0.015	0.753	0.731	0.7
0.01	0.576	0.608	0.528
0.0015	0.201	0.185	0.127
0.001	0.102	0.209	0.0912
0	0.0128	0.0112	0.0478
Tensoactivo CTAB			
0	0.0128	0.0112	0.0478
0.001	0.135	0.153	0.116
0.0015	0.178	0.137	0.103
0.01	0.378	0.333	0.356
0.015	0.476	0.474	0.49
0.1	1.98	2.24	2.5
Tensoactivo NNF-10			
0	0.0128	0.0112	0.0478
0.001	0.135	0.153	0.116
0.0015	0.178	0.137	0.103
0.01	0.378	0.333	0.356
0.015	0.476	0.474	0.49
0.1	1.98	2.24	2.5

Finalmente se establece que la conductividad es función del tensoactivo adicionado siendo el mejor el SDS para los sistemas de estudio y que tratándose de tensoactivos con diferentes afinidades respecto al suelo, la salinidad juega un papel muy importante, siendo el suelo más conductivo en los casos estudiados en este trabajo el suelo 3, con lo observado se concluye que es a partir de esa profundidad donde se podrá observar la migración de especies.

El potencial Z de los suelos se determinó en las mismas condiciones de los parámetros anteriores. Se presenta en la figura 4.12 (a)-(c) los gráficos obtenidos para cada uno de los

tensoactivos utilizados (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10. Como puede verse en la figura 4.9 los valores de potencial Z de los suelos en ausencia de tensoactivos son negativos, atribuido a las características de carga del suelo mismo y su profundidad, con valores de potencial de -2.298 para el suelo 1, -5.77 para el suelo 2 y -7.18 para el suelo 3. La adición de tensoactivo SDS (figura 4.12 (a)) incrementa los valores negativos del potencial en función de la concentración, esto es un fenómeno normal atribuido a la carga efectiva el tensoactivo aniónico, finalmente este efecto favorece la potencial migración de especies.

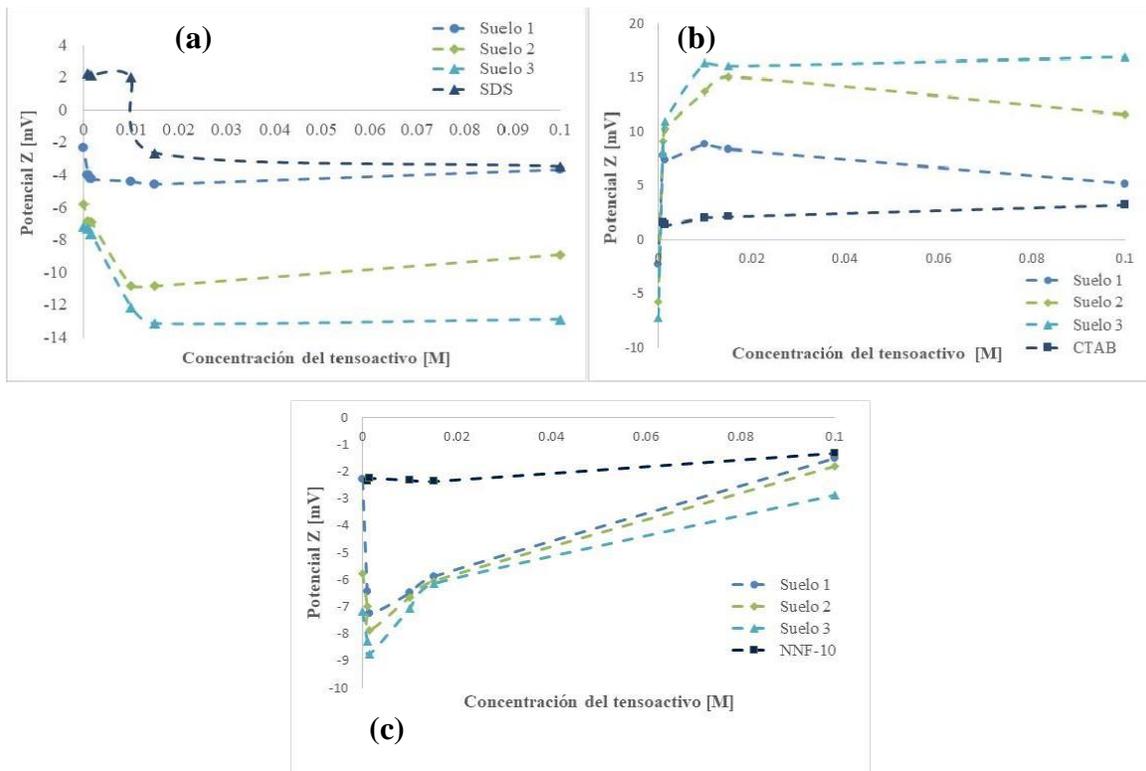


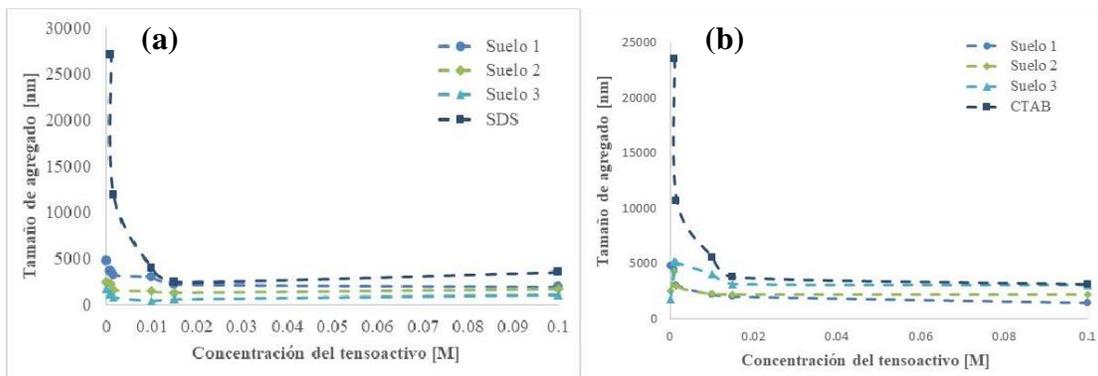
Figura 4.12. Variación del potencial Z en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.

Para el caso de un tensoactivo catiónico el potencial se incrementa los valores del potencial hasta hacerlos positivos en función de la concentración del mismo (figura 4.12 (b)), esto es normal debido a la carga efectiva del tensoactivo catiónico (cargas positivas), este comportamiento aparentemente contrario, ha sido reportado por otros autores [5] que lo consideran una posibilidad para la migración de especies electroactivas en este espectro de carga, por lo que se establece que para los sistemas de estudio, el uso de un tensoactivo

catiónico (CTAB) generaría sistemas dinámicos donde existe migración tanto de especies aniónicas como catiónicas presentes en el sustrato.

Ahora bien con un tensoactivo de características no-iónicas (NFF-10), como puede verse en la figura 4.12 (c), todos los valores fueron negativos, atribuido a las características de carga del suelo mismo y su profundidad. Al añadir un tensoactivo no iónico al suelo incrementa los valores del potencial en función a la concentración del mismo, debido a la carga efectiva presente en el tensoactivo, llegando a valores cercanos a cero, esto equivale a establecer que el sistema se está volviendo estable en sus cargas a altas concentraciones de tensoactivo [71].

Por último en la figura 4.13 (a)-(c), se presenta la evaluación del tamaño de los agregados formados por efecto de la concentración de tensoactivo (SDS, CTAB, NFF-10) adicionado al suelo. En la figura 4.13 (a), se observa para el tensoactivo aniónico SDS, que el tamaño de agregado disminuye con el incremento de la concentración del tensoactivo, en lo general es un fenómeno esperado, ya que los tensoactivos tienden a favorecer la dispersión de los sistemas con partículas suspendidas, favoreciendo la disminución del tamaño de las agrupaciones. También es posible observar que la profundidad de la muestra también tiene un efecto en el tamaño de agregado, con menores tamaños de partícula para el suelo 3 (60 cm), esto también es observable con el análisis granulométrico por tamizado de las muestras, el suelo 3 presento un mayor porcentaje másico de la fracción para tamaños < 0.0074 mm ($>$ malla 200)



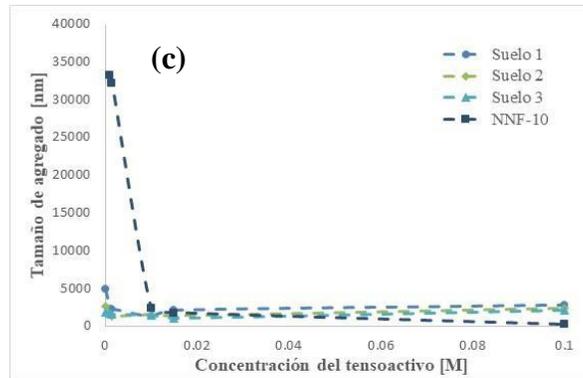


Figura 4.13. Variación del tamaño de agregado en sistemas tensoactivo (a) SDS, (b) CTAB y (c) NNF-10 /suelo.

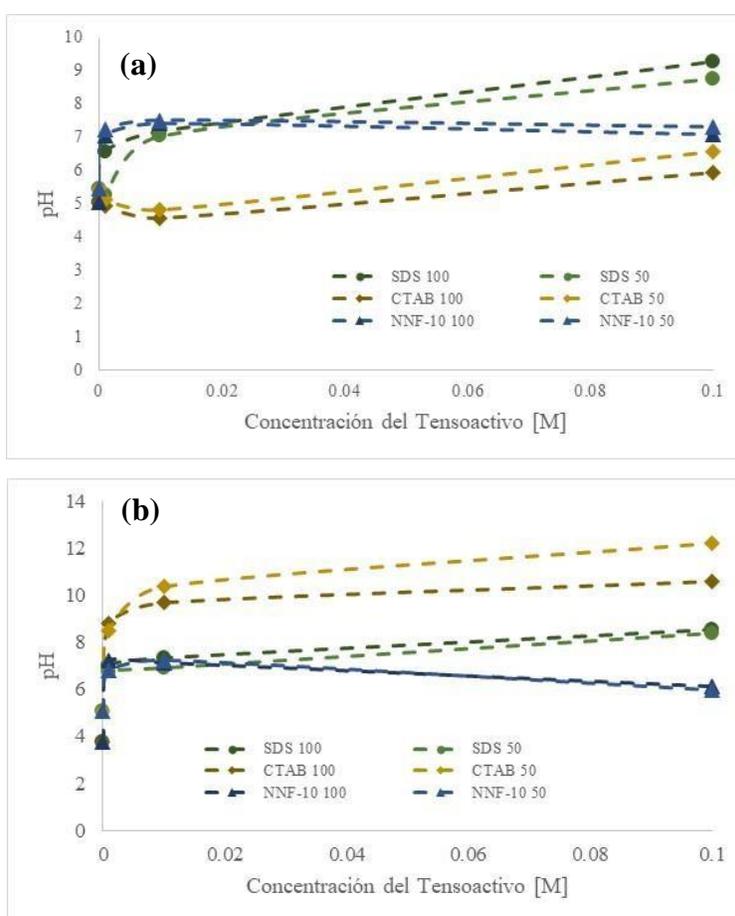
Para los casos de los tensoactivos catiónico (figura 4.13 (b)) y no-iónico (figura 4.13 (c)) se observa el mismo comportamiento, dispersión de las partículas por efecto de la concentración del tensoactivo, en general es posible establecer que no existe una diferencia significativa en el tamaño de agregado, en función de la naturaleza activa de los diferentes tensoactivos estudiados en este trabajo, todos ellos demuestran cualidades para disipar los agregados (disminuir el tamaño), finalmente esta es la principal característica de los compuestos con capacidades para modificar las propiedades superficiales de los sistemas que los contienen. Otro punto importante a discutir reside en el hecho de que estos sistemas están probados bajo la premisa de que no existe contaminación en ellos, el suelo es limpio (sin compuestos contaminantes) solo posee sus componentes naturales como el caso del Si, minerales como el Mg, Ca, Na, entre otros; y los surfactantes solo existen en medio acuoso, para los siguientes sistemas a evaluar, se procede a incluir a los asfaltenos, principal grupo de compuestos con múltiples componentes, cargas y efectos potenciales de migración.

