



Extracción de Hidrocarburo Pesado en Suelo Acrisol

María A. Hernández García¹, Carlos Mario Morales-Bautista^{1,*}, Candelario Méndez Olán¹,

Randy H. Adams Schoreder²

¹División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco,
Carret. Cunduacán-Jalpa Km. 1, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

² División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carret.
Villahermosa-Cárdenas Km. 0.5 s/n, Entronque a Bosques de Saloya.
C.P. 86150, Villahermosa, Tabasco, México

*carlos.morales@ujat.mx

Resumen

Se realizó un experimento para estudiar el comportamiento de la extracción de hidrocarburo pesado en suelo Acrisol aplicando dos solventes, diclorometano y hexano a diferentes tiempos (6 y 8 horas). El estudio reveló que el diclorometano tuvo un mejor rendimiento frente al hexano tanto a 6 como a 8 horas en la extracción de hidrocarburo en suelo Acrisol.

Palabras claves: Diseño factorial, Solvente, Hidrocarburo.

Abstract

An experiment was conducted to study the behavior of heavy hydrocarbon extraction in soil Acrisol applying two dichloromethane and hexane solvents at different times (6 and 8 hours). The study revealed that the dichloromethane had better performance compared to hexane both 6 and 8 hours hydrocarbon extraction Acrisol ground.

Keywords: Factorial design, Solvent, Hydrocarbon.

Recibido: 15 de junio 2016. Aceptado: 15 de agosto 2016. Publicado: 31 agosto 2016.

1. Introducción

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que se producen en las rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos [1]. La contaminación de suelos por hidrocarburos ha cobrado importancia tal que, se requiere remediarlos a niveles aceptables. Esto ha dado pie a que diversas instituciones; tanto nacionales como regionales, desarrollen investigaciones enfocadas a determinar de qué manera los hidrocarburos dañan a los suelos, los sistemas acuáticos y a la salud pública para poder definir el grado de afectación de un sitio y por otra parte determinar cuáles son las acciones de remediación necesarias para restaurar las propiedades físico-químicas y biológicas del sitio [2].

El suelo es un cuerpo natural, no consolidado, compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos y gases (fases), que se caracteriza por tener horizontes o capas diferenciales aproximadamente paralelas a la superficie terrestre. El suelo es un elemento frágil del medio ambiente, es considerado un recurso natural no renovables puesto que su velocidad de formación y regeneración es muy lenta mientras que los procesos que contribuyen a su degradación, deterioro y destrucción son mucho más rápidos [3].

La mayor parte del territorio tabasqueño se extiende sobre la provincia fisiográfica mexicana llamada Llanura Costera del Golfo, específicamente, sobre la planicie formada por los sedimentos aluviales depositados por la cantidad de ríos que atraviesan el estado para desembocar en el Golfo de México (INEGI, 2001). Los suelos del Estado de Tabasco son, en su mayor parte, de origen aluvial; la mayoría son suelos jóvenes, como: Gleysoles (22.9% de la superficie del Estado), distribuido principalmente en las grandes áreas de humedales, los Vertisoles (17.5%) son un grupo de suelos importantes para las actividades agrícolas y pecuarias del estado que ocupan un



segundo sitio y seguidamente de Fluvisoles (10.8%) en áreas cercanas a la vega de los ríos. También existen suelos más maduros como los Luvisoles (10.8%), alternándose con los Acrisoles (7.9%) en la zona de lomeríos [4,5].

Los suelos Acrisoles tienen un horizonte B árgico con una CIC (por NH_4OA_c 1M) menor a 24 cmol (+)/kg de arcilla en alguna parte, comenzando dentro de los primeros 100 cm, o dentro de los 200 cm desde la superficie del suelo, si por encima del horizonte árgico la textura es arenoso franca o más gruesa en todo el espesor; y la saturación con bases (por NH_4OA_c 1M) es menor de 50% en la mayor parte entre 25 y 100 cm. Presentan características que los identifican fácilmente, como son: colores oscuros sobre amarillentos a rojizos, fuerte acidez sobre todo en el horizonte B, presencia de acumulación aluvial de arcilla, altas cantidades de hierro y aluminio en forma de sesquióxidos, alta fijación de fósforo y propensión a la erosión debido a situarse en lomeríos con pendientes variables [6]. Localmente se les conoce como “terrenos de sabana” y en los lugares donde el horizonte A es más profundo “tierra negra de montaña”. Se localizan principalmente en los lomeríos que conforman la sabana de Huimanguillo y en los lomeríos del centro de Emiliano Zapata, sur de Balancán y noreste de Tenosique. Desde el punto de vista de capacidad de uso agrícola se ve restringido a cultivos tolerantes a la acidez y las prácticas culturales que se recomiendan están ligadas a los encalados, fertilizaciones minerales y control de la erosión. En estos suelos el uso más común es el de pastizales con pastos nativos (remolinos) e introducidos cítricos, mango, yuca, piña y maíz [7].

