

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA**



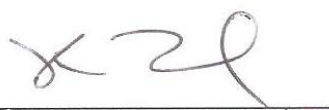
**POTENCIAL QUE POSEE UN SUELO ORGÁNICO COMO SORBENTE DE  
FLUORENO.**

**Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela por  
la Br. Laxmi Indra J. Rodriguez Rivas  
para optar al título de Licenciada en  
Geoquímica**

**Caracas, mayo de 2016**

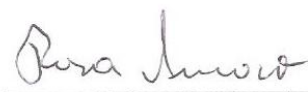
## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Potencial que posee un suelo orgánico como sorbente de fluoreno", presentado por la Br. Laxmi Indra J. Rodriguez Rivas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



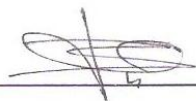
**Prof. Katya Reategui**

(Tutor académico)



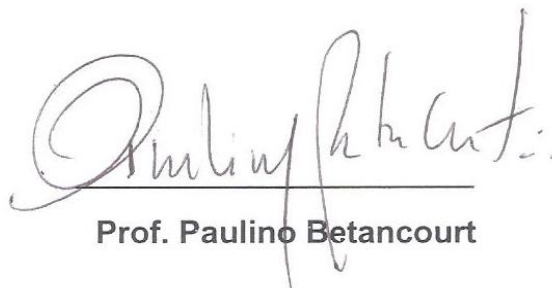
**Prof. Rosa Amaro**

(Tutor académico)



**Prof. Alessia Bastianoni**

(Jurado)



**Prof. Paulino Betancourt**

(Jurado)

## RESUMEN

Con la finalidad de determinar el potencial que posee un sustrato natural como un suelo orgánico tipo Histosol, de sorber fluoreno en medio acuoso, se llevaron a cabo los experimentos de sorción, colocando en contacto durante 24 horas en agitación el sustrato con soluciones acuosas de diferentes concentraciones de fluoreno (1,00 mg/L, 2,00 mg/L, 4,00 mg/L y 5,00 mg/L), para luego cuantificar la concentración en el equilibrio mediante el uso de un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC) con detección UV-visible, en el que la elución se realizó con una fase móvil en gradiente de 0-14 min 50%-80% acetonitrilo/agua, con un flujo de 1,5 mL/min, para posteriormente evaluar la capacidad que tiene el sorbente de remover el analito, mediante la elaboración de una isoterma de sorción y ajustando los datos obtenidos con los modelos lineales de las isoterma de Langmuir y de Freundlich. También se sometió el sustrato al proceso de desorción, exponiendo el sólido, remanente del proceso de sorción con la solución de máxima concentración, a una disolución de agua destilada durante 15 minutos en ultrasonido.

Los resultados muestran que el sustrato usado tiene un  $K_d = 1968 \pm 278$  L/Kg y un  $K_{CO} = 7869 \pm 922$  L/Kg, lo que indica que el Histosol presenta una alta capacidad de remover fluoreno en solución acuosa y que el proceso de sorción tiene un mayor coeficiente de determinación con la isoterma de Freundlich, correspondiente a un modelo donde el sorbato no pierde su identidad al disponerse en la superficie del sorbente en multicapas, estos modelos implican la existente afinidad entre el sorbente y el sorbato, caracterizándose el modelo de Freundlich por presentar una distribución heterogénea de energías de enlace. Se determinó la capacidad de remoción de fluoreno por parte del suelo orgánico, siendo ésta de 99,9 %, mientras que con los datos adquiridos de los ensayos de desorción se obtuvo que el sustrato tiene una eficiencia de desorción de  $\sim 6 \pm 1$  %.

**Palabras clave:** hidrocarburos aromáticos policíclicos, suelo orgánico, sorción, Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich.

*A Dios y a todos mis seres amados*

## AGRADECIMIENTOS

*Agradezco ante todo a Dios por ser mi pilar fundamental al darme la oportunidad de vivir y estar conmigo en cada paso que doy, por siempre bendecirme y protegerme, darme fortaleza e iluminar mi mente y principalmente por haberme dado el privilegio de cruzarme en el camino de las personas que más amo, que han sido mi soporte y compañía.*

*A mis amados padres, por ser mi mayor motivación para este hermoso y digno logro.*

*A mi madre Carmen Rivas, por ser el mayor ejemplo de bondad, humildad, honestidad y amor, por ser mi modelo a seguir, darme su apoyo incondicional y creer en mí. Así como también por la dedicación de enseñarme los valores fundamentales de la vida. Te agradezco por ser luz en los momentos de oscuridad.*

*A mi padre Hugo Rodriguez, por apoyarme siempre sobre todas las cosas, motivarme a cumplir mis metas, manifestarme desde el primer momento que me miró su infinito amor, por ser el principal artífice en la elección de la carrera que hoy tanto amo.*

*A mi amor y compañero de vida Oscar Cartaya, por llenar mi vida de alegría y amor, por apoyarme en los momentos difíciles y hacerme crecer constantemente como individuo de una manera integral, por darme la energía y el apoyo para ser fuerte cuando lo necesito y por construir junto a mí día a día nuestra felicidad.*

*A mis hermanas Nahir, Sol y Yaritz por siempre cuidarme, por brindarme cada una su amor único, ser mis compañeras de vida y estar permanentemente junto a mí.*

*A mis sobrinos Learsi, Jean, Adrian, Jael y Ty, por llenar mi vida de ternura, alegrías y tremenduras, por inspirarme a ser su ejemplo a seguir.*

*A mi querida Nancy, por consentirme constantemente y velar de mí en todo momento.*

*A la Sra. Edith y al Sr. Oscar, por ser mis segundos padres y brindarme su cariño y amor.*

*A mi tutora Katya Reategui, por ser una excelente tutora, ayudarme, enseñarme y apoyarme durante toda la carrera y enriquecerme con su excelencia y ética para la elaboración de esta investigación, por impulsar mi desarrollo académico y ser para mí una profesora modelo. Muchas gracias.*

*A mi tutora Rosa Amaro, por todo su apoyo y por sus excelentes recomendaciones para la ejecución de esta investigación.*

*A todo el personal docente, técnico y obrero, que han colaborado de distintas maneras durante toda mi carrera y en la elaboración de este trabajo especial de grado.*

*A todas esas personas que tienen un lugar especial en mi corazón, por formar parte de mi vida y nutrirme con sus presencias.*

*Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por el financiamiento otorgado al proyecto número 03-8738-2013, al cual pertenece este trabajo.*

*Y finalmente agradezco a la Universidad Central de Venezuela, por darme la oportunidad de expandir mis horizontes formándome como profesional y por todas las vivencias durante mi estancia en ella que serán por siempre parte de mí.*

## INDICE DE TEMAS

|                                                 |          |
|-------------------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                             | <b>1</b> |
| Objetivos                                       | 2        |
| <b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>                     | <b>3</b> |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos           | 3        |
| Propiedades físicas y químicas de los HAP       | 4        |
| Fuentes de los HAP                              | 6        |
| Los HAP en el medio ambiente                    | 6        |
| Suelos orgánicos                                | 8        |
| Fracción inorgánica del Histosol                | 8        |
| Fracción orgánica del Histosol                  | 9        |
| Procesos de sorción                             | 10       |
| Absorción                                       | 11       |
| Adsorción                                       | 12       |
| Isotermas de adsorción en fase líquida          | 15       |
| Isoterma de Langmuir                            | 18       |
| Isoterma de Temkin                              | 19       |
| Isoterma de Freundlich                          | 20       |
| Cromatografía líquida de Alta Eficiencia (HPLC) | 23       |
| Antecedentes                                    | 24       |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>    | 29 |
| Etapa de campo                     | 29 |
| Etapa de laboratorio               | 31 |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>      | 41 |
| Caracterización del suelo orgánico | 41 |
| Ensayos previos                    | 43 |
| Sorción de fluoreno                | 46 |
| Desorción de fluoreno              | 53 |
| <b>CONCLUSIONES</b>                | 57 |
| <b>RECOMENDACIONES</b>             | 58 |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>  | 59 |
| <b>APÉNDICES</b>                   | 67 |

## INDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Estructura química de los principales HAP clasificados por la USEPA como contaminantes prioritarios.                                                                | 3  |
| <b>Figura 2.</b> Movilidad y destino de los contaminantes en el ambiente.                                                                                                            | 7  |
| <b>Figura 3:</b> Algunas interacciones posibles sorbente-sorbato en los suelos.                                                                                                      | 10 |
| <b>Figura 4:</b> Representación esquemática de los procesos de sorción.                                                                                                              | 11 |
| <b>Figura 5:</b> Esquema del proceso de (a) fisisorción (b) quimisorción.                                                                                                            | 14 |
| <b>Figura 6:</b> Clasificación de Giles <i>et al.</i> (1960) de las isothermas de adsorción en disolución.                                                                           | 17 |
| <b>Figura 7.</b> Isothermas típicas para los modelos de adsorción de Langmuir y B.E.T.                                                                                               | 18 |
| <b>Figura 8.</b> Formas lineales que representan gráficamente las isothermas de adsorción.                                                                                           | 19 |
| <b>Figura 9.</b> Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Refugio de Fauna Silvestre de Cuare (E581827-N1204612). Estado Falcón, Venezuela.                               | 30 |
| <b>Figura 10.</b> Manglares presentes en la zona de muestreo: <i>Rizophora mangle</i> y <i>Avicennia germinans</i> .                                                                 | 31 |
| <b>Figura 11.</b> Esquema general del procedimiento experimental.                                                                                                                    | 32 |
| <b>Figura 12. (a)</b> Agitador mecánico marca Burrell modelo 75; <b>(b)</b> equipo de centrífuga marca Thermo Electron Corporation, modelo IEC HN SII; <b>(c)</b> sistema millipore. | 37 |
| <b>Figura 13.</b> Equipo de HPLC marca Agilent serie 1200.                                                                                                                           | 38 |
| <b>Figura 14.</b> Tiempo de máxima sorción (naftaleno).                                                                                                                              | 44 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 15.</b> Curva de calibración de fluoreno.                                                            | 47 |
| <b>Figura 16.</b> Forma lineal de la isoterma de Langmuir de fluoreno.                                         | 48 |
| <b>Figura 17.</b> Forma logarítmica de la isoterma de Freundlich de fluoreno.                                  | 49 |
| <b>Figura 18.</b> Isotherma lineal de Freundlich de fluoreno.                                                  | 51 |
| <b>Figura 19.</b> Fotografía de los granos de vitrinita del sustrato usado, vista al microscopio petrográfico. | 54 |

## INDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1:</b> Propiedades fisicoquímicas de los HAP.                                                                                | 5  |
| <b>Tabla 2:</b> Propiedades de la adsorción física y la quimisorción.                                                                 | 13 |
| <b>Tabla 3.</b> Porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil del sustrato usado                                                   | 41 |
| <b>Tabla 4.</b> Porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil, determinado por Reategui (2008).                                    | 42 |
| <b>Tabla 5.</b> Porcentaje de carbono, determinado por Reategui (2008).                                                               | 42 |
| <b>Tabla 6.</b> Datos HPLC para las condiciones de trabajo.                                                                           | 45 |
| <b>Tabla 7.</b> Datos de la curva de calibración de fluoreno.                                                                         | 46 |
| <b>Tabla 8.</b> Datos de sorción de fluoreno.                                                                                         | 48 |
| <b>Tabla 9.</b> Eficiencia de remoción y coeficiente de la capacidad de sorción de diferentes sorbentes                               | 52 |
| <b>Tabla 10.</b> Datos desorción de fluoreno.                                                                                         | 55 |
| <b>Tabla 11.</b> Parámetros de sorción de las isothermas de Freundlich para el fluoreno por parte de un suelo orgánico tipo Histosol. | 56 |

## ÍNDICE DE APÉNDICES

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Apéndice 1.</b> Cromatogramas de los patrones acuosos de fluoreno.             | 67 |
| <b>Apéndice 2.</b> Datos de los análisis inmediatos.                              | 69 |
| <b>Apéndice 3.</b> Preparación de las soluciones de fluoreno.                     | 72 |
| <b>Apéndice 4.</b> Datos de sorción de fluoreno.                                  | 73 |
| <b>Apéndice 5.</b> Ecuaciones usadas para cálculo de los errores por propagación. | 74 |

## INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional e industrial actual, ha generado que exista un incremento alarmante en el grado de contaminación de las aguas, debido a la descarga de compuestos químicos inorgánicos y orgánicos, generados por diversas actividades industriales, domésticas, urbanas y agrícolas. Esto ocasiona gran preocupación en la sociedad, puesto que al ser el agua el sustento de la vida, y tener un rol indispensable en los procesos que ocurren en los sistemas naturales, los contaminantes disueltos en ella, pueden ser biodisponibles, afectando de forma directa e indirecta a los seres humanos, plantas y animales, al incorporarse a la cadena trófica (Junta de Castilla y León, 2011).

Un grupo muy importante de contaminantes, son los compuestos orgánicos persistentes, los cuales son sustancias químicas que presentan una tasa de biodegradación muy baja, lo que los hace muy persistentes en el medio ambiente. En este grupo destacan los compuestos organoclorados, las dioxinas, los furanos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos, mejor conocidos como HAP por sus siglas en español, entre otros (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2012).

Todo lo antes descrito, nos indica la enorme necesidad de estudiar procesos y tecnologías de remediación de especies nocivas, como los HAP, ya que 16 de los 100 conocidos son considerados contaminantes prioritarios para por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) (U. S. Departament of health and human service), en medio acuoso, en especial de las aguas residuales, debido al efecto que éstas tienen en el sistema natural, para poder así mitigar el impacto en los ecosistemas. Siendo las técnicas de sorción las más empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas, gracias a su efectividad y accesibilidad. En tal sentido se hace uso de sorbentes potenciales como: carbón activado, zeolitas y turbas, debido a sus propiedades químicas y físicas, en las que destaca su alta área superficial.

Es por esto que diversos autores nacionales e internacionales, han realizado investigaciones referentes a este tema, señalando así, el trabajo realizado por Cabal (2009) en España para depurar efluentes contaminados por HAP, mediante el uso de carbones activados. También se puede mencionar trabajo elaborado por Fernandes, *et al.*, (2007), en el que determinaron la capacidad de una turba con influencia marina de remover azul de metileno en solución. Mientras que en Venezuela, Martínez (2008), Rodríguez (2009), Romero (2009), Caccamo (2011) y Rivera (2011) evaluaron y estudiaron la capacidad de adsorción de metales y compuestos fenólicos, por parte de turbas de manglar.

Sin embargo, es poco lo que se ha avanzado con respecto al estudio de los fenómenos de sorción de HAP, sobre todo por parte de sustratos naturales como turbas y suelos orgánicos; como los Histosoles, cuyas características, entre las que destacan su alto contenido de materia orgánica, los perfilan como potenciales sorbentes de HAP. Por lo que se propone en esta investigación, el estudio de la capacidad de remoción en la fase acuosa, de un compuesto HAP de bajo peso molecular (fluoreno) seleccionado por su mayor solubilidad en agua con respecto a los de alto peso molecular, mediante el empleo de suelos orgánicos. Es por ello que se contempla el siguiente **objetivo general**:

- Evaluar el potencial que posee un suelo orgánico como sorbente de fluoreno.

Siendo necesario el cumplimiento de los siguientes **objetivo específicos**, para lograr el objetivo antes propuesto:

1. Evaluar la eficiencia de remoción de fluoreno por parte de un suelo orgánico.
2. Determinar la capacidad de desorción de fluoreno por parte de un suelo orgánico.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La siguiente sección puntualiza los conceptos fundamentales asociados a la propuesta de proyecto, con el fin de facilitar su entendimiento y dar soporte al mismo. Para ello se desarrollan brevemente los siguientes tópicos: hidrocarburos aromáticos policíclicos, suelos orgánicos, procesos de sorción y estudios previos afines.

### Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Actualmente existen una gran variedad de contaminantes que amenazan la salud humana, la conservación del medio ambiente y sus recursos, destacando notablemente el grupo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos debido a su resistencia a la degradación en los diferentes entornos y a su amplia distribución. Son compuestos formados al menos por dos anillos fusionados de benceno, los cuales difieren en el número y posición del anillo aromático (Cabal, 2009), distinguiéndose dos clases de HAP: los de bajo peso molecular que tienen de dos a tres anillos aromáticos como el naftaleno, antraceno y derivados, y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el criseno y el benzo(a)pireno (Corona e Iturbe, 2004), mostrados en la figura 1.

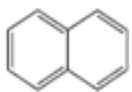
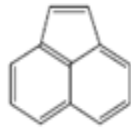
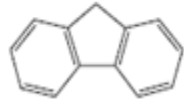
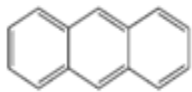
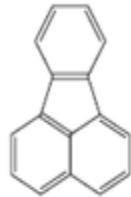
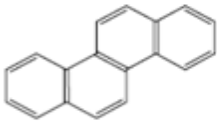
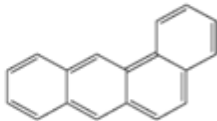
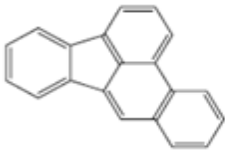
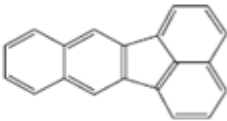
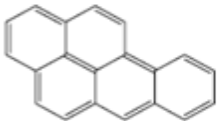
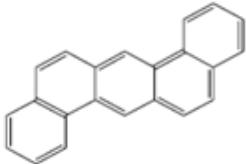
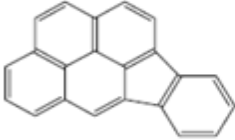
| NAFTALENO                                                                           | ACENAFTENO                                                                          | ACENAFTILENO                                                                         | FLUORENO                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| FENANTRENO                                                                          | ANTRACENO                                                                           | FLUORANTENO                                                                          | PIRENO                                                                                |
|  |  |  |  |

**Figura 1.** Estructura química de los principales HAP clasificados por la USEPA como contaminantes prioritarios (tomado de Cabal, 2009).

| CRISENO                                                                           | BENZO(A)-<br>ANTRACENO                                                            | BENZO(B)-<br>FLUORANTENO                                                           | BENZO(K)-<br>FLUORANTENO                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| BENZO(A)-<br>PIRENO                                                               | DIBENZO(A,H)-<br>ANTRACENO                                                        | INDENO(1,2,3-C,D)-<br>PIRENO                                                       | BENZO(G,H,I)-<br>PERILENO                                                           |
|  |  |  |  |

Continuación figura 1.

### Propiedades físicas y químicas de los HAP

Las características fisicoquímicas de los HAP (tabla 1) como punto de fusión, punto de ebullición, solubilidad en agua y coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ) varían según el número de anillos aromáticos que los componen. A medida que aumenta el número de anillos y por ende su peso molecular, aumenta también su punto de ebullición y fusión, disminuyendo su solubilidad en agua, lo cual indica un aumento en su carácter hidrofóbico y en el valor de  $K_{ow}$  de cada compuesto (Delgadillo, 2014).