Para experimentos posteriores se redujeron el número de concentraciones de tensoactivo utilizadas, dado que las tendencias generales son reproducibles en función del incremento del parámetro, por lo que se continuo con las concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1 M.

4.5. Sistemas Tensoactivo – Asfalteno – Suelo.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, se presenta el estudio de los sistemas complejos tensoactivo/asfalteno/suelo, donde se analiza el efecto de la participación de los asfaltenos del crudo Aguacate (50 y 100 mgL⁻¹) en cada variable fisicoquímica estudiada en este trabajo, pH, conductividad, potencial Z y tamaño de agregado, esto para los tres tipos de suelos evaluados (S1, S2 y S3), los tres tensoactivos con diferente carga iónica (SDS, CTAB y NNF-10) a tres concentraciones (0.001, 0.01 y 0.1 M) y en ausencia del mismo.

4.5.1 Efecto del pH



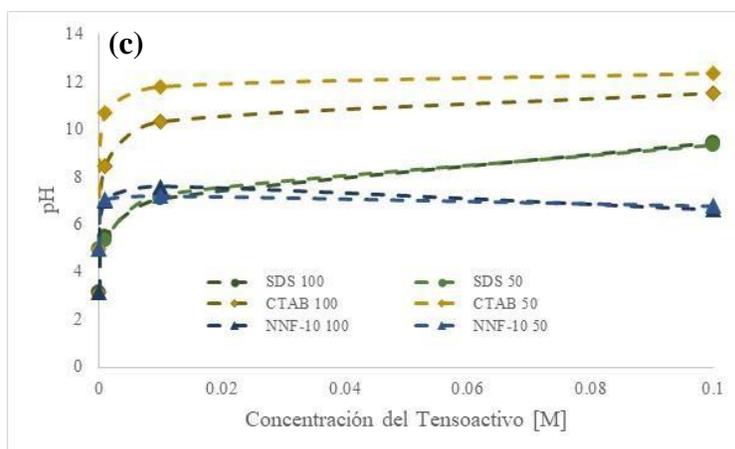


Figura 4.14. Variación del pH en los sistemas tensioactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).

En la figura 4.14 (a) – (c) se muestra el comportamiento del pH en función de la concentración del surfactante y del asfalto para diferentes profundidades de suelo, (a) S1 = 0 cm, (b) S2 = 30 cm, (c) S3 = 60 cm. Se observan que los suelos en ausencia de tensioactivo presentan bajos valores de pH, entre 4 y 5, (sistemas ácidos), esto se atribuye a la disociación de las sales (salinidad y surfactante) en el medio acuoso y a la carga de los asfaltos (negativa). Para una concentración de 0.001 M de tensioactivo en todos los casos ya existe un incremento del pH con valores cercanos o superiores a 7. Para el caso específico del tensioactivo de tipo aniónico (SDS), el incremento de la concentración promueve la alcalinización del sistema, esto se atribuye a la orientación de carga de la molécula tensioactiva (aniónicas) sobre los iones del entorno, generados por las sales presentes en el suelo. Por otra parte, el suelo 1 exhibe las mayores diferencias y acidez en comparación con los otros suelos, este suelo es el superficial y el que más alta salinidad posee.

Cuando se tiene un tensioactivo con características catiónicas (carga efectiva positiva), el efecto por la adición de este se observa con el incremento de la alcalinidad, hasta valores de pH superiores a 12, de manera más pronunciada a la observada por el tensioactivos SDS. Este comportamiento es atribuido a la carga efectiva del tensioactivo (catiónico) y que es contraria a la naturaleza ácida del suelo (pH entre 4-5). En general, se establece que el suelo 3 exhibe los mayores valores de alcalinidad en comparación a los otros suelos, siendo el más alejado a la superficie (60 cm profundidad), por lo que presenta menos salinidad. Caso contrario el suelo 1, que presenta el comportamiento más alejado de lo que bibliográficamente se espera

con valores alcalinos pero bajos y comportamientos que son regidos por la cantidad de sales (iones) presentes en ese estrato de suelo [5].

Para el caso de tensoactivos cuya contribución iónica es nula (tensoactivos no-iónicos), el NNF-10 modula el pH del suelo los cuales presentan valores de pH prácticamente neutros, entre 6 y 7 en todo el intervalo de concentraciones de tensoactivo estudiadas, la migración en sistemas con esta naturaleza es atribuida a las especies preexistentes en el suelo, en este caso las que son producto de la disociación de las sales en el medio acuoso y a la carga efectiva presente en el asfalteno dopante. Por otra parte, al incrementar la concentración del tensoactivo se promueve una mínima acidificación del sistema (pH mínimo observado 6.2), con el predominio del pH del suelo que es ácido. Ahora bien, el suelo 1 exhibe las mayores diferencias y acidez en comparación con los otros suelos, ya que este suelo es superficial y el que posee la mayor salinidad.

En lo general, la variación de la concentración de asfaltenos, no produce cambios relevantes en el pH de los sistemas estudiados, estos valores son similares y estables a lo largo de todas experimentos realizados, de acuerdo a los resultados obtenidos, en general se establece que aunque los agregados asfálticos son especies anfotéricas por excelencia, debido a la presencia de grupos aminos ($R_2NH:$) y de ácidos carboxílicos ($RCOOH$) en su estructura molecular promedio, cuando dichos agregados se adsorben en la interfase, pueden tener diferentes cargas en la superficie dependiendo del pH, adquiriendo cargas parciales positivas o negativas, que pueden generar fuerzas de interacciones electrostáticas tipo Van Der Waals, siendo el trabajo del tensoactivo promover esta movilidad por efecto de su carga.

Finalmente se establece que los cambios de pH tienen efectos a nivel interfacial, sin embargo se observa que las características intrínsecas del suelo, generan sistemas estables que son función las cualidades iónicas del tensoactivo utilizado.

4.5.2 Efecto en la conductividad

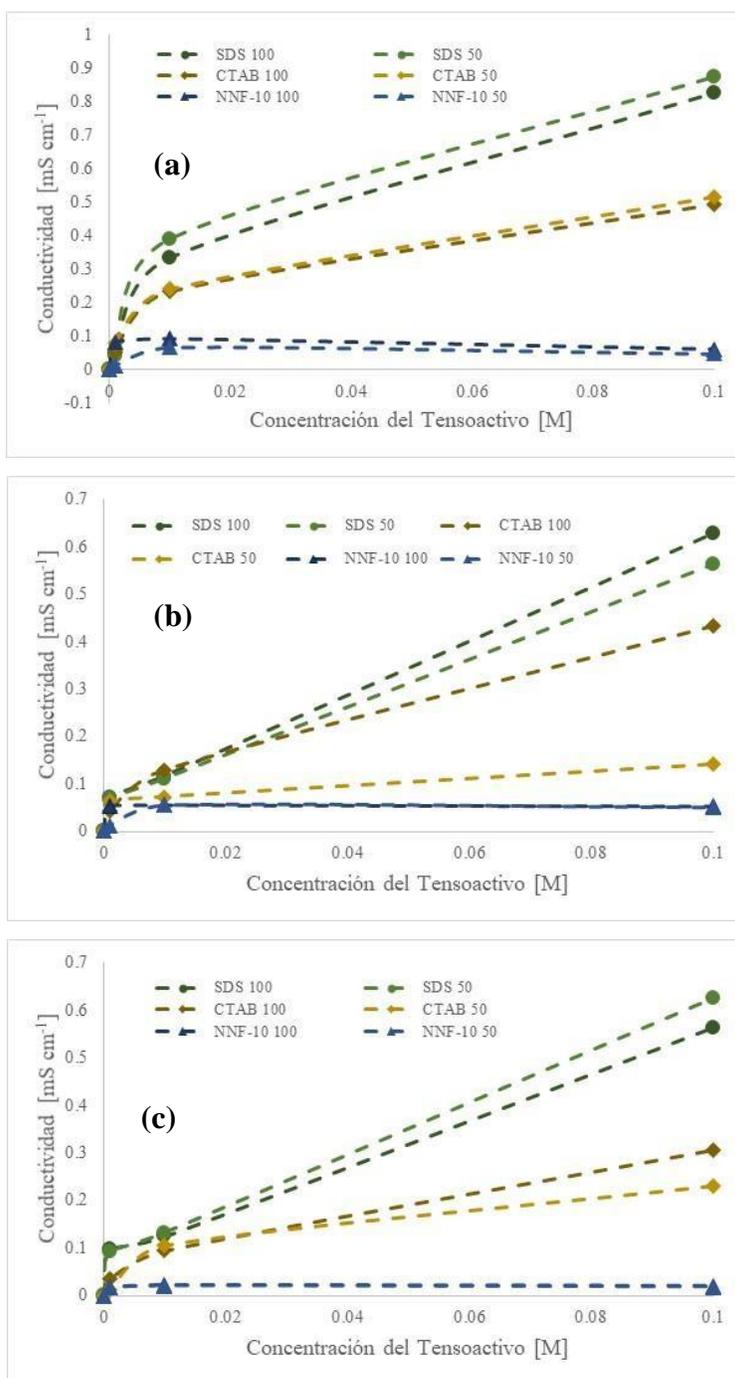


Figura 4.15. Variación la conductividad en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).

En las figuras 4.15 (a) – (c), se presenta el efecto de los diferentes surfactantes en la conductividad de los sustratos analizados. Se observa que el comportamiento de la

conductividad es directamente proporcional a la concentración del surfactante, teniendo una pendiente positiva y en incremento con la concentración del tensoactivo utilizado, esto se atribuye a la forma en la que interaccionan las especies del sistema en bajas concentraciones, dado que no existen los impedimentos de saturación, se trabaja por debajo de la concentración micelar crítica de los tensoactivos. Cuando se analiza el efecto de la carga efectiva de los tensoactivos se tiene que el SDS (aniónico, carga efectiva negativa) posee los valores de conductividad más elevados (entre 0.5 y 0.9 mS cm⁻¹), esto parece derivar del efecto sinérgico entre la conductividad del suelo y el surfactante mismo. Para el caso del catiónico CTAB, los valores de conductividad son menores (entre 0.2 y 0.5 mS cm⁻¹), pero sigue poseyendo las cualidades necesarias para promover la migración de especies adecuadas al tensoactivo de carga positiva.

Para los tensoactivos sin carga NNF-10 (no-iónico) se presentan los valores de conductividad más bajos observados (< 0.1 mS cm⁻¹), la carencia de carga efectiva por parte del surfactante si bien no impide la migración en su totalidad si se ve reducida considerablemente y como se observó en el estudio del pH esta movilidad será promovida por componentes preexistentes en el sustrato, estos generalmente son iones salinos (cloruros de sodio, magnesio y calcio), se observa su efecto en función de la profundidad de las muestras, de donde se obtiene que el suelo 1 (superficial; 0 cm) posee los valores de conductividad más elevados para todos los casos y conforme aumenta la profundidad de la muestra, disminuye la concentración de las sales, figura 4.15 (a). Lo anterior es asociado al ciclo del agua y su efecto en la lixiviación de cloruros. Finalmente es posible establecer que la cantidad de tensoactivo promueve la formación de micelas que a su vez favorecen el tránsito del impulso eléctrico, afectando los valores de la conductividad de manera directa. La cantidad de asfaltenos no ofrece cambios significativos en este estudio, con tendencias similares y diferencias que se consideran despreciables en el intervalo estudiado.