El objetivo del presente trabajo fue establecer si existe dependencia en la extracción de hidrocarburos pesados en el suelo Acrisol con respecto a los solventes utilizados (Diclorometano y Hexano) y estos a su vez con respecto al tiempo (6 y 8 horas).

2. Materiales y métodos

El sitio donde se colectó el suelo Acrisol se localiza en la ranchería Francisco Rueda a 60 km (aproximadamente) al suroeste de la cabecera municipal de Huimanguillo, Tabasco. El punto de muestreo se ubica en las instalaciones del Rancho “Alamor” en las coordenadas UTM: Cuadrante 15Q, 1967296 N y 0399468 O con una elevación de 17 metros sobre el nivel de mar (msnm). El suelo del sitio de muestreo es de uso pecuario, cuenta con amplios pastizales y algunos árboles de sombra. Tiene lomeríos con pendientes convexas de 2 a 3%. También se puede ver que existen relictos de selva alta perennifolia y acahuals de la misma, cerca del cauce del río Tonalá, vegetación conocida como “galerías de selva”. Cabe mencionar que en la zona se encuentran las instalaciones del campo petrolero Bacal, el cual cuenta con una batería de separación, varios pozos de perforación (Ej. Bacal 502 y 503), algunos pozos abandonados y presas de quema, así como tubería para la distribución de petróleo crudo. Por otro lado, el petróleo crudo pesado (15 °API) se colectó en fuga de Pozo Azufrero No. 1459, coordenadas 15Q 308849E y 1980689N dentro de la Unidad Minera de Texistepec, Veracruz.

El suelo testigo se secó a temperatura ambiente, se le quitaron raíces y piedras, posteriormente se molió y tamizó (5 mm), se tomaron dos kilos de suelo y se contaminaron a 40 000 miligramos de hidrocarburo por Kilogramo de suelo ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$). Se pesó 100 g de suelo contaminado y se hicieron extracciones empleando un equipo Soxhlet a 60 °C. La extracción consistió en tratar tres muestras con diclorometano a seis horas y otras a tres a ocho horas, se realizó la misma metodología con hexano. El extracto obtenido se pasó a un rotavapor para recuperar el solvente y se dejó evaporar parte del residuo por 24 horas, se realizó el cálculo del extracto por diferencia peso [8,11]. Es importante señalar que se empleó petróleo crudo pesado para evitar pérdidas por evaporación.

2.1 Modelo estadístico

Para realizar la investigación, se propuso un diseño experimental con los factores bajo estudio indicados en la tabla 1, donde se observan dos niveles para el factor solvente (Diclorometano y Hexano) y dos niveles para el factor tiempo (6 y 8 horas). Se empleó un modelo factorial $2 \times 2 \times 3$, en un diseño completamente al azar con tres repeticiones por tratamiento en el suelo Acrisol, con el fin de hacer la estimación de los efectos del factor solvente y tiempo. El efecto simultáneo de los factores estudiados (solvente y tiempo) proporcionó un total de 12 tratamientos, que resultaron de la combinación entre los niveles de los factores estudiados. El modelo propuesto es

$$y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + (AB)_{ij} + \epsilon_{ijk} \quad (1)$$



donde μ es el promedio general de las observaciones, A_i es el efecto del solvente i ($i = 1, 2$), B_j es el efecto del tiempo j ($j = 1, 2$), $(AB)_{ij}$ es el efecto de la interacción solvente-tiempo, y_{ijk} es la concentración al nivel i del factor solvente, en el nivel j del factor tiempo en la k -ésima réplica y ε_{ijk} es la componente aleatoria del modelo.

Las hipótesis a probar son:

- El tipo de solvente no afecta la extracción de hidrocarburo contra el tipo de solvente si afecta la extracción de hidrocarburo
- El tiempo no afecta en la extracción de hidrocarburo contra el tiempo si afecta en la extracción de hidrocarburo.

Tabla 1. Variables y niveles de estudio en el experimento.

Factores	Clave	Niveles
Solvente	A	Diclorometano (A_1) Hexano (A_2)
Tiempo	B	6 horas (B_1) 8 horas (B_2)

Se aplicó el procedimiento GLM para el análisis estadístico y se utilizó la prueba de Tukey para determinar diferencias estadísticas de las medias de los tratamientos ($p < 0.05$) (r project).

3. Resultados

En la tabla 2 se presentan los tratamientos del diseño experimental, así como las cuantificaciones obtenidas. La respuesta considerada, fue el promedio de recuperaciones de los distintos hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

Tabla 2. Concentraciones en la muestra de suelo Acrisol, cuantificadas mediante extracción Soxhlet.