El fluoreno es un sólido blanco que puede oxidarse con facilidad (U. S. Departament of health and human service, 2005), y que tiene un carácter hidrofóbico intermedio, por lo que puede ser encontrado en disuelto en agua en bajas concentraciones. Esta especie forma parte de los 16 HAP considerados contaminantes prioritarios por sus propiedades intrínsecas (figura 1).

Por ser liposolubles los HAP, tienden a bioconcentrarse a medida que los organismos que se encuentran en la base de la cadena alimentaria los consumen; estas sustancias se absorben y se almacenan en el tejido graso y debido a su lenta excreción, el consumo continuo produce con el tiempo su bioacumulación. Hay que destacar que debido a que pueden presentarse en fase vapor o ser

absorbidos por las partículas atmosféricas, los HAP tienen una gran movilidad, facilitando así su transporte a grandes distancias antes de depositarse (Cabal, 2009).

La combinación de dichas características resulta considerablemente nociva para la salud humana y el ecosistema, debido a su elevada toxicidad y a sus comprobados efectos cancerígenos y mutagénicos en seres humanos y animales (Delgadillo, 2014), ya que los HAP pueden transformarse en compuestos más tóxicos mediante reacciones químicas como la sulfonación, nitración o fotooxidación (Marcé y Borrull, 2000).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los HAP (tomado de Delgadillo, 2014).

| Nombre               | Peso molecular g/mol | Punto de fusión °C | Punto de ebullición °C | Presión de vapor Pa   | Solubilidad mg/L      | Coefficiente de reparto octanol-agua (log K <sub>ow</sub> ) |
|----------------------|----------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| Naftaleno            | 128,17               | 80-82              | 218                    | 10,4                  | 31                    | 3,37                                                        |
| Acenaftileno         | 152,20               | 88-91              | 277                    | 0,89                  | n.d.                  | n.d.                                                        |
| Acenafteno           | 154,21               | 91-95              | 279                    | 0,30                  | 3,8                   | 4,00                                                        |
| Fluoreno             | 166,22               | 112-116            | 298                    | 0,09                  | 1,9                   | 4,18                                                        |
| Fenantreno           | 178,23               | 99-101             | 336                    | 0,02                  | 1,3                   | 4,57                                                        |
| Antraceno            | 178,23               | 215-218            | 340                    | 0,001                 | 0,073                 | 4,54                                                        |
| Fluoranteno          | 202,26               | 109-111            | 384                    | 0,0012                | 0,26                  | 5,22                                                        |
| Pireno               | 202,26               | 149-151            | 393                    | 0,0006                | 0,132                 | 5,18                                                        |
| Benzo(a)antraceno    | 228,30               | 158-161            | 437                    | $2,8 \times 10^{-5}$  | 0,0482                | 5,91                                                        |
| Criseno              | 228,30               | 250-255            | 448                    | $5,3 \times 10^{-5}$  | 0,002                 | 5,75                                                        |
| Benzo(b)fluoranteno  | 252,30               | 215-218            | 480                    | $6,7 \times 10^{-5}$  | 0,0015                | 5,80                                                        |
| Benzo(k)fluoranteno  | 252,32               | 215-218            | 480                    | $5,2 \times 10^{-8}$  | 0,0008                | 6,00                                                        |
| Benzo(a)pireno       | 252,32               | 175-179            | 495                    | $7,0 \times 10^{-7}$  | 0,0038                | 6,04                                                        |
| Indeno(123cd)pireno  | 276,34               | 277                | n.d.                   | $1,3 \times 10^{-8}$  | $5,3 \times 10^{-2}$  | 6,58                                                        |
| Dibenzo(ah)antraceno | 278,36               | 266-270            | 524                    | $3,7 \times 10^{-10}$ | $5 \times 10^{-4}$    | 6,75                                                        |
| Benzo(ghi)perileno   | 276,34               | 276-280            | 500                    | n.d.                  | $2,06 \times 10^{-4}$ | 6,50                                                        |
| n.d.= no disponible  |                      |                    |                        |                       |                       |                                                             |

## **Fuentes de los HAP**

En general los HAP se forman durante la combustión incompleta de la materia orgánica al no haber suficiente oxígeno durante la reacción química entre estos componentes, formando así otros subproductos tales como monóxido de carbono y los HAP (Agudo, 2009).

Estos compuestos se encuentran dispersos en el medio ambiente, distinguiéndose dos fuentes responsables de los HAP (Agudo, 2009); las naturales, como la descomposición química de la materia orgánica, incendios forestales naturales, erupciones volcánicas y combustibles fósiles, y las fuentes antropogénicas las cuales abarcan la mayoría de las emisiones de HAP en el ambiente, incluyen procesamientos tecnológicos de los alimentos, combustión del tabaco, ignición incompleta de combustibles fósiles, madera y carbón (Rey, 2008). Las fuentes antropogénicas representan las principales generadoras de naftaleno y fluoreno (U. S. Department of health and human service, 2005).

### **Los HAP en el medio ambiente**

La presencia de los HAP en el medio ambiente se encuentra gobernada por la naturaleza de la materia orgánica, criterios cinéticos y termodinámicos, pudiendo verse distribuidos en todas las matrices medio ambientales y en los alimentos. Los HAP se presentan en la atmósfera como vapores o adheridos a la superficie de pequeñas partículas sólidas o aerosoles (Cabal, 2009), encontrándose mayormente en la fase gaseosa los HAP de bajo peso molecular como naftaleno y fluoreno. En los ambientes acuáticos y terrestres las principales rutas de ingreso de los HAP incluyen la depositación atmosférica de partículas derivadas de combustión incompleta, descargas de aguas domésticas y residuales, emanaciones naturales de combustibles fósiles y derrames petroquímicos (Salazar, 2008). La distribución en los ambientes acuáticos es controlada por el coeficiente de reparto de cada especie, producto de sus propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, el naftaleno y el antraceno pueden encontrarse en solución acuosa por su mayor solubilidad con respecto a los demás HAP. De igual

manera la persistencia y movilidad de este grupo de contaminantes generan un impacto negativo en todo el ecosistema, destacando la contaminación de uno de los recursos más importantes y vitales para la existencia de la vida, como lo es el agua. Cabe destacar que la amplia distribución de los HAP no se limita sólo al agua, sino que pueden ser concentrados en grandes cantidades en sedimentos o suelos, mediante interacciones con los sitios activos de la materia orgánica y compuestos afines presentes en el medio.

A continuación se presenta una figura esquemática de los HAP y su interacción y movilidad con el medio ambiente, donde se indica, que estos contaminantes pueden sufrir procesos de sorción, volatilización, descomposición, dispersión y depositación en las diferentes matrices medio ambientales.