4.5.3 Efecto en el Potencial Z

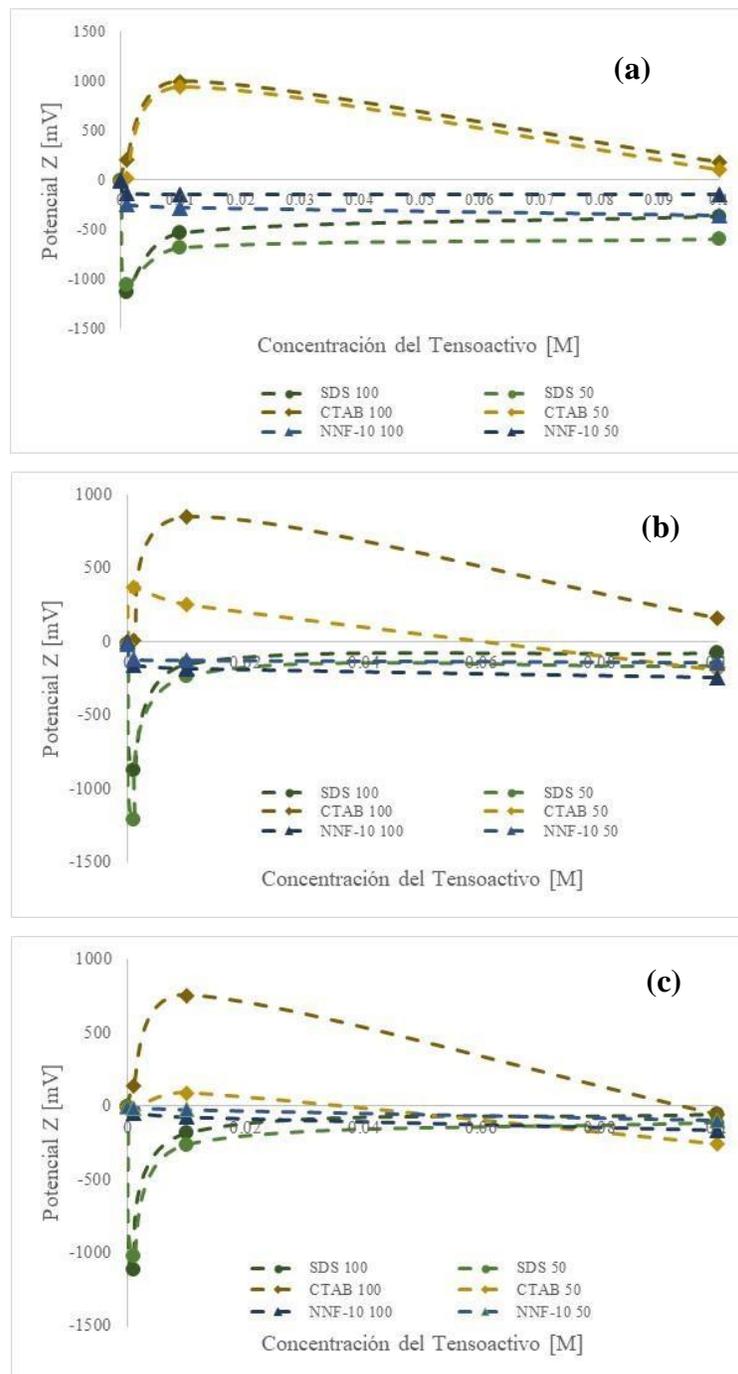


Figura 4.16. Variación del potencial Z en los sistemas tensoactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalto/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).

En cuanto al potencial Z de los sistemas estudiados se determinó en función de la concentración de los surfactantes estudiados, se presentan tres graficas en la figura 4.16 (a)-

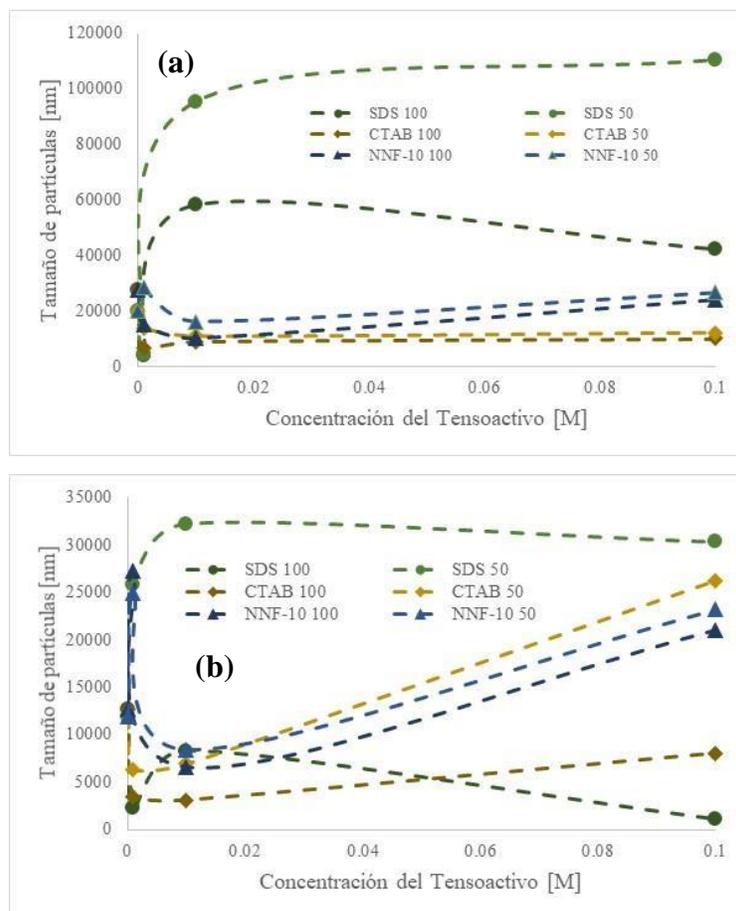
(c) para todos los suelos estudiados. En general se observa que los valores de potencial Z para el surfactante SDS (aniónico) son negativos entre -1100 y -1000 mV con incrementos en función de la concentración hasta valores de -100 mV, esto se atribuye además de la carga del surfactante a las características del suelo mismo y su profundidad, teniendo que a mayor profundidad el sistema se vuelve más estable (S3), con valores de potencial Z bajos cercanos a 0 mV, pero aun negativos. En apartados anteriores se demostró para sistemas individuales que este parámetro se hace más negativo con la profundidad de la muestra, siendo el orden suelo 1 (figura 4.16 (a)) < suelo 2 (figura 4.13 (b)) < suelo 3 (figura 4.16 (c)). En todos los casos se observan potenciales negativos, estos valores promueven la movilidad de las especies cargadas en el medio, sin embargo a la concentración límite (0.1 M) de este estudio los sistemas se estabilizan, un sistema estable si bien no es estático no favorece la migración eficiente.

Para el caso del tensoactivo de tipo catiónico (CTAB) y de los asfaltenos, se observa en las figuras 4.16 (a) – (c), que los valores de potencial Z son positivos, atribuido a la carga efectiva de un tensoactivo de este tipo en el suelo, siendo el orden suelo 1 (figura 4.16 (a)) > suelo 2 (figura 4.16 (b)) > suelo 3 (figura 4.16 (c)), inverso a lo observado para el tensoactivo aniónico, las características iónicas del suelo (negativo) tienden a acomodarse creando micelas inversas (parte positiva expuesta) debidas a la carga positiva del tensoactivo, este tipo de sistemas buscara una estabilidad de cargas donde predomine la de mayor “cantidad” en este caso el tensoactivo, la cantidad de cargas no está ligado a la concentración del mismo ya que se observa que a altas concentraciones el sistema cae (se revierte) acercándose a potenciales cercanos a 0 mV y en algunos casos incluso cruzando el eje (suelo 2 y 3) y hacia valores negativos, estas variaciones toman en cuenta la salinidad del medio, que lo vuelve complejo y con múltiples variables a analizar.

En el caso del surfactante no-iónico NNF-10 se observa que la propiedad analizada es negativa para los sustratos de estudio, esto se debe a la carga del suelo mismo y su profundidad siendo así, a mayor profundidad más negativo. Por otro lado, el incremento en la concentración del tensoactivo incrementa los valores de potencial Z para todos los suelos de estudio, a valores de potencial Z cercanos a 0 mV, esto hace que todos los sistemas estudiados con este tensoactivo sean de tipo estable, incluso más que a las condiciones de alta concentración (0.1 M) de los otros surfactantes. Estos resultados permiten establecer que

el tensoactivo de tipo no-iónico no es un buen promotor para la movilidad de especies, ya que minimiza significativamente el efecto de todas las variables estudiadas en esta propuesta, sirviendo como sistema comparativo contra otros surfactantes con cargas efectivas distintas. Finalmente, en el caso de la concentración de asfaltenos, si bien existe una diferencia entre las dos tendencias (50 y 100 mg L⁻¹), no es significativa en ninguno de los sistemas estudiados, estableciéndose que sin importar la cantidad, de asfaltenos, en este tipo de sistemas los surfactantes afectaran el valor del potencial Z pudiendo llegar al punto de carga neta cero (potencial Z = 0) en función del incremento de la concentración del mismo.

4.5.4 Efecto en el tamaño de agregados



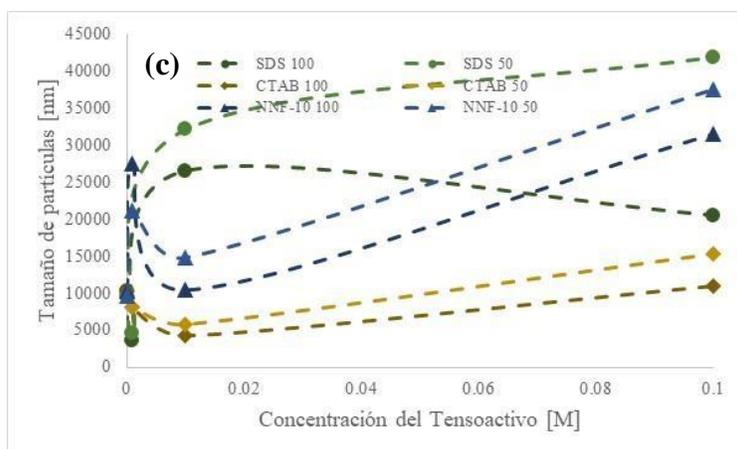


Figura 4.17. Variación del tamaño de agregado en los sistemas tensioactivo (SDS, CTAB, NNF-10)/asfalteno/suelo S1 (a), S2 (b), S3 (c).

En las figuras 4.17 (a) – (c), se muestra la distribución de tamaño de agregado del suelo en función de la concentración de surfactante y del asfalteno, se emplearon 2 concentraciones de asfaltenos, 50 y 100 mg L⁻¹, en lo general ambas concentraciones presentan valores de tamaño de partícula que se va incrementando con la concentración del surfactante, de tal modo que a 0.001 M no se aprecian diferencias significativas en el tamaño, y a 0.1 M las diferencias son mayores y presenta cambios significativos en el comportamiento de la variable.

Si se analiza el caso del surfactante aniónico (SDS) cuando se tienen concentraciones elevadas (> 0.01 M), se observa que los sistemas contienen partículas de mayor tamaño debido a los procesos de aglomeración y carga efectiva del suelo, asfalteno y surfactante, lo que lleva a establecer que se está trabajando con concentraciones por encima de la concentración máxima de micelación (CMC), bibliográficamente se conoce que la CMC es el punto máximo donde se observa el aglomeramiento de las partículas, y se reporta a 0.008 M en el caso del SDS solución acuosa a 25°C.

Un comportamiento general que se observa en todas las gráficas es la caída de los puntos correspondientes a la concentración de 0.1 M de SDS y 100 mgL⁻¹ de asfalteno, aquí el mayor efecto se debe al surfactante, si se considera que este tipo de moléculas están diseñadas para evitar, modular o disminuir la agregación tanto de asfaltenos como de aglomerados de suelo, se observa la disgregación o ruptura de los aglomerados ratificándose con la evidente reducción en su tamaño, de valores superiores a 100000 nm (suelo 1) hasta valores menores

a 5000 nm (suelo 2), Aunque el uso del surfactante aniónico (SDS) favorece la movilidad y migración, también impide los fenómenos de agregación de los asfaltenos, este comportamiento podría ser útil en sistemas selectivos de migración de especies.