	6 horas	8 horas
Diclorometano	28030 mg·Kg ⁻¹	32090 mg·Kg ⁻¹
	26000 mg·Kg ⁻¹	34310 mg·Kg ⁻¹
	27000 mg·Kg ⁻¹	34650 mg·Kg ⁻¹
Hexano	16050 mg·Kg ⁻¹	25220 mg·Kg ⁻¹
	17200 mg·Kg ⁻¹	25630 mg·Kg ⁻¹
	15750 mg·Kg ⁻¹	24690 mg·Kg ⁻¹



Se observa que los tratamientos con Diclorometano proporcionan las cuantificaciones más altas comparadas con los que tienen hexano tanto a 6 como a 8 horas. Mientras que las concentraciones para los tratamientos con Diclorometano a 8 horas son mayores que a 6 horas.

En la tabla 3 se muestra que los factores A y B son significativos en el proceso de extracción en estudio. Es decir, existen diferencias significativas ($P < 0.0001$) entre los niveles de solvente y tiempo. La interacción A x B (solvente-tiempo de extracción) no resultó significativa. El efecto de los disolventes a diferentes tiempos en el suelo Acrisol, además de verificarse en forma estadística, también se puede observar en la Figura 1.

Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño factorial.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P
A	1	275904300	275904300	292.6461	< .0001
B	1	180652800	180652800	191.6148	< .0001
A*B	1	3542533	3542533	3.7575	
Error	8	7542333	942792		

Como el factor solvente resultó significativo, entonces es de interés llevar a cabo la comparación entre las medias de las concentraciones con Diclorometano contra las de Hexano para detectar cual tuvo un mejor rendimiento. Aplicamos el método de Tukey para hacer dicha comparación. El rango estudentizado con $\alpha = 0.01$ es $q_{0.01}(2,8) = 4.74$ y desviación estándar

$$S_{\bar{y}_i} = \sqrt{\frac{CME}{6}} = 396.4$$

Entonces el estadístico de Tukey es

$$T = 4.74 \times 396.4 = 1878.9$$

Como la diferencia entre la concentración promedio del diclorometano y el hexano igual a 9590 es mayor a 1878.9, vemos que el diclorometano es mejor que el hexano.

En la Figura 1, se observa la cuantificación de HTP en el suelo Acrisol aplicando los solventes Diclorometano y Hexano a diferentes tiempos. El Diclorometano es superior en extracción de HTP que el Hexano en 6 y 8 horas; y tiene una mejor extracción a 8 horas que a 6 horas. La Figura 1 ilustra que no hay interacción entre los factores tipo de solvente y tiempo de extracción ya que las líneas son paralelas lo que ya se había probado estadísticamente.



Grafico de interaccion Solvente y Tiempo

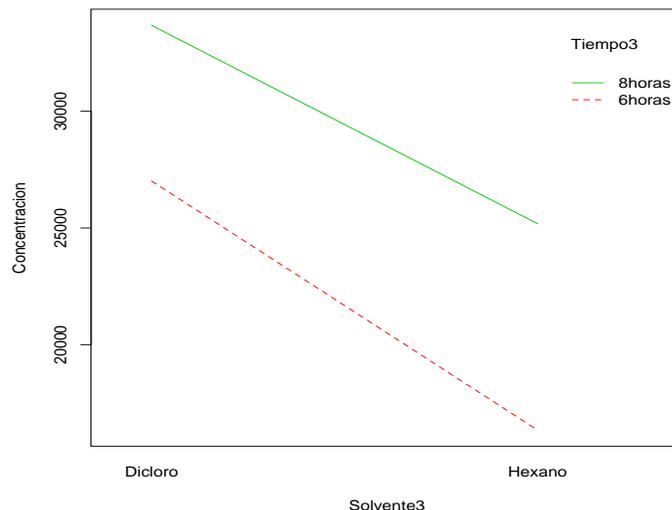


Figura 1. Interacción solvente contra el tiempo.

La Figura 2 muestra la gráfica de normalidad de los residuales estimados los cuales no se alejan demasiado de la recta, por lo que se supone que los errores estimados siguen una distribución normal un supuesto básico del modelo. La prueba de normalidad de Shapiro-Wilks proporciona un valor p igual a 0.6163 mayor a 0.05.