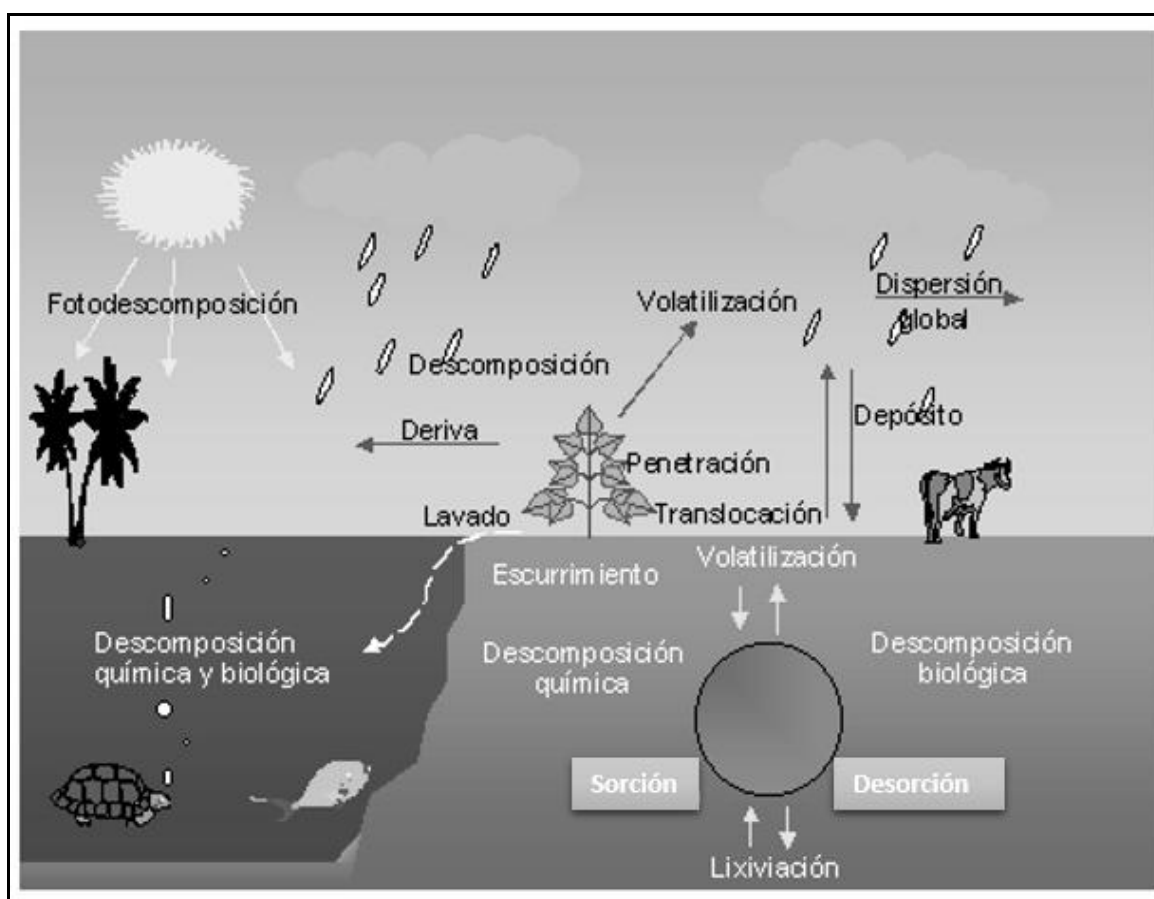


**Figura 2.** Movilidad y destino de los contaminantes en el ambiente (Tomado de INECC, s. f.).

## **Suelos orgánicos**

El suelo según el Soil Survey Staff (1993) puede definirse como un cuerpo natural compuesto por sólidos (minerales y materia orgánica), líquidos y gases que ocupan un área en la superficie de la Tierra y que tienen una o ambas de las siguientes características: son diferenciados en horizontes o capas distinguibles del material inicial y/o son capaces de soportar plantas enraizadas en un entorno natural; diferenciándose suelos minerales y suelos orgánicos (contienen más de 20% de carbono orgánico), según la fracción que predomine, ya sea mineral u orgánica. Entre los suelos orgánicos, se destacan los Histosoles, los cuales según la taxonomía de suelos, presentan un horizonte con un espesor de más de la mitad de los 80 cm superiores, compuesto de materia orgánica y son formados en condiciones de saturación por agua durante períodos prolongados (epipedón hístico), siendo típico este tipo de suelos de turberas y ecosistemas de manglares (Soil Survey Staff, 1993).

Este sustrato se diferencia de la turba en el contenido de carbono orgánico el cual es mayor a 50 % en la turba (Martínez, 1999). En la fracción orgánica predominante de los Histosoles, se llevarán a cabo los fenómenos de sorción de HAP, lo cual permitirá simular los procesos que podrían ocurrir al emplear un material con mayor contenido de carbono orgánico, como la turba, o un material con características similares, en métodos de remediación de estos compuestos. Por ello se detallan a continuación las características más relevantes de la fracción orgánica e inorgánica del sustrato a utilizar.

### **Fracción inorgánica del Histosol**

Esta fracción se encuentra conformada por minerales alóctonos que dependen de la geología y litología de la zona, y se encuentran directamente relacionados con las reacciones de meteorización que sufren los minerales primarios autóctonos, también se encuentran minerales autigénicos o autóctonos como la pirita, oxihidróxidos de hierro, jarosita, halita y yeso, formados por las condiciones

fisicoquímicas del suelo (Romero, 2011), siendo el tamaño de grano predominante en esta fracción el tamaño limo, arcilla y arenas finas.

### **Fracción orgánica del Histosol**

La fracción orgánica incluye restos vegetales y animales, incluyendo los tejidos, células y sustancias producidas por diferentes organismos que formaban parte de la biota existente en el entorno, los cuales se encuentran en distintas etapas de descomposición en el suelo (Delgadillo, 2014).

Esta fracción es de suma importancia ya que interacciona con contaminantes orgánicos e inorgánicos, llevando a cabo la formación de complejos y fijación de diferentes especies, mediante procesos de sorción. Debido a que la materia orgánica es una mezcla compleja de macromoléculas derivadas de los restos orgánicos modificados por procesos de humificación y diagénesis, ésta puede incluir una amplia gama de composiciones, tales como un dominio hidrófobo e hidrófilo (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

En la figura 3 se presenta una ilustración de las interacciones que pueden llevar a cabo contaminantes orgánicos (sorbato) con la fracción orgánica e inorgánica de un suelo (sorbentes), observándose los procesos de sorción, producto de la naturaleza polar de las superficies minerales de los suelos, y de la naturaleza hidrófoba e hidrofílica de la materia orgánica, lo que ocasiona la retención de las moléculas contaminantes por estas fases. La presencia de diversos grupos funcionales, como los ácidos húmicos en el sustrato también favorece estas interacciones (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

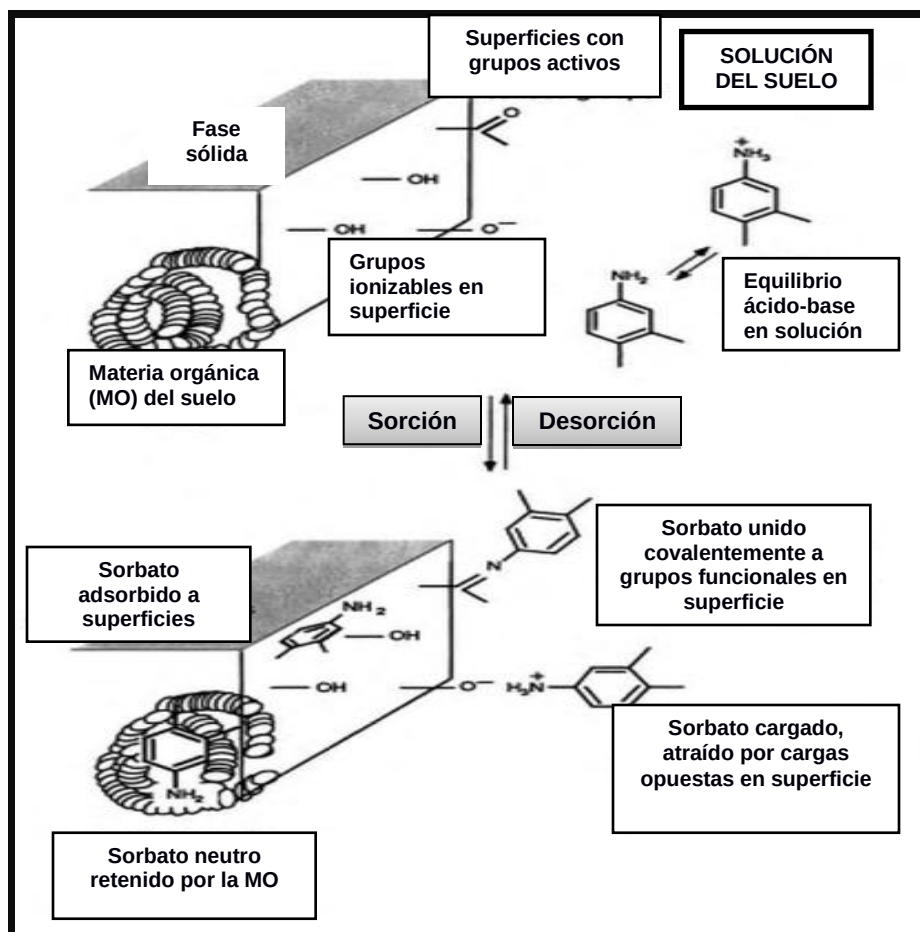


**Figura 3.** Algunas interacciones posibles sorbente-sorbato en los suelos (tomado de Schwarzenbach *et al.*, 2003).

### Procesos de sorción

Schwarzenbach *et al.* (2003) exponen que el proceso en el cual los productos químicos se asocian con fases generalmente sólidas es referido como sorción, reconociéndose los procesos de adsorción y absorción. La sorción es muy importante ya que puede afectar de forma directa la distribución y acumulación de contaminantes en el medio ambiente. Del mismo modo, puesto que la transferencia molecular es un requisito previo para la captación de contaminantes orgánicos e inorgánicos por organismos, la disponibilidad de un compuesto dado y su efecto tóxico se ven afectados por procesos de sorción. Sin embargo, cuando se trata de entornos naturales, este proceso implica una serie de interacciones

entre un producto químico determinado (llamado el sorbato) con cualquier partícula o mezcla sólida (llamada sorbente) y su entorno, siendo un ciclo de contaminantes complejo.

Entre los sorbentes presentes en el ambiente, la materia orgánica juega un importante papel en la sorción general de muchos contaminantes químicos orgánicos, debido a la naturaleza generalmente hidrófoba de éstos, lo cual hace que la interacción entre el sorbente no polar (materia orgánica) y el contaminante orgánico sea favorable energéticamente, debido a las propiedades fisicoquímicas de la materia orgánica. Por lo tanto, los sustratos orgánicos, son de gran interés para el tratamiento de contaminantes orgánicos en los ecosistemas (Schwarzenbach *et al.*, 2003). En la figura 4 se representan esquemáticamente los procesos de sorción.