Analizando el caso del tensoactivo catiónico (CTAB), se observa de manera general (figura 4.17 (a)-(c)) que es el tensoactivo con el menor tamaño de agregados, que el incremento del tamaño de agregación está en función del incremento de concentraciones con valores que rondan los 15000 nm aproximadamente para ambas concentraciones de asfalto, si tomamos en cuenta que es un tensoactivo de tipo catiónico (positivo) con carga contraria al suelo y a los asfaltenos, que son negativos tenemos un efecto de micelación inverso, donde las cargas del medio dominan la formación de las micelas y la parte positiva del surfactante queda atrapada. Este comportamiento se observa también en los valores del potencial Z donde se cuantifican valores positivos al parámetro.

Para el caso del tensoactivo no-iónico (NNF-10) en la figura 4.17 (a) – (c), se muestra la distribución de tamaño de partículas del suelo en función de la concentración de este y los asfaltenos. Este tensoactivo carece de carga efectiva, de modo que todo que pueden actuar sus dos componentes cargados y generar un sistema que favorezca la formación de agregados de forma selectiva, es decir si existen moléculas con carga positiva generara micelas inversas, si se encuentran con carga negativa micelas directas, si se sabe que el suelo y los asfaltenos son negativos por naturaleza genera micelas directas, comportamiento similar al SDS (surfactante aniónico) pero sin llegar a los tamaños observados en ese tensoactivo, por tanto se observan tamaños de agregado superiores a los 15000 nm observados en el CTAB pero menores a los 100000 nm del SDS.

En lo general se observa que el uso de tensoactivos influye en la formación de agregados de suelos y asfaltenos, esta formación es propiciada por la cantidad de especies de asfaltenos presentes, entre más asfaltenos más probable es la aglomeración, la salinidad también juega un papel importante, esta es directamente proporcional a la profundidad de la muestra y laa formación de aglomerados se favorece, además son de mayor tamaño para el suelo 1 que es el que posee la más alta salinidad, mayor conductividad a pH aproximadamente neutros. Todos estos resultados permiten establecer que es más factible la migración y el transporte en sustratos (suelos) asociados a un surfactante con características aniónicas, el

dodecilsulfato de sodio (SDS), promovió el potencial Z y cada una de las variables estudiadas en estos sistemas. Se presenta el Apéndice 1 con la tabla de resultados numéricos, como soporte de las gráficas mostradas en este apartado.

Conclusiones PARCIALES

Se presentan las conclusiones parciales de las actividades realizadas hasta el momento.

- Las muestras de suelo estudiadas al ser analizadas por granulometría por tamizado, se concluyó que son de tipo franco arcilloso, con baja porosidad y permeabilidad, según triángulo textural de la USDA.
- La salinidad del suelo se vio afectada por la profundidad de la muestra, siendo la muestra con mayor salinidad la superficial con niveles superiores a los 100 mg L⁻¹. Este parámetro repercute de forma importante en las variables de estudio.
- Se analizaron las características de los crudos propuestos originalmente en este estudio (Aragón y Aguacate). A raíz de ellos se decidió trabajar con el crudo Aguacate (13.79%) debido a sus características composicionales, que favorecen mejor este estudio, con un contenido de asfaltenos superior al crudo Aragón (0.17%).
- Según los análisis del crudo Aguacate, se determinaron sus propiedades físicas, encontrando que según el valor de densidad, gravedad específica y °API, el crudo es de tipo pesado.
- Se decidió trabajar con tres tipos de tensoactivos SDS, CTAB y NNF-10, debido a la salinidad, SARA y °API del crudo y suelos propuestos. Estos tensoactivos poseen diferentes afinidades debidas a sus diferentes estructuras y componentes químicos.
- En lo general el pH es un parámetro que se ve afectado según el suelo (pH alcalinos), según los asfaltenos (pH ácidos) y en sistemas combinados encontramos pH con preponderancia neutra.
- La conductividad, se ve promovida por el tensoactivo SDS en función de su concentración, pero que no tiene mucho impacto en la profundidad del suelo, siendo observado sus mayores cambios en sistemas combinados, con altas concentraciones de tensoactivo SDS.

- El potencial Z también se ve promovido por la aplicación del tensoactivo SDS, en función de este parámetro se encontraron sistemas más estables y que se acercaban al valor mínimo de carga. La profundidad de los suelos afecta el parámetro debido a la salinidad de las mismas.
- El tamaño de agregado se ve incrementado con la concentración e asfaltenos y la presencia de sustratos asociados. Sin embargo el tensoactivo SDS, inhibe la formación de estos agregados, reduciendo su tamaño en función de la concentración.
- Es necesario analizar de forma más profunda y adecuada los resultados, comparando y enfrentando contra las referencias bibliográficas y los demás tensoactivos propuestos en esta tesis.

Bibliografía

- [1] Vane, L. M., & Zang, G. M. (1997). Effect of aqueous phase properties on clay particle Z potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3), 1-22.
- [2] Güngör, N., Alemdar, A., Atici, O., & Ece, I. O. (2001). The effect of SDS surfactant on the flow and Z potential of bentonite suspensions. *Materials Letters*, 51(3), 250-254.
- [3] Kaya, A., & Yukselen, Y. (2005). Z potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. *Journal of hazardous materials*, 120(1-3), 119-126.
- [4] Urum, K., Grigson, S., Pekdemir, T., & McMenamy, S. (2006). A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere*, 62(9), 1403-1410.
- [5] Vega, S. S., Urbina, R. H., Covarrubias, M. V., & Galeana, C. L. (2009). The Z potential of solid asphaltene in aqueous solutions and in 50: 50 water+ ethylene glycol (v/v) mixtures containing ionic surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 69(3-4), 174-180.
- [6] Moayedi, H., Asadi, A., Moayedi, F., & Huat, B. B. (2011). Z potential of tropical soil in presence of polyvinyl alcohol. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6(5), 1294-1306.
- [7] Moayedi, H., Asadi, A., Huat, B. B., & Kazemian, S. (2011). Z potential of organic soil in presence of calcium chloride, cement and polyvinyl alcohol. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6, 4493-4503.
- [8] Moayedi, H., Huat, B. B., Kazemian, S., & Mohammad, T. A. (2012). Effect of stabilizer reagents on Z potential of kaolinite and its relevance to electrokinetic treatment. *Journal of dispersion science and technology*, 33(1), 103-110.
- [9] Boulakradeche, M. O., Akretche, D. E., Cameselle, C., & Hamidi, N. (2015). Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants. *Electrochimica Acta*, 174, 1057-1066.
- [10] Fardin, A. B., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2021). Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants. *Journal of Environmental Management*, 277, 111422.
- [11] Ramírez Carvajal, R. (1997). Propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos.

- [12] Edward J. Tarbuck, F. K. (2005). Ciencias de la tierra: Una introducción a la Geología Física. Madrid, España: Pearson Prentice Hall
- [13] Moreno Ramón, H., Gisbert Blanquer, J. M., & Ibañez Asensio, S. (2010). L'estructura del sòl.
- [14] Flores, L., & Alcalá, J. (2010). Manual de procedimientos analíticos: laboratorio de física de suelos. *Departamento de Edafología, Instituto de Geología UNAM*.
- [15] Carvajal, R. R. (1997). Propiedades físicas químicas y biológicas de los suelos. Santa Fé de Bogotá: Produmedios.
- [16] Cajas, E. S. C. Propiedades Químicas del Suelo.
- [17] Stigliani, W. M. (1988). Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental monitoring and assessment*, 10(3), 245-307.
- [18] Coria, I. (2007). Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *Centro de Altos Estudios Globales*, <http://www.sustentabilidad.uai.edu.ar/pdf/ing/UAIS-IGA-600-001>, 20.
- [19] «litoclean,» [En línea]. Available: <https://www.litoclean.es/descontaminacion-de-suelos>. [Último acceso: 9 Junio 2020]
- [20] Offprint, J. N. E. T. (1990). Coupled Flow Equations for Water, Electricity and Ionic Contaminants through Clayey Soils under Hydraulic, Electrical and Chemical Gradients. *J. Non-Equilib. Thermodyn*, 15(3).
- [21] Cherifi, M., Hazourli, S., Pontvianne, S., Leclerc, J. P., & Lapique, F. (2011). Electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge. *Desalination*, 281, 263-270.
- [22] Virkutyte, J., Sillanpää, M. y Latostenmaa, P. (2002). Remediación electrocinética de suelos: descripción general crítica. *Ciencia del medio ambiente total*, 289 (1-3), 97-121.
- [23] Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental science & technology*, 27(13), 2638-2647.
- [24] Hicks, R. E., & Tondorf, S. (1994). Electrorestoration of metal contaminated soils. *Environmental science & technology*, 28(12), 2203-2210.
- [25] Acar, Y. B., Gale, R. J., Hamed, J., & Putnam, G. (1990). Acid/base distributions in electrokinetic soil processing. *Transportation Research Record*, (1288).

- [26] Hamed, J., Acar, Y. B., & Gale, R. J. (1991). Pb (II) removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of geotechnical engineering*, 117(2), 241-271
- [27] Acar, Y. B., Hamed, J. T., Alshawabkeh, A. N., & Gale, R. J. (1994). Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current. *Geotechnique*, 44(2), 239-254.
- [28] Eykholt, G. R., & Daniel, D. E. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of geotechnical engineering*, 120(5), 797-815.
- [29] Reddy, K. R., Parupudi, U. S., Devulapalli, S. N., & Xu, C. Y. (1997). Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3), 135-158.
- [30] Haran, B. S., Popov, B. N., Zheng, G., & White, R. E. (1996). Development of a new electrokinetic technique for decontamination of hexavalent chromium from low surface charged soils. *Environmental progress*, 15(3), 166-172.
- [31] Shapiro, A. P., & Probst, R. F. (1993). Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science & Technology*, 27(2), 283-291.
- [32] M. E. y. K. M. Lindgren E.R., *Electrokinetic remediation of unsaturated soils.*, American Chemical Society Symposium Series , pp. 554, 33-50, 1994.
- [33] Lorenz, P. B. (1969). Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds. *Clays and Clay minerals*, 17(4), 223-231.
- [34] Hamed, J. T., & Bhadra, A. (1997). Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous materials*, 55(1-3), 279-294.
- [35] A. Y. y. A. A.N, *Electrokinetic remediation 1. Pilot scale test with Pb-spiked kaolinite.*, J. Geotech. Eng., pp. 122, 173-185, 1996.
- [36] Gautam, K. K., & Tyagi, V. K. (2006). Microbial surfactants: a review. *Journal of Oleo Science*, 55(4), 155-166.
- [37] Stoyanov, S. D., Rehage, H., & Paunov, V. N. (2003). Novel surface tension isotherm for surfactants based on local density functional theory. *Physical review letters*, 91(8), 086102.
- [38] Liu, Z., Laha, S., & Luthy, R. G. (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. *Water Science and Technology*, 23(1-3), 475-485.

- [39] Perfumo, A., Banat, I. M., Canganella, F., & Marchant, R. (2006). Rhamnolipid production by a novel thermophilic hydrocarbon-degrading *Pseudomonas aeruginosa* AP02-1. *Applied microbiology and biotechnology*, 72(1), 132.
- [40] Nitschke, M., Costa, S. G., Haddad, R., G. Gonçalves, L. A., Eberlin, M. N., & Contiero, J. (2005). Oil wastes as unconventional substrates for rhamnolipid biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* LBI. *Biotechnology progress*, 21(5), 1562-1566.
- [41] Mukherjee, S., Das, P., & Sen, R. (2006). Towards commercial production of microbial surfactants. *TRENDS in Biotechnology*, 24(11), 509-515.
- [42] Makkar, R. S., & Cameotra, S. S. (1998). Production of biosurfactant at mesophilic and thermophilic conditions by a strain of *Bacillus subtilis*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 20(1), 48-52.
- [43] Brown, M. J. (1991). Biosurfactants for cosmetic applications. *International journal of cosmetic science*, 13(2), 61-64.
- [44] Tímár-Balázsy, Á. & Eastop, D. (1998). *Chemical principles of textile conservation*. Routledge.
- [45] Kim, E. J., & Shah, D. O. (2002). Cloud point phenomenon in amphiphilic drug solutions. *Langmuir*, 18(26), 10105-10108.
- [46] Kim, E. J., & Shah, D. O. (2003). A cloud point study on the micellar growth of an amphiphilic drug in the presence of alcohol and ionic surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(33), 8689-8693.
- [47] Kim, H. S., Jeon, J. W., Kim, B. H., Ahn, C. Y., Oh, H. M., & Yoon, B. D. (2006). Extracellular production of a glycolipid biosurfactant, mannosylerythritol lipid, by *Candida* sp. SY16 using fed-batch fermentation. *Applied microbiology and biotechnology*, 70(4), 391-396.
- [48] Van Os, N. M., Haak, J. R., & Rupert, L. A. M. (2012). *Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants*. Elsevier.
- [49] Kissa, E. (Ed.). (2001). *Fluorinated surfactants and repellents* (Vol. 97). CRC Press.
- [50] Ron, E. Z., & Rosenberg, E. (2001). Natural roles of biosurfactants: Minireview. *Environmental microbiology*, 3(4), 229-236.
- [51] Shukla, D., & Tyagi, V. K. (2006). Anionic gemini surfactants: a distinct class of surfactants. *Journal of oleo science*, 55(5), 215-226.