Grafico Q-Q para normalidad

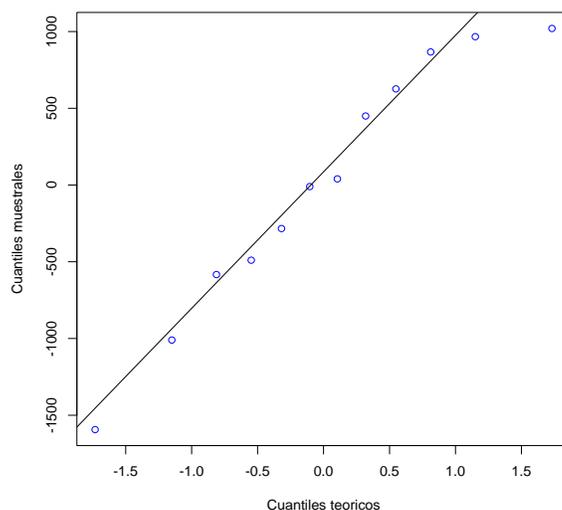


Figura 2. Datos Q-Q para normalidad.

4. Conclusiones

Los resultados indican que el Diclorometano es completamente superior al hexano en la extracción de hidrocarburos en suelo Acrisol independiente si es a 6 u 8 horas. Esto se debe a que este compuesto es más afin con las familias de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo pesado (asfaltenos y resinas) [9,10]. En este contexto Pons-Jiménez *et al.* (2011) analizaron diferentes suelos contaminados y encontraron que cada tipo de suelo se comporta diferente ante cada solvente y esto depende del tipo de hidrocarburo vertido en ellos, Gutiérrez



y Zavala *et al.* (2001) también establecen que la desorción de los hidrocarburos de la matriz depende del tipo de suelo. Por lo anterior, queda en cuestión el comportamiento que tendría el diclorometano en otros tipos de suelos, o bien, como se comportaría el suelo si es contaminado con otro tipo de petróleo ($^{\circ}$ API) ya que la familias suelen variar su porcentaje de acuerdo a este parámetro [11,12].

5. Agradecimientos

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el financiamiento del presente proyecto UJAT-2013-1B-11, a través del programa del fomento a la investigación.

6. Referencias

- [1] Botello, A. V., "Características composición y propiedades fisicoquímicas del petróleo". Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, Vol. 1, No.1, 2005, páginas 261-268.
- [2] García-Cuellar, J. A., Arreguín-Sánchez, F., Hernández-Vázquez, S., & Lluch-Cota, D. B. "Impacto ecológico de la industria petrolera en la Sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: una revisión". Interciencia, Vol. 29, No. 6, 2004, páginas 311-319.
- [3] Palma-López, D. J., Cisneros, D. J., Moreno, C. E., & Rincón-Ramírez, J. A. "Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable". Ed. Colegio de Postgraduados-ISPOTAB-FUPOTAB. Villahermosa, Tabasco, México, 2007.
- [4] Zavala-Cruz, J., Gavi-Reyes, F., Adams-Schroeder, R. H., Ferrera-Cerrato, R., Palma-López, D., Vaquera-Huerta, H., & Domínguez-Ezquivel, J. M. "Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco, México". Terra Latinoamerica, Vol. 23, No.3, 2005, páginas 293-302.
- [5] Barba-Macías, E.; Rangel-Mendoza, J.; Ramos-Reyes, R. "Clasificación de los humedales de Tabasco mediante sistemas de información geográfica". Ecosistemas y Recursos Agropecuarios, 2014, vol. 22, no 2.
- [6] Gutiérrez, C. Ma C., and C. J. Zavala. "Rasgos hidromórficos de suelos tropicales contaminados con hidrocarburos." Terra Vol. 20, No. 2, 2001, páginas 101-112.
- [7] Rivera-Hernández, B., et al. "Zonificación agroecológica y estimación del rendimiento potencial del cultivo de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz) en el estado de Tabasco, México." Avances en Investigación Agropecuaria. Vol 16, No.1, 2012, páginas 29-47.
- [8] Eckert-Tilotta, Sally E., Steven B. Hawthorne, and David J. Miller. "Supercritical fluid extraction with carbon dioxide for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil." Fuel, Vol.72, No.7, 1993, páginas 1015-1023.
- [9] Adams, R., Joel ZaVala-Cruz, and Fernando Morales-García. "Concentración residual de hidrocarburos en suelo del trópico. II. Afectación a la fertilidad y su recuperación." Interciencia, vol. 33, No.7, 2008, páginas 483-489.
- [10] Pons-Jiménez, M., et al. "Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petróleo en suelos con características físicas y químicas diferentes." Universidad y ciencia Vo.27, No.1 , 2011, páginas: 1-15.
- [11] Hawthorne, S. B., Grabanski, C. B., Martin, E., & Miller, D. J. (2000). Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, 892(1), 421-433.
- [12] Díaz-Ramírez, I. J., Escalante-Espinosa, E., Favela-Torres, E., Gutiérrez-Rojas, M., & Ramírez Saad, H. (2008). Design of bacterial defined mixed cultures for biodegradation of specific crude oil fractions, using population dynamics analysis by DGGE. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62(1), 21-30.