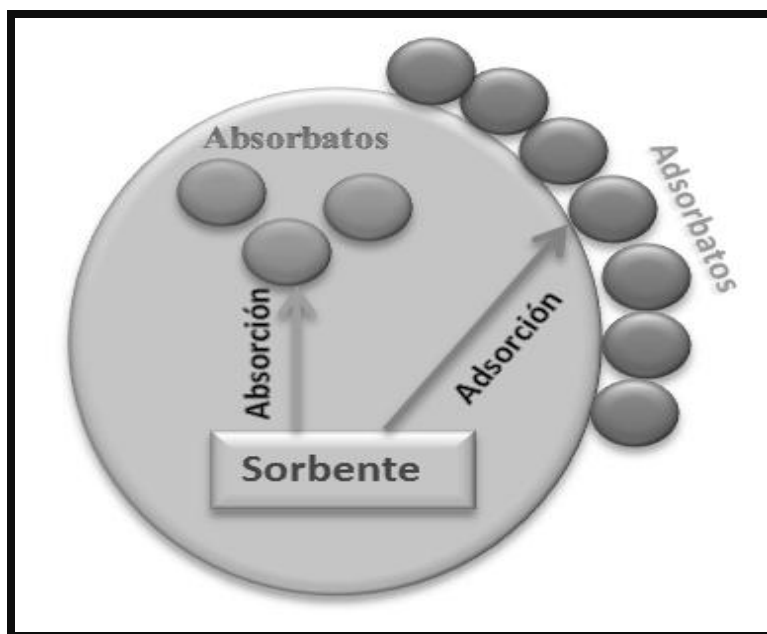


**Figura 4.** Representación esquemática de los procesos de sorción.

### **Absorción**

Es el proceso en el cual las moléculas de un compuesto o especie química penetran en una de las tres dimensiones de una matriz específica, implicando moléculas en fase gaseosa o líquida, asociadas generalmente a un absorbente

sólido (Schwarzenbach *et al.*, 2003). En la absorción las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con esta segunda (Weber, 1979). En los procesos de absorción, tales como disolución de una fase relativamente inmisible en una fase acuosa o la acumulación de una sustancia lipofílica en una fase orgánica, implican intercambios de entornos moleculares. En tales casos, la energía de una molécula individual se ve alterada por sus interacciones con las fases de disolvente y de sorbente. La distribución del soluto entre las fases resulta de su afinidad relativa para cada fase, que a su vez se refiere a la naturaleza de las fuerzas que existen entre las moléculas del sorbato y los de las fases de disolvente y de sorbente. Estas fuerzas se pueden comparar a las fuerzas que se producen en las reacciones químicas clásicas (Weber, *et al.*, 1991).

## **Adsorción**

La adsorción es un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un cuerpo, llamado adsorbente, en el cual cierta sustancia, llamado adsorbato, se fija a la superficie de este (figura 5). El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido (Rouquerol *et al.*, 2014). Este fenómeno es utilizado para la recuperación de productos químicos y en el tratamiento de aguas potables y residuales, mediante el uso de adsorbentes como el carbón activado y las resinas sintéticas (Castells, 2000). El proceso de adsorción procede hasta tanto la energía haya alcanzado un mínimo o cuando todos los sitios del adsorbente están ocupados. En realidad existe un equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. Se debe acotar que la adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

Dentro del proceso de adsorción se pueden resaltar dos tipos; adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción, en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso; si bien no es muy clara la línea divisoria entre ambos procesos, se puede decir que en la adsorción física, hay una

interacción de Van der Waals (por ejemplo; fuerzas de dispersión de London, fuerzas de Debye o interacción dipolo-dipolo) entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de Van der Waals tienen largo alcance pero son débiles, y la energía liberada cuando una partícula es fisisorbida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación (Atkins y de Paula, 2008). En la quimisorción, las moléculas o los átomos se adhieren a la superficie formando un enlace químico, generalmente covalente (Atkins y de Paula, 2008). La tabla 2 resume las principales diferencias entre los dos tipos de adsorción.

**Tabla 2.** Propiedades de la adsorción física y la quimisorción (tomado de Izquierdo *et al.*, 2004).

|                                      | <b>Fisisorción</b>        | <b>Quimisorción</b>                            |
|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|
| Adsorbente                           | Todos los sólidos         | Algunos sólidos                                |
| Intervalo de temperatura             | Temperaturas bajas        | En general, temperaturas altas                 |
| Entalpía de adsorción                | Baja                      | Elevada, del orden de una entalpía de reacción |
| Velocidad, energía de activación (E) | Muy rápida, E muy pequeña | Activada, E elevada<br>No activada, E pequeña  |
| Recubrimiento                        | Puede darse en multicapa  | Monocapa                                       |
| Reversibilidad                       | Extremadamente reversible | A menudo irreversible                          |

Debido a que la fisisorción no es específica, este proceso puede darse en multicapas y el adsorbato conserva su identidad, mientras que en la quimisorción es un fenómeno específico, donde hay formación de monocapa y el adsorbato puede perder su identidad (figura 5) (Departamento de programas audiovisuales, s. f.).

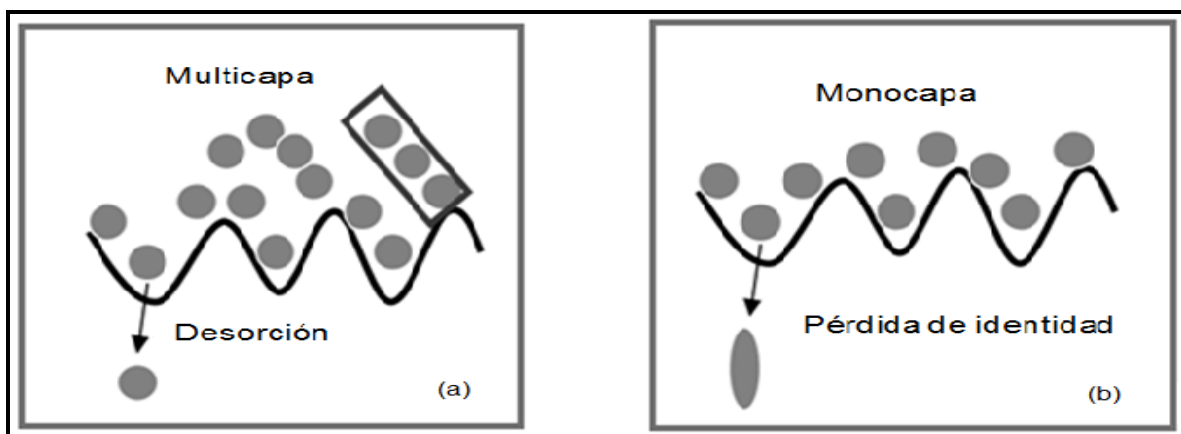


**Figura 5.** Esquema del proceso de (a) fisiorción (b) quimisorción (tomado de Departamento de programas audiovisuales dpto. de química, s. f.)

Ottewill *et al.* (1983) sugieren que la adsorción de líquidos en sustratos sólidos es más compleja que la de gas-sólido, puesto que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho origina que la afinidad de un adsorbente por un adsorbato no dependa solamente de la naturaleza de las interacciones entre ambos, sino también de la naturaleza del disolvente en el que el adsorbato se encuentra disuelto. Asimismo, el carácter polar o no polar va a definir la afinidad del soluto por el disolvente, de manera que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el disolvente.

Los mecanismos de adsorción en fase líquida pueden verse favorecidos o impedidos por diversos factores como: el área superficial del adsorbente (siendo los de gran área los de mayor potencial), las características fisicoquímicas de los adsorbatos y sustratos, el pH, la temperatura, la naturaleza del medio y la competencia que pueda existir cuando se trabaja con mezclas de adsorbatos multicomponentes (Cabal, 2009).

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del adsorbato en la superficie del sustrato, que va acompañada de una disminución de la concentración del soluto en la disolución. Las velocidades de adsorción y desorción se igualan, originándose así, el cese de la acumulación de adsorbato en

el sólido, y por tanto, se alcanza el equilibrio de adsorción (relación que se establece entre la cantidad adsorbida con el remanente en la solución) y el equilibrio dinámico característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y disolvente (Ovín, 2003).

Para evaluar este fenómeno se hace uso de herramientas gráficas que proporcionan información sobre la capacidad o la cantidad de material que puede adsorber una determinada entidad, siendo la más utilizada las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción indican la relación entre la concentración de sustancia adsorbida y aquella en el seno de la fase fluida a temperatura constante, al alcanzar el equilibrio de adsorción (Grupo de gestión de recursos hídricos, s. f.), las cuales presentan diversas formas, dependiendo del sistema que se evalúe y de las condiciones del medio. Debido a que las isotermas son medidas bajo condiciones existentes en la naturaleza, pueden ofrecer información cualitativa acerca del proceso de adsorción, e indicar el grado de recubrimiento superficial, que corresponde al número de sitios de adsorción ocupados, entre, el número de sitios de adsorción disponibles (Atkins y de Paula, 2008). Otras herramientas gráficas son las isóbaras, las cuales se realizan a presión constante y las isósteras, que son a grado de adsorción constante. Sin embargo la representación más habitual y usada es la isoterma, tanto desde el punto de vista teórico, como práctico en los procesos de adsorción en fase líquida, gracias a que las condiciones de trabajo son más accesibles.

Debido a que el sistema de estudio es en fase líquida, se presenta la clasificación más aceptada de las **isotermas de adsorción** propuesta por Giles *et al.*, (1960) que las dividen en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final como se muestra en la figura 6. Distinguiéndose los siguientes tipos de isotermas:

- **Isoterma tipo S:** son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Este tipo de isotermas en la práctica se da cuando existe una moderada

atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otro adsorbato.

- **Isotermas tipo L** (*o tipo Langmuir*): son las más habituales en la práctica, especialmente las del subgrupo 1. Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Esto implica que la molécula de adsorbato no se dispone verticalmente sobre la superficie del adsorbente y que no existe competencia por parte del disolvente.
- **Isotermas tipo H** (*o de alta afinidad*): son un caso especial de las de tipo L: el soluto tiene tanta afinidad hacia el adsorbente, que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución.
- **Isotermas tipo C** (*o de partición constante*): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el sustrato que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente.