- [52] Shukla, D., & Tyagi, V. K. (2006). Cationic gemini surfactants: a review. *Journal of oleo science*, 55(8), 381-390.
- [53] Bernal P. “Guía de técnicas utilizadas en el proceso de muestras de canal para el análisis bioestratigráfico con nanofósiles calcáreos” Petróleos mexicanos, subgerencia de operación geológica. 2000.
- [54] Perez V., Naranjo J., Valdez M., Benites Y., Garcia T., “Manual de técnicas analíticas para análisis de suelo, foliar, abonos orgánicos y fertilizantes químicos”. Instituto Nacional de Ciencia Agrícolas. 2010.
- [55] Careaga J., Rosquet M., Flores V., Vega R., Rodríguez F., Calderón F., “Zonificación agroecológica de la sierra norte de Puebla”. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Instituto de suelos, Ministro de la agricultura de Cuba: secretaria de Desarrollo Social del Estado de Puebla, 2005.
- [56] Lee D., Cody R., Kim D., Choi S. “Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil”. *Environmental International*. Vol. 27, No. 8, pág. 681-688. 2002.
- [57] Holliday V. “Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods” 2nd edition. Ed. Klute. 1990.
- [58] Lee D., Cody R., Hoyle E. “Laboratory evaluation of the use of surfactants from ground water remediation and the potential for recycling them” *Groundwater Monitoring & remediation*. Vol. 21, No. 1, pág. 49-57. 2001
- [59] Mesa J., Quintero G., Vizcano A., Jaimes D., Riaño S., García J. “Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburo derivado de petróleo”. *Nova*. Vol. 4, No. 5, pág. 82-93. 2006.
- [60] Ramírez L., Arguelles R. “Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos”. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. Vol. 6, No. 2, pág. 119-126. 2005.
- [61] Zúñiga E., Saravia O., Guependo C., Ospina R. “Evaluación de tecnologías para la recuperación de suelos degradados por salinidad”. *Revista Facultad Nacional de agronomía*. Vol. 64, No. 1, pág. 5769-5779. 2011.
- [62] Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Mohammad M. “The relationship between SARA fraction and crude oil stability”. *Egyptian Journal of Petroleum*. Vol. 26, pág. 209- 213.2017.

- [63] Chori M., Hamouda A, in: SPE-141329-MSSPE International symposium on oilfield Chemistry, 11-13 April. 2017.
- [64] Higuerey I., Orea M., Pereira P. “Estimation of visbroken and selective catalitic steam craked product stability using iastracan TLC-FID”. Fuel Chem. Div. Prepr. Vol. 47. No.2, pág. 656-658. 2002.
- [65] Mullins O., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A., Morales Y., Mostowfi F., Goual L., Cooper T. “Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model”. Energy & Fuels. Vol. 26. No. 7, pág. 3986–4003. 2012.
- [66] Figueraulo J., Davila M. “Química Física del ambiente y de los procesos medio ambientales”. 1era. Edición. Ed. Reverte. 2004.
- [67] Montes R. “Ecotoxicological effect of crude oil on the first stage of Emerita Analoga Astipson, 1857 (Decapoda: Anomura)”. Biologist (Lima). Vol. 6, No. 2, pág. 101-111. 2008.
- [68] Hernández V., Lárez M., García V. “Evaluación de la toxicidad de un suelo contaminado con diferentes tipos de crudos sobre la germinación de dos pastas tropicales”. Biogro. Vol.29, No.2, pág. 73-82. 2017.
- [69] Đalović, G., Jocković, D. S., Dugalić, G. J., Bekavac, G. F., Purar, B., Šeremešić, S. I., & Jocković, M. D. (2012). Soil acidity and mobile aluminum status in pseudogley soils in Čačak–Kraljevo basin. Journal of the Serbian Chemical Society, 77(6), 833-843.
- [70] Fassbender, H., & Bornemiza, E. (1994). Química de suelos: con énfasis en América Latina (2.a Ed.). San José, Costa Rica: IICA.
- [71] Hunter, R. J. (2013). *Zeta potential in colloid science: principles and applications* (Vol. 2). Academic press.

Apéndices

Datos sistemas Tensoactivo SDS/asfaltenos Aguacate/suelos.

pH						
Asf [mg L ⁻¹]	100	50	100	50	100	50
Surf-SDS [M]	Suelo 1	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 3
0.1	9.28	8.77	8.55	8.41	9.45	9.32
0.01	7.18	7.04	7.34	6.92	7.08	7.22
0.001	6.57	5.25	7.02	6.77	5.47	5.35
0	5.04	5.45	3.76	5.06	3.15	4.96

Conductividad [mS cm ⁻¹]						
Asf [mg L ⁻¹]	100	50	100	50	100	50
Surf-SDS [M]	Suelo 1	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 3
0.1	0.825	0.873	0.628	0.562	0.564	0.625
0.01	0.333	0.389	0.117	0.111	0.125	0.132
0.001	0.0489	0.0422	0.0728	0.0684	0.0989	0.0916
0	0.000426	0.00033	0.000381	0.000208	0.000182	0.000259

Tamaño de agregado [nm]						
Asf [mg L ⁻¹]	100	50	100	50	100	50
Surf-SDS [M]	Suelo 1	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 3
0.1	42300	11380	1176	30323	20540	41893
0.01	58217	95440	8326	32237	26537	32107
0.001	3801	4590	2264	25800	3572	4688
0	27752	20159	12622	11954	10294	9572

Potencial Z [mV]						
Asf [mg L ⁻¹]	100	50	100	50	100	50
Surf-SDS [M]	Suelo 1	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 3
0.1	-371.33	-596.67	-76.67	-166.33	-54	-112
0.01	-540	-683.33	-155	-238.67	-185.67	-263.33
0.001	-1136.67	-1054.33	-872.67	-1210	-1120	-1022.67
0	-16.7	-14.9	-16.67	-19.03	-4.49	-7.68



Anexos

3050 Spruce Street
Saint Louis, Missouri 63103 USA
Telephone 800-325-5832 • (314) 771-5765
Fax (314) 286-7828
email: techserv@sial.com
sigma-aldrich.com

Product Information

Hexadecyltrimethylammonium bromide

Product Description Molecular
Formula: C₁₉H₄₂BrN Molecular
Weight: 364.5
CAS Number: 57-09-0
Melting Point: 237-243 °C¹
Critical Micelle Concentration (CMC): 0.92 to 1.0 mM (water)^{2,3}
Aggregation number: 61 (water, 25 °C), 169 (13 mM KBr)^{2,4}
pH: 6.0-7.5 (0.1 M H₂O, 0 °C).⁵
Synonyms: CTAB, cetrimonium bromide, *N,N,N*-trimethyl-1-hexadecanaminium bromide, cetyltrimethylammonium bromide¹

This product is designated as Molecular Biology grade and is suitable for use in DNA precipitation. It has been analyzed for the absence of nucleases.

Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) is a bactericidal, cationic detergent. Its activity is neutralized by soaps and anionic detergents, such as sodium dodecyl sulfate (SDS). Trimethylammonium bromide compounds form insoluble complexes with SDS.³ CTAB is active at alkaline pH against both Gram positive and Gram negative organisms.⁶

CTAB has been used for the isolation of plant high molecular weight DNA (by a rapid method)⁷ as well as plant DNA for use in PCR analysis.^{7,8,9} It has been utilized to precipitate nucleic acids.^{7,8,10,11}

CTAB provides enhancement of Concanavalin A mediated agglutination.¹² It has been used for the determination of protein molecular weights in electrophoretic systems and for the CMC determination of detergents.^{13,14,15} CTAB has also been utilized as a titrant for potentiometric titration of perchlorate and as a phase-transfer catalyst in reduction of arenes and heterocyclic compounds.^{16,17}

Precautions and Disclaimer

For Laboratory Use Only. Not for drug, household or other uses.

Preparation Instructions

The product is soluble in water (100 mg/ml). It is freely soluble in alcohol; sparingly soluble in acetone. It is practically insoluble in ether and benzene.¹

Storage/Stability

The product is stable in acid solution.¹

References

1. The Merck Index, 12th ed., Entry# 2068.
2. Neugebauer, J. M., Detergents: An Overview. *Meth. Enzymol.*, **182**, 239-253 (1990).
3. Protein Purification Applications: A Practical Approach, Harris, E. L. V., and Angal, S., eds., IRL Press at Oxford University Press (New York, NY: 1990), p. 71.
4. Helenius, A., and Simons, K., Solubilization of Membranes by Detergents. *Biochim. Biophys. Acta.*, **415(1)**, 29-79 (1975).
5. Fluka Biochemika 1989 Handbook, p. 557.
6. Data for Biochemical Research, 3rd ed., Dawson, R. M. C., et al., Oxford University Press (New York, NY: 1986), p. 287.
7. Murray, M. G., and Thompson, W. F., Rapid Isolation of High Molecular Weight Plant DNA. *Nucleic Acids Res.*, **8(19)**, 4321-4325 (1980).
8. Short Protocols in Molecular Biology, 3rd ed., Ausubel, F. M., et al., Wiley (New York, NY: 1995), pp. 2-10.
9. Dempster, E. L., et al., Rapid DNA Extraction from Ferns for PCR-based Analyses. *Biotechniques*, **27(1)**, 66-68 (1999).

10. Gustincich, S., et al., A Fast Method for High-quality Genomic DNA Extraction from Whole Human Blood. *Biotechniques*, **11(3)**, 298-302 (1991).
11. Morimoto H., et al., Spectrophotometric Analysis of RNA and DNA Using Cetyltrimethylammonium bromide. *Anal. Biochem.*, **62(2)**, 436-448 (1974).
12. Isomaa, B., and Hagerstrand, H., ConA-mediated Agglutination in Rat T-lymphocytes is Enhanced by the Membrane-perturbing Agent CTAB. *Cell Mol. Biol.*, **32(5)**, 627-630 (1986).
13. Panyim, S., et al., A Simplified Gel Electrophoretic System and Its Validity for Molecular Weight Determinations of Protein-cetyltrimethylammonium Complexes. *Anal. Biochem.*, **81(2)**, 320-327 (1977).
14. Akins, R. E., et al., Cetyltrimethylammonium Bromide Discontinuous Gel Electrophoresis: Mr-based Separation of Proteins with Retention of Enzymatic Activity. *Anal. Biochem.*, **202(1)**, 172-178 (1992).
15. Samsonoff, C., et al., The Use of Coomassie Brilliant Blue for Critical Micelle Concentration Determination of Detergents. *J. Colloid Interface Sci.*, **109(2)**, 325-329 (1986).
16. Selig, W., A Titrant for Perchlorate: Cetyltrimethylammonium Bromide. *Talanta*, **26**, 1061-1064 (1979).
17. Januszkiewicz, K. R., and Alper, H., Exceedingly Mild, Selective and Stereospecific Phase-Transfer-Catalyzed Hydrogenation of Arenes. *Organometallics*, **2**, 1055-1057 (1983).

1 FEB/GCY/RXR 8/03

Sigma brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc.

Sigma-Aldrich, Inc. warrants that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see reverse side of the invoice or packing slip.

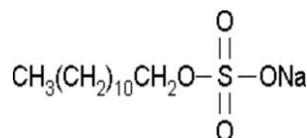
Anexo 2

Sigma-Aldrich[®]

www.sigmaaldrich.com

71725 / 71729 Sodium dodecyl sulfate

Synonyms: Dodecyl sulfate sodium
salt SDS
Sodium lauryl sulfate
Lauryl sulfate sodium
salt Dodecyl sodium
sulfate



CAS number: 151-21-3

Product Description:

Molecular	Formula:
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Molecular
Weight: 288.4 g/mol	Melting
Point:	204-
207 °C	

The BioUltra grade SDS has trace element analysis performed. Trace element analysis is often important for experiments where tight control of elemental contamination is required (i.e. NMR, ICP atomic emission and purification steps). The molecular biology quality is additionally tested on the absence of DNases, RNases, Phosphatases and Proteases. For common biochemistry work the BioUltra quality is recommended. SDS is an anionic detergent and wetting agent that is effective in both acid and alkaline solutions.¹ SDS has a wide variety of applications, but is most often used as a protein and lipid solubilization reagent. As a general rule for the solubilization of proteins, SDS should be used at its critical micelle concentration.² SDS is also a powerful protein denaturant. The effects of SDS on protein conformation has been published.^{3,4}

Comparisons between SDS and other detergents for solubilization of lipids, proteins, and its effect on enzymes activity has been published.^{2,5}

To remove SDS from protein samples, it is recommended to use Product No. 428698, Dowex[®] Retardation 11A8 Ion-Exchange Resin. This resin contains paired anion and cation exchange sites. Methods for SDS removal by ion exchange chromatography have been published.⁶ Methylene blue can be used to determine the amount of SDS remaining following removal of SDS by ion exchange chromatography.⁷

Preparation Instructions:

This product can be dissolved in water (200 mg/ml), yielding a clear, colorless solution.

Storage/Stability:

SDS undergoes hydrolysis at elevated temperatures especially in acidic medium. Prolonged heating at 40°C or greater causes decomposition of alkyl sulfates into fatty alcohols and sodium sulfate.⁸

References:

1. Martindale The Extra Pharmacopoeia, 29th ed., Reynolds, J. E. F., ed., The Pharmaceutical Press (London, England: 1989), p. 1417.
2. Womack, M. D., et al., Detergent Effects on Enzyme Activity and Solubilization of Lipid Bilayer Membranes. *Biochim. Biophys. Acta*, 733(2), 210-215 (1983).
3. Protein Structure: A Practical Approach, 2nd ed., Creighton, T. E., ed., IRL Press at Oxford University Press (New York, NY: 1997), pp. 1-19.
4. Protein Structure: A Practical Approach, 2nd ed., Creighton, T. E., ed., IRL Press at Oxford University Press (New York, NY: 1997), pp. 198-199.
5. Weber, K., and Kuter, D. J., Reversible Denaturation of Enzymes by Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Biol. Chem.*, 246(14), 4504-4509 (1971).
6. Kapp, O. H., and Vinogradov, S. N., Removal of Sodium Dodecyl Sulfate from Proteins. *Anal. Biochem.*, 91(1), 230-235 (1978).
7. Hayashi, K., A Rapid Determination of Sodium Dodecyl Sulfate with Methylene Blue. *Anal. Biochem.*, 67(2), 503-506 (1975).
8. Chem. Abstract, vol. 72:22811d (1970). Dowex is a registered trademark of the Dow Chemical Co.
9. CRC Handbook of Electrophoresis Boca Raton, Florida 1, (1980)
10. R.A. Grohs, Analysis of drugs in the presence of serum albumin by LC with eluants containing surfactants *Anal. Chem.* 63, 384 (1991)
11. U.K. Laemmli, PAGE - a SDS-discontinuous system *Nature* 227, 680 (1970)
12. T.B. Nelsen, J.A. Reynolds, Measurement of molecular weight by gel electrophoresis *Meth. Enzymol.* 48, 3 (1978)
13. K. Harewood, J.S. Wolff, Anionic detergent for protein solubilization *Anal. Biochem.* 55,573 (1973)
14. eds. L.A. Lewis, J.J. Oppelt, CRC Handbook of Electrophoresis Boca Raton, Florida: 1, (1980)
15. Sigma-Aldrich quality control

Dowex is a registered trademark of the Dow Chemical Co.

Precautions and Disclaimer:

This product is for R&D use only, not for drug, household, or other uses. Please consult the Material Safety Data Sheet for information regarding hazards and safe handling practices.

The vibrant M and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.

© 2018 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved.



Anexo 3

DETERMINACION DEL ANÁLISIS GRANULOMETRICO DE LOS SUELOS (METODO MECANICO). **(ASTM D-422; AASHTO T 27-88)**

GENERALIDADES:

La variedad en el tamaño de las partículas de suelos, casi es ilimitada; por definición, los granos mayores son los que se pueden mover con la mano, mientras que los más finos son tan pequeños que no se pueden apreciar con un microscopio corriente.

Debido a ello es que se realiza el Análisis Granulométrico que tiene por objeto determinar el tamaño de las partículas o granos que constituyen un suelo y fijar, en porcentaje de su peso total, la cantidad de granos de distinto tamaño que el mismo contiene.

La manera de hacer esta determinación es por medio de tamices de abertura cuadrada.

El procedimiento de ejecución del ensaye es simple y consiste en tomar una muestra de suelo de peso conocido, colocarlo en el juego de tamices ordenados de mayor a menor abertura, pesando los retenidos parciales de suelo en cada tamiz. Esta separación física de la muestra en dos o más fracciones que contiene cada una de las partículas de un solo tamaño, es lo que se conoce como "Fraccionamiento".

La determinación del peso de cada fracción que contiene partículas de un solo tamaño es llamado "Análisis Mecánico". Este es uno de los análisis de suelo más antiguo y común, brindando la información básica por revelar la uniformidad o graduación de un material dentro de rangos establecidos, y para la clasificación por textura de un suelo.

La determinación del peso de cada fracción que contiene partículas de un solo tamaño es llamado "Análisis Mecánico". Este es uno de los análisis de suelo más antiguo y común, brindando la información básica por revelar la uniformidad o graduación de un material dentro de rangos establecidos, y para la clasificación por textura de un suelo.

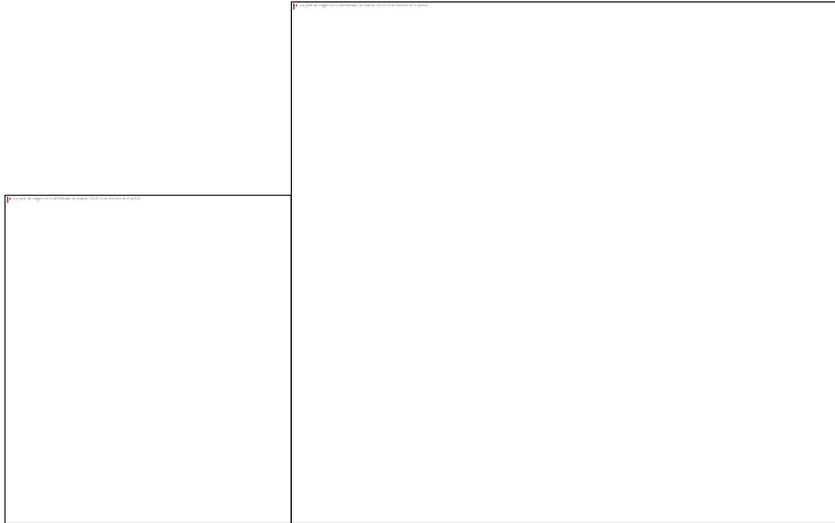
Sin embargo, debido a que el menor tamaño de tamiz que se utiliza corrientemente es el 0.074 mm (Malla No. 200), el análisis mecánico está restringido a partículas mayores que ese tamaño que corresponde a arenas limpias finas. Por lo tanto si el suelo contiene partículas menores que ese tamaño la muestra de suelo analizada debe ser separada en dos partes, para análisis mecánico y por vía húmeda (hidrometría).

Por medio de lavado por el tamiz No. 200 y lo que pase por este tamiz será sometido a un análisis granulométrico por vía húmeda, basado en la sedimentación.

El análisis por vía húmeda se efectúa por medio del hidrómetro que mide la densidad de una suspensión del suelo a cierto nivel y se basa en el principio de la ley de Stokes.

OBJETIVO:

- Determinar experimentalmente la distribución cuantitativa del tamaño de las partículas de un suelo.
- Analizar su graduación en base a los coeficientes de uniformidad (Cu) y Curvatura (Cc)



EQUIPO:

Método Mecánico

- Juego de tamices 3", 2 ½", 2", 1 ½", 1", ¾", ½", 3/8", No. 4, No. 10, No. 40, No. 200, tapa y fondo.
- Balanza de 0.1gr. de sensibilidad.
- Mortero con su pisón.
- Horno con temperatura constante de 100 - 110° C.
- Taras.
- Cuarteador.

PROCEDIMIENTO:

Método Análisis Mecánico

a) Material mayor que el tamiz No. 4

1. El material retenido en el tamiz No. 4, se pasa a través de los tamices, 3", 2 ½", 2", 1½", 1", ¾", ½", 3/8", No. 4 y fondo, realizando movimientos horizontales y verticales.
2. Pese las fracciones retenidas en cada tamiz y anótela en el registro correspondiente.

b) Material menor que el tamiz No. 4

1. Ponga a secar la muestra en el horno a una temperatura de 105 a 110° C por un período de tiempo de 12 a 24 horas.
2. Deje enfriar la muestra a temperatura ambiente y pese la cantidad requerida para realizar el ensaye.

Si el suelo es arenoso se utiliza aproximadamente 200grs.

3. Disgregue los grumos (terrones), del material con un pisón de madera para evitar el rompimiento de los gramos.
4. Coloque la muestra en una tara, agréguele agua y déjela remojar hasta que se puedan deshacer completamente los grumos.
5. Se vacía el contenido de la tara sobre el tamiz No. 200, con cuidado y con la ayuda de agua, lave lo mejor posible el suelo para que todos los finos pasen por el tamiz. El material

TAMAÑO DE LAS ABERTURAS DE LOS TAMICES NORMALIZADOS.

TAMIZ	ABERTURA (mm)
3	76.
2	63.
2	50.
1	38.
1	25.
$\frac{3}{4}$	19.
$\frac{1}{2}$	12.
$\frac{3}{8}$	9.5
$\frac{1}{4}$	6.3
No.	4.7
No. 10	2.0
No. 40	0.42
No. 200	0.07

A partir de la curva granulométrica se puede deducir en primera instancia el tipo de suelo principal y los componentes eventuales.

Se puede encontrar el diámetro efectivo de los granos (D10); que es el tamaño correspondiente al 10% en la curva granulométrica y se designa como D10.

Otros tamaños definidos estadísticamente que son útiles incluyen D60; D30.

	PESO RETENIDO PARCIAL EN	% RETENIDO	% RETENIDO	% QUE PASA POR
	GRAMOS	PARCIAL	ACUMULATIVO	EL TAMIZ
1 ½"				
1"				
¾"				
½"				
3/8"				
No. 4				
PASA No. 4				
SUMA				
ANÁLISIS GRANULOMETRICO DEL MATERIAL QUE PASA EL TAMIZ NO. 4 (LAVADO)				
TAMIZ NO.	PESO RETENIDO PARCIAL EN GRS.	% RETENIDO PARCIAL	% RETENIDO ACUMULATIVO	% QUE PASA POR EL TAMIZ
10				
40				
200				
PASA 200				
SUMA				

ENSAYE No.: PESO SECO:

PESO SECO LAVADO: _____

DIFERENCIA: _____

Pasa No. 200: _____

Anexo 4. NMX-AA-117-SCFI-2001



ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE
HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO (HTP's) EN
AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL PETROLEUM
HYDROCARBONS (TPH) IN NATURAL, DRINKING,
WASTEWATERS AND WASTEWATERS TREATED- TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

La determinación de compuestos orgánicos de origen del petróleo es de suma importancia en aguas residuales y naturales por su efecto de disminuir el contenido de oxígeno en el agua. Asimismo disminuyen la tensión superficial del agua, por lo que se afecta a los ecosistemas.