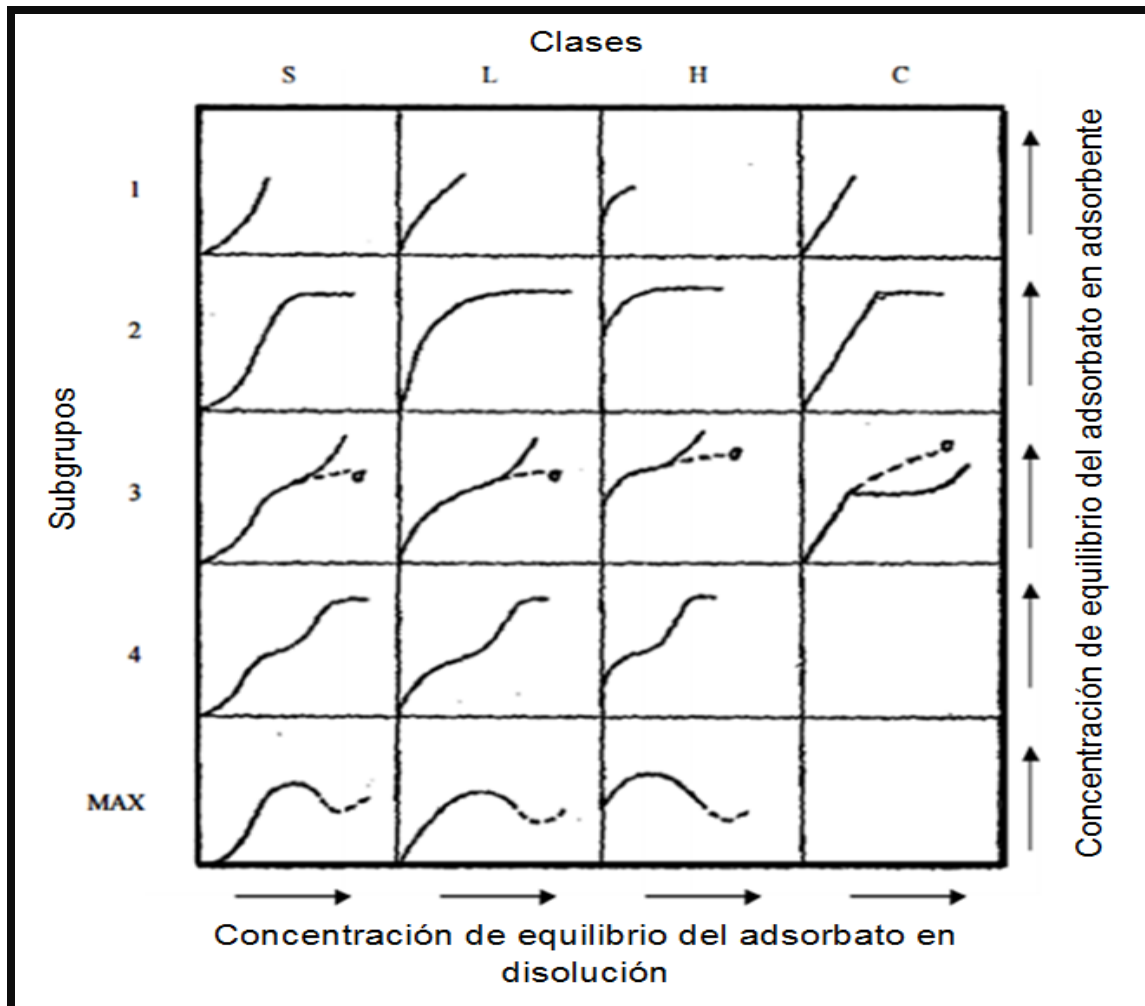


**Figura 6.** Clasificación de Giles *et al.* (1960) de las isothermas de adsorción en disolución.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1, representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales. En el subgrupo 2 y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del sustrato.

También se debe indicar los modelos termodinámicos más comúnmente empleados para el ajuste e interpretación de los datos experimentales obtenidos en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente, como:

- **Isoterma de Langmuir:** Atkins y de Paula (2008), definen este modelo termodinámico como el más simple, físicamente plausible y el cual se basa en tres suposiciones:

- 1.) La adsorción no puede extenderse más allá del recubrimiento con una monocapa.
- 2.) Todos los sitios son equivalentes y la superficie es uniforme (es decir, la superficie es perfectamente plana en escala microscópica).
- 3.) La posibilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos (es decir, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas).

La isoterma de adsorción de Langmuir, originalmente fue desarrollada para describir adsorción en fase gaseosa sobre sólido, sin embargo se ha utilizado actualmente para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes bio-absorbentes sobre fases líquidas (Foo y Hameed, 2010). Esta isoterma gráficamente tiene la forma representada en la figura 7.

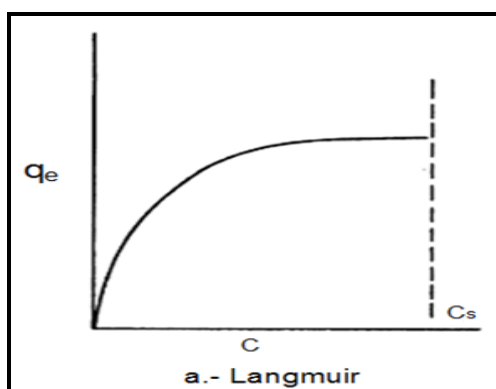


**Figura 7.** Isotermas típica para el modelo de adsorción de Langmuir (tomado de Weber, 1979).

La ecuación lineal de este modelo (ec. 1) (Qi *et al.*, 2011) se encuentra representada en la figura 8, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde;

$C_e$ = concentración en el equilibrio (mg/L).

$q_e$ = cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato (mg/g).

$K_L$ =es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión y la energía de adsorción (L/mg).

$Q_m$ = es la máxima capacidad de adsorción (mg/g).

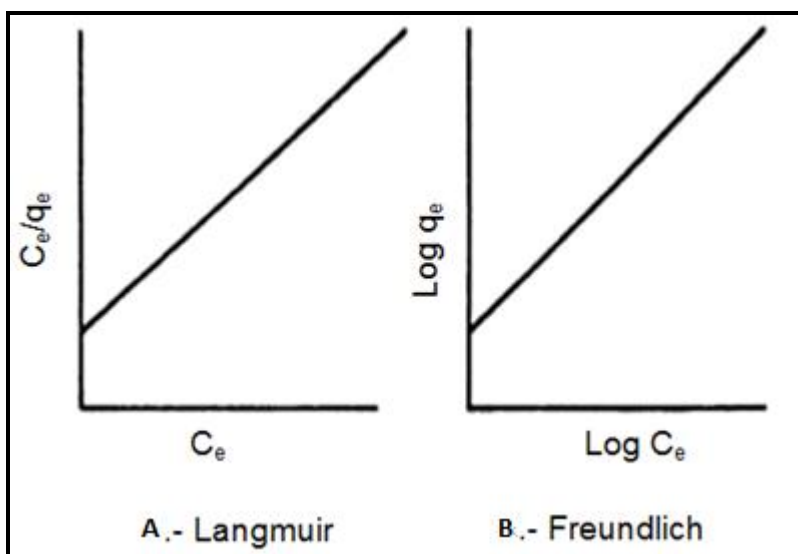


**Figura 8.** Formas lineales que representan gráficamente las isothermas de adsorción (tomado de Weber, 1979).

- **Isoterma de Temkin:** Izquierdo *et al.* (2004) indican que a pesar de que la representación matemática de la isoterma de Temkin (ecuación 2), fue deducida de la isoterma de Langmuir, este modelo representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el sistema de Langmuir. Esto

se debe a que Temkin responde a situaciones de no idealidad, ajuntándose con éxito a numerosos sistemas.

Además Temkin asume que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de energías de enlace, hasta una energía de enlace máxima. También expresa que el calor de adsorción de todas las moléculas en el plano va disminuyendo de forma lineal a medida que ocurre la ocupación superficial,

La siguiente ecuación es la que define este modelo:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$$

Ecuación 2.

Donde,

**T** es la temperatura de trabajo (K).

**R** es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K).

**A<sub>T</sub>** y **b<sub>T</sub>** son constantes de la isoterma de Temkin.

Esta ecuación 2, puede reordenarse en forma lineal para poder interpretar mejor los datos, quedando de la siguiente manera (ec. 3) (Foo y Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e$$

Ecuación 3.

- **Isoterma de Freundlich:** se utiliza para la adsorción no ideal que implica sistemas con superficie heterogénea. Asume que la adsorción ocurre en los sitios de diferente energía y a menudo se expresa según la ecuación 4 (Qi *et al.*, 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ecuación 4.

Donde,

$K_F$  y  $n$  son las constantes de la isoterma de Freundlich.

$K_F$  es una indicación de la capacidad de adsorción.

$1/n$  es la intensidad de adsorción (N).

Esta ecuación presenta una forma lineal donde  $K_F$  es  $K_d$ , el cual es un coeficiente indicativo de la capacidad de sorción que tiene el sorbente, expresado en unidades de L/Kg (Xi *et al.*, 2015). Se puede calcular el valor del coeficiente de distribución del analito entre el carbono orgánico y el agua, definido como  $K_{OC}$ , mediante la normalización del  $K_d$  para el porcentaje de carbono orgánico del sustrato, mediante la ecuación 5 (Chiou, 1989):

$$K_{co} = \frac{K_d \times 100}{\% CO}$$

**Ecuación 5**

A partir del valor de  $K_d$  también puede obtenerse el porcentaje de la eficiencia de remoción (RE) del compuesto de interés, para así garantizar eficacia y el potencial sorbente del sustrato, a través de la ecuación 6 (Chen *et al.*, 2011):

$$RE = \frac{mK_d}{V + mK_d} \times 100\%$$

**Ecuación 6**

Donde,  $m$  es la masa usada del sorbente y  $V$  el volumen de la solución expuesta a sorción.

Este modelo describe la adsorción no ideal, reversible y no restringido a la formación de monocapa, sino que se puede aplicar a la adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de adsorción y con afinidad a superficies heterogéneas. Demostrando que la relación del adsorbato sobre una determinada masa de sustrato, no es constante a diferentes concentraciones de la solución (Foo y Hameed, 2010).