El método permite la determinación de estos compuestos empleando un proceso de extracción seguida de una determinación espectroscópica.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica un método de prueba para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP's) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

El intervalo de trabajo del método es de 0,1 mg/L a 40 mg/L y puede ser extendido por dilución del extracto de la muestra.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al tetracloruro de carbono. Los hidrocarburos disueltos en el tetracloruro de carbono se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de 2930 cm^{-1} (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con tres tipos de hidrocarburos.

3 DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial

3.2 Aguas potables

Para uso y consumo humano: Aquella que no contiene contaminantes objetables ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos al ser humano.

3.3 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas

3.4 Análisis de blanco analítico

donde:

x_i es el resultado de la i -ésima medición, y
 \bar{x} es la media aritmética de los n
considerados

3.12 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.23 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.24 Muestra compuesta

3.33 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

3.34 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

- a) Resistividad: megohm-cm a 25°C: 0,2 mín;
- b) Conductividad: $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5 máx, y c) pH: 5,0 a 8,0

5.1 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

5.2 Clorobenceno (C₆H₅Cl)

5.3 n-hexadecano (C₁₆H₃₄)

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

6.1 Debe colectarse un volumen de 2 L de muestra en un frasco de vidrio de boca ancha con tapa de teflón. Como pueden ocurrir pérdidas de hidrocarburos totales del petróleo por el equipo de muestreo, no se permite la colecta de una muestra compuesta y no deben tomarse alícuotas de la muestra para realizar otro tipo de análisis, porque se ocupa la muestra entera para este análisis.

6.2 Un retraso entre el muestreo y el análisis mayor de 4 h, requiere que el total de la muestra sea preservada por la adición de ácido clorhídrico (1:1) hasta llevar a ésta a un valor de $\text{pH} < 2$. Un retraso mayor de 48 h requiere refrigeración para la preservación de las muestras

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Medir el volumen total de la muestra en una probeta de 1 L. Si la muestra no fue acidificada en el momento del muestreo, adicionar 5 mL de HCl (1:1) (ver inciso 5.8). Mezclar la muestra, y asegurarse que el $\text{pH} \leq 2$, adicionar más ácido si es necesario.

9.2 Transferir la muestra a un embudo de separación de 2 L.

9.3 Adicionar 30 mL de tetracloruro de carbono (ver inciso 5.7) al frasco que contiene la muestra y girar para enjuagar los lados del mismo. Transferir el disolvente al embudo de separación.

TABLA 1. Aproximación de intervalos de concentración mg/L de los estándares de trabajo con respecto a la celda óptica utiliza

Paso óptico de luz	Intervalo de concentració
10 mm	60-500 mg/L
50 mm	10-90 mg/L
100 mm	5-40

9.10 Después de que la sílica gel se ha asentado en la muestra extraída, filtrar el extracto y llenar una celda con el extracto y leer la absorbancia de la extracción. Si la absorbancia excede los límites máximos de la curva, preparar una dilución apropiada.

Si la capacidad adsorbente de la sílica gel se hubiera excedido, puede probarse en este punto por medio de la adición de otros 3 g de sílica gel al extracto y la repetición del tratamiento y determinación (ver incisos 9.1 a 9.10).

10 CÁLCULOS

10.1 Calcular los hidrocarburos de petróleo en la muestra usando la siguiente fórmula:

13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la determinación.

13.2 Las muestras líquidas, extractos y disoluciones que contengan como disolvente al tetracloruro de carbono deben envasarse en recipientes herméticos, almacenar temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos.

Anexo 5



Designation: D4124 – 01
Standard Test Methods for Separation of

Asphalt into Four Fractions¹

1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and *n*C7-asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³

D 3279 Test Method for *n*-Heptane Insolubles³

2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n-heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in *n*-heptane under the specified conditions in these test methods.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in

Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.03.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined CG-20 alumina in the presence of *n*-heptane, and desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the *n*-heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined CG-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a *n*-heptane eluant, is not absorbed on calcined CG-20 alumina absorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into *n*-heptane-insoluble asphaltenes and the *n*-heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined CG-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the *n*-heptane-precipitated (*n*C7) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,⁵ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified

6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round- Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

6.4 *Funnels*, two, pressure-equalizing, 500-mL.

6.5 *Funnel, Büchner*, 12.5-cm.

6.6 *Funnel, Separatory*, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.

6.7 *Flask, Suction*, 2-L.

6.8 *Flask, Erlenmeyer*, 2-L, with foil-covered rubber stopper.

6.9 *Rinse Squeeze Bottle*, 0.5 L size, polyethylene or TFE- fluorocarbon.

6.10 *Evaporating Dishes*, porcelain, 16 and 28-cm.

6.11 *Analytical Balance*.

6.12 *Filter Paper*, slow to medium filter speed,

it yields about 10 g of petroleums as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} \leq 1000/1002\% \text{ asphaltenes} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petroleums can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

⁶ F-20 grade alumina originally referenced in this standard is no longer available from Alcoa, the manufacturer. The CG-20 alumina now referenced is the replacement supplied by the manufacturer. The test results are very sensitive

from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a

500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring

process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record the net mass of each fraction.

© 2000 American Chemical Society

© 2000 American Chemical Society

METHOD B—SHORT PROCEDURE

13. Apparatus and Materials

13.1 *Glass Chromatographic Column*⁷, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig. 1.

13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.

13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150-mL.

13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125-mL.

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

Sample weight, g $\approx 200 \times 100 \times 2\%$ asphaltenes! (3)

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes

ferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petrolene solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concen-

trate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate

to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an

procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should

be essentially colorless.

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

Material and Range Covered	Standard Deviation	Range of Two Results
Single Operator Precision:		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.32
Saturates	8 to 16 %	0.44
Naphthene aromatics	27 to 41 %	1.03
Polar aromatics	20 to 41 %	0.78
Asphaltenes	9 to 29 %	0.95
Saturates	8 to 16 %	0.70
Naphthene aromatics	21 to 41 %	2.26
Polar aromatics	20 to 41 %	2.27

Anexo 6. Norma ASTM D7042-04

Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)¹

This standard is issued under the fixed designation D 7042; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method specifies a procedure for the concurrent measurement of both the dynamic viscosity, η , and the density, ρ , of liquid petroleum products and crude oils, both transparent and opaque. The kinematic viscosity, ν , can be obtained by dividing the dynamic viscosity, η , by the density, ρ , obtained at the same test temperature.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rate are proportional (Newtonian flow behavior).

1.3 While the precision has only been determined for base oils in the viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C (see 15.4), the test method can be applied to a wider range of materials, viscosity, density, and temperature. For materials not listed in Precision and Bias (Section 15), the precision and bias may not be applicable.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. No other units of measurement are included in this standard. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate*

safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)
- D 2162 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

- D 2270 Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C
- D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
- D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- D 6300 Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants
- D 6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material
- D 6708 Practice for Statistical Assessment and Improvement of the Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport the Same Property of a Material
- 2.2 *ISO Standards:*³
 - ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
 - ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories
- 2.3 *Other Documents:*⁴
 - NIST Technical Note 1297, Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *dynamic viscosity* (η), n —the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependent quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

3.1.2 *kinematic viscosity* (ν), n —the ratio of the dynamic viscosity (η) to the density (ρ) of a liquid.

³ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

⁴ Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

3.1.2.1 *Discussion*—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density (ρ). Therefore the kinematic viscosity (ν) is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 *density* (ρ), n —mass per unit volume.

3.1.4 *Relative density* (also called *specific gravity* (SG)), n —the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of a reference material (usually water) at a stated temperature.

4. Summary of Test Method

4.1 The test specimen is introduced into the measuring cells, which are at a closely controlled and known temperature. The measuring cells consist of a pair of rotating concentric cylinders and an oscillating U-tube. The dynamic viscosity is determined from the equilibrium rotational speed of the inner cylinder under the influence of the shear stress of the test specimen and an eddy current brake in conjunction with adjustment data. The density is determined by the oscillation frequency of the U-tube in conjunction with adjustment data. The kinematic viscosity is calculated by dividing the dynamic viscosity by the density.

5. Significance and Use

5.1 Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

5.2 Density is a fundamental physical property that can be used in conjunction with other properties to characterize both the light and heavy fractions of petroleum and petroleum products.

5.3 Determination of the density or relative density of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 15°C.

6. Apparatus

6.1 *Stabinger Viscometer*^{5,6}

6.1.1 *Viscosity measurement*—The Stabinger viscometer uses a rotational coaxial cylinder measuring system. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low-density inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and in its longitudinal position by the magnet

⁵ The Stabinger viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

⁶ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-5054 Graz, Austria. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

and the soft iron ring. Consequently, the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A permanent magnet in the inner cylinder induces eddy currents in the surrounding copper casing. The rotational speed of the inner cylinder establishes itself as the result of the equilibrium between the driving torque of the viscous forces and the retarding eddy current torque. This rotational speed is measured by an electronic system (Hall effect sensor) by counting the frequency of the rotating magnetic field (see Fig. 1 and Fig. 2, No. 2).

6.1.2 *Density Measurement*—The digital density analyzer uses a U-shaped oscillating sample tube and a system for electronic excitation and frequency counting (see Fig. 2, No. 3).

6.1.3 *Temperature Control*—The copper block surrounds both the viscosity and the density measuring cell in a way that both cells are held at the same temperature. A thermoelectric heating and cooling system (see Fig. 2, No. 1) ensures the temperature stability of the copper block within $\pm 0.005^\circ\text{C}$ from the set temperature at the position of the viscosity cell over the whole temperature range. The uncertainty ($k = 2$; 95% confidence level) of the temperature calibration shall be no more than $\pm 0.03^\circ\text{C}$ over the range from 15 to 100°C . Outside this range the calibration uncertainty shall be no more than $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

6.1.4 The thermal equilibration time depends on the heat capacity and conductivity of the liquid and on the difference between injection temperature and test temperature. Adequate temperature equilibration of the test specimen is automatically determined when successive viscosity values are constant within $\pm 0.07\%$ over 1 min and successive density values are constant within $\pm 0.00003\text{ g/mL}$ over 1 min.

6.2 *Syringes*, commercially available, at least 5 mL in volume, with a Luer tip. All construction materials for syringes shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the test specimen into the measuring cells either by pressure or by suction, provided that sufficient care and control is used to avoid any bubble

formation in the test specimen. All construction materials for adaptors shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

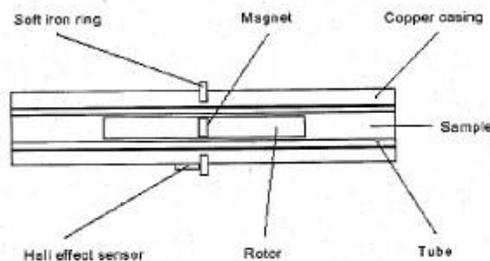


FIG. 1 Viscosity Cell

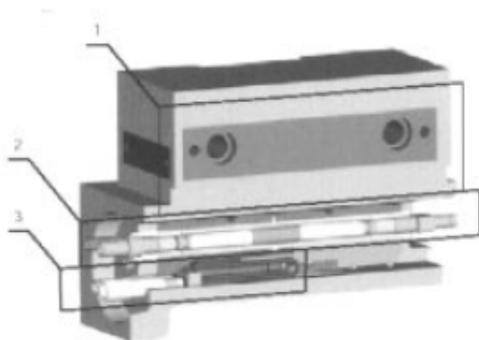


FIG. 2 Cell Block

6.4 *Screen*, with an aperture of 75 μm , to remove particles from the sample.

6.5 *Magnet*, strong enough to remove iron filings from the sample. Magnetic stirring rods are suitable.

7. Reagents and Materials

7.1 *Sample Solvent*, completely miscible with the sample.

7.1.1 For most samples, a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. If the solvent dries up without residues in an applicable time frame, the use of a separate drying solvent is not required.

7.1.2 For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltic material.

7.2 *Drying Solvent*, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.1).

7.2.1 Highly concentrated ethanol (96 % or higher) is suitable.

7.3 *Dry Air or Nitrogen*, for blowing the measuring cells.

7.3.1 If the measuring cell temperature is below or near the dew point temperature of the ambient air, the use of an appropriate desiccator is required.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system, and to place the sample into the laboratory test container. The laboratory test container and sample volume shall be of sufficient capacity to mix the sample and obtain a homogeneous sample for analysis.

8.2 *Particles*—For samples that are likely to contain particles (for example, used oils or crude oils) pass the sample through a 75- μm screen to remove the particles. For the removal of iron filings the use of a magnet is appropriate. Waxy samples must be heated to dissolve the wax crystals prior to filtration and a preheated filter shall be used.

8.3 *Test Specimen*—A portion or volume of sample obtained from the laboratory sample and delivered to the measuring cells. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample, if required, to homogenize. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of

volatile material; mixing in closed, pressurized containers, or at sub-ambient temperatures is recommended.

8.3.2 Draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. Alternatively, if the proper attachments and connecting tubes are used, the test specimen can be delivered directly to the measuring cells from the mixing container. For waxy or other samples with a high pour point, before drawing the test specimen, heat the laboratory sample to the desired test temperature, which has to be high enough to dissolve the wax crystals.

9. Calibration and Verification

9.1 Use only a calibrated apparatus as described in 6.1. The calibration shall be checked periodically using certified reference standards as described in 9.2 and 9.3. The recommended interval for viscosity and density calibration is once a month, for temperature control once a year. For the calibration procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

9.2 *Certified Viscosity and Density Reference Standards*—These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. Certified viscosity and density reference standards shall be certified by a laboratory, which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D 2162. Density standards shall have a certified uncertainty of the density values of 0.0001 g/mL. The uncertainty of the reference standards shall be stated for each certified value ($k = 2$; 95 % confidence level). See ISO 5725 or NIST 1297.

9.3 *Thermometer*—For calibration and adjustment of the temperature control, a digital thermometer with a probe diameter of 6.25 mm and a maximal length of 80 mm shall be used. For smaller probes the use of an adapter is suitable. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of this thermometer must be no more than $\pm 0.01^\circ\text{C}$ and has to be certified by a laboratory which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. A suitable thermometer is available from the manufacturer of the apparatus.

9.4 *Acceptable Tolerance*—If the determined values of a calibration check measurement do not agree within the acceptable tolerance band of the certified values, as calculated from Annex A1, re-check each step in the procedure, including the special cleaning procedure from 12.2, to locate the source of error.

NOTE 1—Values exceeding the acceptable tolerance are generally attributable to deposits in the measuring cells that are not removed by the routine flushing procedure.

10. Adjustment

10.1 An adjustment has to be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the Acceptable Tolerance Band as stated in 9.4 and the error cannot be located elsewhere. For the adjustment procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

10.2 For an adjustment, use only certified viscosity and density reference standards that fulfill the requirements as

stated in 9.2. The reference standards have to be within the viscosity, density, and temperature range specified by the manufacturer of the apparatus.

10.3 After an adjustment procedure a calibration check measurement shall be performed.

11. Procedure

11.1 Standard procedure (rinsing and drying)

11.1.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.1.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.1.3 Load a minimum of 3 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to fill the entire syringe. Pour at least 2 mL of the test specimen into the measuring cells. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.1.4 Inject a further 1 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.1.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.1.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.1.5.1 For products not listed in the precision section, it is the responsibility of the user of this standard to establish a repeat precision by a series of tests.

11.1.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1 and repeat step 11.1.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.1.6 Remove the test specimen immediately, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1.

11.2 *Alternative Procedure (sample displacement)*—For a series of samples that are mutually soluble (for example, various diesel fuels). It is the responsibility of the user of this

standard to determine the applicability of this procedure to each class of samples.

11.2.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.2.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.2.3 Load a minimum of 5 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to use a 10 mL or larger syringe and to fill the entire syringe. Pour slowly at least 3 mL of the test specimen into the measuring cells. A slow flow ensures that the new test specimen displaces the old one rather than merging with it. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.2.4 Inject slowly a further 2 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.2.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.2.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.2.5.1 For products not listed in the precision section it is the responsibility of the user of this standard to establish a reasonable repeat precision by a series of tests.

11.2.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination repeat step 11.2.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.2.6 For the next sample of this series repeat the steps 11.2.3-11.2.5.

11.2.7 After the last sample of a series perform a cleaning procedure as described in 12.1.

12. Cleaning of the Measuring Cells

12.1 Fill the density cell with at least 3 mL of the sample solvent (see 7.1). Check if the density cell is filled completely by examining the displayed density value. Start the motor for at least 10 s. For poorly soluble samples, extend this time and repeat the procedure. Then rinse the measuring cells with the drying solvent (see 7.2) and pass through a stream of dry air or nitrogen until the last trace of solvent is removed. Make sure that the measuring cells are clean and dry by checking if the air density value is lower than 0.0020 g/mL. If the value exceeds this limit repeat the procedure or parts of it.

12.2 *Special Cleaning Procedure*—If necessary, clean the viscosity measuring cell by manually wiping and brushing the measuring rotors using a suitable sample solvent. If necessary clean the density oscillator using suitable cleaning agents. This procedure must be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the acceptable tolerance as stated in 9.4. Follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

13. Calculation of Results

13.1 The recorded values are the final results, expressed either as dynamic viscosity in mPa·s or as kinematic viscosity in mm²/s and as density in g/mL or kg/m³.

13.2 *Viscosity Index*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C the Viscosity Index (VI) can be calculated according to Test Method D 2270 from the kinematic viscosity results at the above temperatures.

13.3 *Density extrapolation*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C density values at other temperatures can be calculated by linear extrapolation from the density results at the above temperatures. The limit for this extrapolation temperature is given by the point where changes of state (for example, cloud point or gassing) of the involved sample occur. It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this calculation to each class of samples.

TABLE 1 Repeatability (95 %)

NOTE—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00101 X (0.10 %)	0.0003516 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00094 X (0.09 %)	0.0003473 (X+5)
Density of base oils	0.00046 g/mL	0.00030 g/mL	0.00033 g/mL

TABLE 2 Reproducibility (95 %)

NOTE—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00540 X (0.54 %)	0.002563 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00584 X (0.58 %)	0.002889 (X+5)
Density of base oils	0.00177 g/mL	0.00147 g/mL	0.00131 g/mL

14. Report

Report the following information:

14.1 The type and identification of the product tested.

14.2 The reference to this test method.

14.3 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.

14.4 The test results for the dynamic or kinematic viscosity, or both, to four significant figures, optionally also for the density to three decimal places in g/mL or integer in kg/m³ (example: 0.877 g/mL or 877 kg/m³), together with the test temperature to the second decimal place.

14.5 Date and time of the test.

14.6 Name and address of the test laboratory.

15. Precision and Bias

15.1 Comparison of Results

15.1.1 *Repeatability (r)*—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 1).

15.1.2 *Reproducibility (R)*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct

operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 2).

15.2 *Bias*—No information can be presented on the bias of the procedure in this test method, because no material having an accepted reference value has been tested.

15.3 *Relative Bias*—No bias to Test Methods D 445 and D 4052 was found to exist (see Appendix X1 and Appendix X2).

15.4 *Interlaboratory Study*—These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results obtained by twelve laboratories from ten mineral oils (base oils without additive package) in the dynamic viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C. Density results at 15°C were calculated by linear extrapolation from the results obtained at 40 and 100°C. The number of replicates was two, obtained in the shortest possible time interval, typically ten minutes, using the standard procedure described in 11.1.

15.4.1 The interlaboratory study was performed according to Practices D 6300 and D 6708. For the determination of the bias the samples were also tested by kinematic viscometers according to Test Method D 445 and by digital density meters according to ASTM D 4052 in the same laboratories.

15.4.2 Precision data were first published in 2003.⁷

16. Keywords

16.1 density; dynamic viscosity; kinematic viscosity; Stabinger viscometer; viscosity; viscosity index

⁷ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1555.

TABLE X1.1 Kinematic Viscosity Precision versus Bias (Base Oils at 100°C)

NOTE—X is the average of results being compared.

	Test Method D 445	Test Method D 445 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0065 X (0.65 %)	0.008916 X (0.89 %)	0.002889 (X+5)
Repeatability, r (95 %)	0.0011 X (0.11 %)	0.002299 X (0.23 %)	0.000347 (X+5)
Bias against Test Method D 445			0.998 X (0.2 %)
Reference standard oil uncertainty		0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study	

6

 D 7042 – 04

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE* (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

A1.1 Determine the standard deviation for site uncertainty,⁹ σ_{site} , from a laboratory quality control program.

A1.1.1 If the standard deviation for site uncertainty, σ_{site} , is not known, use the value 0.30 % for viscosity and 0.0005 g/mL for density.

A1.2 Determine the combined extended uncertainty, CEU, of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. If the density uncertainty is not known use the value 0.0005 g/mL for the CEU.

A1.3 Calculate the standard error of the accepted reference value, SE_{ARV} , by dividing the CEU by the coverage factor, k, listed on the supplier's label or included documentation.

* These calculations are based on Test Method D 6617.
⁹ See Test Method D 6299.

A1.3.1 If the coverage factor, k, is not known, use the value 2.

A1.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{\sigma_{mv}^2 + 5E_{ARV}^2} \quad (A1.1)$$

A1.4.1 Worked out example for viscosity tolerance band:

$$\sigma_{mv} = 0.30 \% \quad (A1.2)$$

$$CEU_{ARV} = 0.35 \%$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.30^2 + 0.175^2} = \pm 1.44 \sqrt{0.09 + 0.03} = \pm 0.50 \%$$

A1.4.2 Worked out example for density tolerance band:

$$\sigma_{mv} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.0005^2 + 0.00025^2} \\ = \pm 1.44 \cdot 0.00056 \\ = \pm 0.0008 \text{ g/mL}$$

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

XI. KINEMATIC VISCOSITY BIAS AT 100°C COMPARED TO TEST METHOD D 445

X1.1 The bias calculation according to Test Method D 6708 applied to the results of the interlaboratory study on base oils (see 15.4) suggested a bias correction of (Y = 0.998 X) at 100°C. This corresponds to a deviation of 0.2 % of the measured value. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of

both test methods over the whole viscosity range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X1.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X1.2 The kinematic viscosity bias at 40°C was found to be 1.000 X, corresponding to 0.0 %.

X2. DENSITY BIAS AT 40°C COMPARED TO TEST METHOD D 4052

X2.1 The bias calculation according to Practice D 6708 applied to the results of the interlaboratory study (see 15.4) suggested a bias correction of $(Y = 1.0053 X - 0.0046 \text{ g/mL})$ at 40°C. This corresponds to a maximum deviation of 0.0003 g/mL over the density range tested in this interlaboratory study. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of this test method

over the whole density range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X2.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X2.2 The density bias at 15°C was found to be 0.0000 g/mL.

TABLE X2.1 Density Precision versus Bias (Base Oils at 40°C)

NOTE—X is the average of results being compared.

	Test Method D 4052	Test Method D 4052 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0005 g/mL	0.00044 g/mL	0.0015 g/mL
Repeatability, r (95 %)	0.0001 g/mL	0.00010 g/mL	0.0003 g/mL
Bias against Test Method D 4052		Typically 0.0005 g/mL	$0.0053 X - 0.0046 \text{ g/mL}$
Reference standard oil uncertainty			

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Escala granulométrica de Udden-Wentworth (1922)

mm	phi	Elemento	Sedimento		Roca sedimentaria	
256	-8	Bloque	Grava	gruesa	Rudita: Conglomerado Brecha	
128	-7			media		
64	-6	Canto				
322	-5					
16	-4	Guijarro				
8	-3					
4	-2					
2	-1		Gránulo	Gravilla	fina	
1	0	Arena	Arena	muy gruesa	Arenisca	
0,5	1			gruesa		
0,25	2			media		
0,125	3			fina		
0,062	4			muy fina		
0,031	5	Limo	Limo	grueso	Lutita	
0,016	6			medio		
0,008	7			fino		
0,004	8			muy fino		
0,002	9	Arcilla	Arcilla	Arcillita		
0,001	10					