En la actualidad, la isoterma de Freundlich se aplica ampliamente a sistemas como, compuestos orgánicos o especies interactivas sobre carbón activado y tamices moleculares. Los rangos de pendiente entre 0 y 1 son una medida de la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie, indicando que al acercarse el valor a cero, es cada vez más heterogénea la superficie. También considera que un valor inferior a la unidad implica un proceso de quimisorción (Foo y Hameed, 2010). Sin embargo, este modelo es criticado por tener limitaciones como no cumplir con la ley de Henry, para gases, a muy bajas concentraciones, e indica una absorción infinita a medida que la concentración aumenta (Ovín, 2003).

Para interpretar mejor los datos obtenidos, se reordena la ecuación del modelo de Freundlich, obteniendo la ecuación 7 (Qi *et al.*, 2011) como expresión lineal de la isoterma logarítmica, cuya representación gráfica se muestra en la figura 8:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

**Ecuación 7.**

Donde  $1/n$ , el cual es igual a  $N$ , es un parámetro de heterogeneidad e indica cuanto se desvía la isoterma de la linealidad, siendo  $N < 1$  una representación de una isoterma tipo L,  $N = 1$  representa una sorción lineal y  $N > 1$  expresa una isoterma tipo S (Delle, 2001).

Para la construcción de las isotermas de sorción y el ajuste de los datos con los diferentes modelos termodinámicos, es necesario la cuantificación de las concentraciones en el equilibrio mediante técnicas que garanticen la detección y cuantificación del analito, por lo que a continuación se explica brevemente una de las técnicas instrumentales más usadas para la cuantificación de diversos compuestos orgánicos, como lo es la Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia.

## **Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)**

Es el tipo de cromatografía por elución más versátil y más utilizada. Esta técnica es utilizada por científicos para separar y determinar especies en una variedad de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. En la cromatografía líquida, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene a la muestra en la forma de una mezcla de solutos. Los tipos de cromatografía líquida de alta resolución suelen clasificarse con base en su mecanismo de separación o según el tipo de fase estacionaria (Skoog *et al.*, 2015).

La HPLC ha sido una de las técnicas más empleadas para el análisis y determinación de HAP en muestras ambientales, ya que el desarrollo de una fase estacionaria no polar (cromatografía en fase inversa) ha proporcionado una selectividad única en la separación de los isómeros de HAP en las muestras. También es importante el papel que juega la temperatura, ya que en HPLC se trabaja prácticamente siempre a temperatura ambiente y compuestos que sean termolábiles se podrán analizar mejor con HPLC. El principal requisito para el análisis de los HAP es que los compuestos se solubilizan en los disolventes utilizados como fase móvil, para así garantizar el correcto análisis del analito.

Entre los sistemas de detección más habituales para llevar a cabo la determinación de los HAP se encuentra el UV. Se trata de un detector que utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Este sistema es no destructivo y proporciona información muy útil a la hora de confirmar las identidades, sin embargo, presenta una limitada sensibilidad y selectividad cuando las muestras son complejas y los contaminantes se encuentran a niveles traza (Barrado *et al.*, 2013)

## ANTECEDENTES

En la actualidad la necesidad de remediar el daño causado por el hombre al medio ambiente, ha sido fundamental para el estudio de técnicas que ayuden a minimizar o revertir el impacto en los recursos naturales, principalmente del agua, en tal sentido se han desarrollado trabajos para determinar materiales accesibles y de origen natural que sean potenciales sorbentes, así como las condiciones para optimizar su uso. Es por esto que a continuación se presentan una serie de estudios nacionales e internacionales desarrollados en este ámbito.

### **Antecedentes internacionales**

Fernandes, *et al.* (2007) en Brasil, determinaron la capacidad de una turba con influencia marina de remover azul de metileno de soluciones en diferentes concentraciones (200, 400, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400 y 1500 mg/L), agitando a diferentes tiempos y el sobrenadante de cada ensayo se filtró y se centrifugó durante 10 min a 2000 rpm. Los ensayos se realizaron a 35, 45 y 60 °C, señalando que el sistema alcanza el equilibrio aproximadamente a las 4,5 horas para todas las temperaturas. Los resultados globales no fueron descritos por las isothermas de Langmuir y Freundlich, obteniendo que el sistema se ajusta a un mecanismo de adsorción de multicapas, por lo que la tasa global de la absorción parece ser el resultado de una combinación de dos mecanismos: pseudo-segundo orden (asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química) y difusión intrapartícula (en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto). También manifiestan que el proceso es endotérmico y que la turba adsorbía de manera absoluta, mayor cantidad del compuesto a medida que la concentración se incrementaba, concluyendo que la turba es un potencial sorbente que puede considerarse para el tratamiento de efluentes, en el contexto de eliminación de colorantes en solución acuosa.

Cabal (2009) en España, estudió la depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados, los cuales fueron caracterizados textural y químicamente, mediante adsorción física de gases ( $N_2$  y  $CO_2$ ). Se evaluaron los fenómenos de adsorción y desorción entre los HAP naftaleno, acenafteno y fluoreno (en concentraciones de 30, 16 y 10 mg/L respectivamente; 100 mL de cada uno) y el sustrato (50 mg), añadidos en matraces, en agitación continua hasta alcanzar el equilibrio a 100 rpm. Luego se construyeron isotermas de adsorción de: B. E. T., Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich (propone una ecuación similar en forma a la de Freundlich pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta y utiliza una constante del tipo de ecuación de Langmuir), de equilibrio de fase acuosa, obteniendo resultados experimentales que indican que las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, no se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, presentando importantes desviaciones que ponen en manifiesto que en el proceso de adsorción de HAP, las características del adsorbato y del adsorbente son de gran importancia; las capacidades de adsorción no sólo dependen de las características texturales de los carbones activados sino también de sus propiedades químicas, siendo el modelo Langmuir-Freundlich el que mejor se ajusta a el sistema.

Chen *et al.* (2011) hicieron uso de residuos vegetales (astillas de madera, raíces de raigrás, cáscaras de naranja, hojas de bambú y las agujas de pino) como biosorbente para remover naftaleno, acenafteno, fluoreno y pireno en las aguas residuales, las concentraciones iniciales oscilaron 0,06 a 24 mg / L para el naftaleno, 0,003 a 3,5 mg / L para acenafteno, 0,001 a 1,4 mg / L para fluoreno, de 0,0006 a 0,6 mg / L para fenantreno y 0,00002 a 0,8 mg / L para pireno. Cada experimento consistió en la exposición de 8 mL de 10 puntos de concentración iniciales de cada compuesto con el sustrato, agitando a 30 rpm en un agitador rotatorio de extremo sobre extremo durante 3 días a  $25 \pm 0,5$  °C para alcanzar equilibrio aparente (pruebas cinéticas indicaron que el equilibrio de adsorción se logró en menos de 48 h). La solución se separó por centrifugación a 4000 rpm durante 15 min y se midió la concentración de HAP en solución, mediante un

HPLC. Las isotermas de sorción obtenidas encajan bien con la ecuación de Freundlich, expresando que los biosorbentes usados tienen una eficiencia de remover HAP de 90 %.

Xi y Chen (2014) en China realizaron la caracterización de residuos de plantas seleccionados como: madera de bambú, madera de pino, hojas de pino y corteza de pino provenientes de la provincia de Zhejiang, naturales y modificados mediante hidrólisis ácida, con la finalidad de comprobar el potencial como biosorbentes para la eliminación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); naftaleno, acenafteno, fenantreno y pireno, presentes en solución acuosa a pH 7. Para llevar a cabo los experimentos de sorción, colocó 1 mg/L de fenantreno; 2,5 mg/L de naftaleno; 2,8 mg/L de acenafteno y 0,1 mg/L de pireno en un vial de muestra, junto a una pequeña cantidad de cada biosorbente. Los viales se introdujeron en un agitador rotativo a oscuras a  $25 \pm 1$  °C, durante periodos de tiempo de 0,5 a 90 horas y luego fueron centrifugados, para luego tomar alícuotas de los sobrenadantes para la determinación de la concentración de HAP por HPLC, y así calcular a partir de la diferencia de concentración en solución, la cantidad sorbida por los biosorbentes. Obteniendo que la cinética de adsorción se adapta bien al modelo de pseudo-segundo orden desarrollado Ho y McKay (1999), indicando que este material tiene un gran potencial como biosorbentes para eliminar los HAP de aguas residuales.

Olu-Owolabi, *et al.* (2015) estudiaron la sorción y desorción de fluoreno por parte de cinco suelos tropicales de diferentes climas. Las concentraciones de fluoreno utilizados para el estudio varió de 20 a 100 g / L, se colocaron los viales en la oscuridad en agitación a 100 rpm en una temperatura (25 ° C). Para el efecto del tiempo, los viales se incubaron 30-4320 min. Para los estudios de equilibrio y efecto de la temperatura fueron investigados en el intervalo de concentración de 20 a 100 g / L a 25 y 40 ° C. Después de los experimentos se realizaron los ensayos de desorción de fluoreno con el sólido remanente expuesto con una solución de agua, cloruro de calcio y azida de sodio, centrifugando después. Todos los experimentos se realizaron en el pH del suelo en el ambiente, excepto

el efecto de pH que se hizo de pH 3 a 9 usando 100 g / L de fluoreno a 25 ° C, los resultados mostraron que los equilibrios de sorción de fluoreno se alcanzaron por lo general dentro de 24 h. La sorción de fluoreno fue dependiente de la concentración y es un proceso exotérmico. Las moléculas de fluoreno sorbidos se distribuyeron entre los sitios de adsorción superficial y fases en el suelo. La sorción fue controlada por fuerzas tipo de Van der Waals. La desorción fue más pronunciada en suelos con altos contenidos de materia orgánica que los de menor contenido de carbono orgánico. Los datos se ajustaron con mayor linealidad a la isoterma de Freundlich con respecto a la isoterma de Langmuir.

Xiao, *et al.* (2015) en China elaboraron un estudio de adsorción de naftaleno, fenantreno y pireno, mediante el uso de carbones provenientes de la Región Autónoma Uygur de Xinjiang, los cuales fueron activados. Realizaron los procesos de adsorción usando 100 mL de cada HAP en concentraciones de variables entre 50 y 300 mg/L, con 150 mg de sustrato, colocando en agitación a 60 rpm, dejando reposar y filtrando mediante succión, para así analizar la concentración de cada HAP en la solución sobrenadante, haciendo uso de un espectrofotómetro de UV-Vis. Obtuvieron que los datos de equilibrio son descritos favorablemente por las isotermas de Langmuir y Freundlich, y la cinética de adsorción se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden. Las cantidades de equilibrio de adsorción fueron 117.17 mg/g para pireno, 111.39 mg/g para fenantreno, y 78.18 mg/g para naftaleno. Por lo cual indican que el sustrato usado es un buen sorbente de estos HAP.

### **Antecedentes nacionales**

Caccamo (2011) evaluó los fenómenos de sorción que experimentan los compuestos pirogalol, resorcinol y fenol, por parte de las turbas de manglar de Cuare, edo. Falcón. Haciendo uso de 1 g de sustrato, para cada ensayo, sometiendo cada experimento, al proceso de adsorción durante 4 horas, y evaluando el efecto a diferentes valores de pH (4, 6 y 8) y salinidad sobre el potencial sorbente de las turbas. Este autor obtuvo, que el sustrato presenta un capacidad moderada de  $\sim 227 \pm 17$   $\mu\text{g}$  fenol/g de turba para remover fenol,  $\sim$

526±32 µg/g para remover resorcinol y > 500 µg/g para remover pirogalol del sistema acuoso. También indica que el pH es una variable que afecta de manera poco determinante la capacidad de adsorción de la turba, aunque ésta si se ve afectada, disminuyendo en casi un 40% al aumentar la fuerza iónica. Finalmente agrega, que los datos obtenidos para el fenol reflejan una tendencia a la formación de multicapas, no obstante, el fenómeno se ajusta al modelo descrito por Langmuir.

Rivera (2011) desarrolló una investigación para determinar la capacidad de adsorción de fenoles de diferentes concentraciones (9,18, 27, 45 y 90 mg/L) por parte de una turba de páramo, bajo condiciones de temperatura (25, 60 y 15 °C) y pH (4, 6 y 8) variables, agitando por dos horas en el agitador mecánico, y luego dejando en reposo por 2 horas. Obteniendo la adsorción máxima calculada a partir del modelo de isoterma de Langmuir a pH 4, 6 y 8, igual a 121,95; 151,51 y 333,33 mg/Kg respectivamente. Rivera logró demostrar que la turba es un potencial sorbente de compuestos orgánicos contaminantes como el fenol, y que la dinámica de sorción se puede explicar por modelo de Langmuir y Freundlich en diferentes condiciones en los ensayos y que la fisicoquímica del proceso indica interacciones de tipo física; la energía de activación del orden de 22 KJ/mol confirma enlaces de hidrogeno y que la reacción es endotérmica.

A continuación se presentará la metodología empleada para el presente estudio, la cual se fundamenta en las investigaciones presentadas y discutidas anteriormente.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

La siguiente parte de este proyecto geoquímico, contempla la metodología seguida, para llevar a cabo los objetivos propuestos en la introducción. Se describirá la etapa de campo y la etapa de laboratorio que contempla el tratamiento físico de la muestra, los ensayos previos, los ensayos de sorción – desorción y el tratamiento de los datos, al igual que se indican los equipos empleados para las respectivas determinaciones.

### **ETAPA DE CAMPO**

La recolección de la muestra del suelo, fue realizada en 2007 (Reategui, 2008), en el estado Falcón en la zona correspondiente al Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, localidad Boca del Zorro (E581827-N1204612), tal como se muestra en la figura 9, en una pequeña cuenca de acumulación de materia orgánica. Por lo que el sustrato a ser usado en este proyecto es un suelo del tipo Histosol, característico de ecosistemas de manglares. Dicho muestreo fue realizado utilizando criterios como, el grado de humificación (determinado por el color), el fuerte olor a  $H_2S$ , textura, y la accesibilidad a la zona.

Se captaron aproximadamente 20 kg de muestra con ayuda de una pala, en un área máxima de 2 m<sup>2</sup> y de aproximadamente 40 cm de profundidad. Luego se procedió a guardar en bolsas plásticas debidamente rotuladas (cerca de 5 Kg por bolsa), para ser refrigeradas a -4 °C hasta el momento de su estudio.

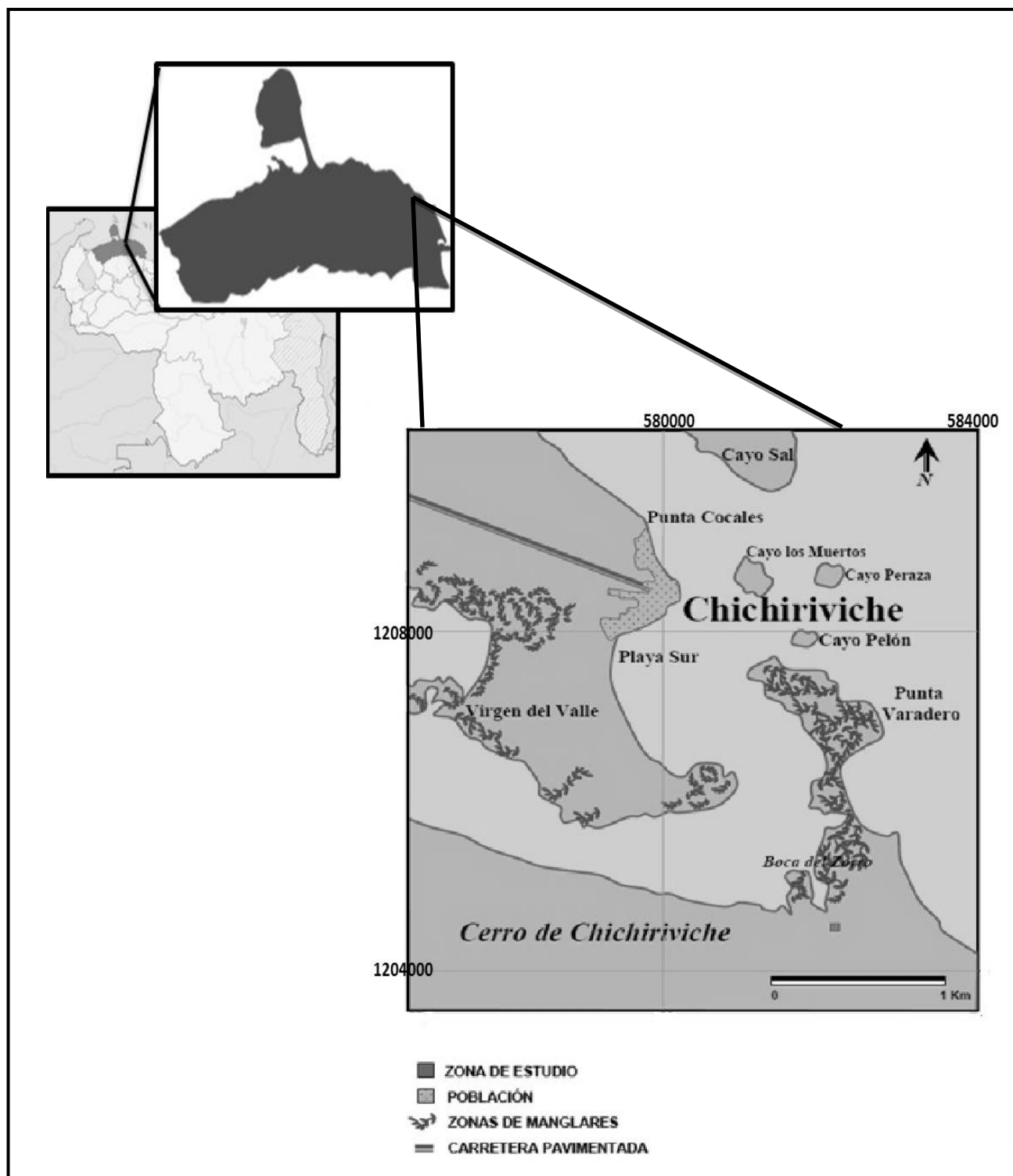


**Figura 9.** Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Refugio de Fauna Silvestre de Cuare (E581827-N1204612). Estado Falcón, Venezuela.

Durante la recolección de muestras, se observó que la acumulación y descomposición de materia orgánica en la zona de muestreo, proviene principalmente de vegetación de manglares, cuyas especies predominante son el mangle rojo (*Rizophora Mangle*) y *Avicennia germinans* (figura 10).



**Figura 10.** Manglares presentes en la zona de muestreo: *Rizophora mangle* y *Avicennia germinans*. (Tomado de Rodríguez, 2009)

## ETAPA DE LABORATORIO

Para el desarrollo del presente estudio de sorción y desorción de fluoreno, mediante el uso como sustrato de muestras de suelo orgánico de la localidad Boca del Zorro, se llevó a cabo el procedimiento experimental mostrado en la figura 11.

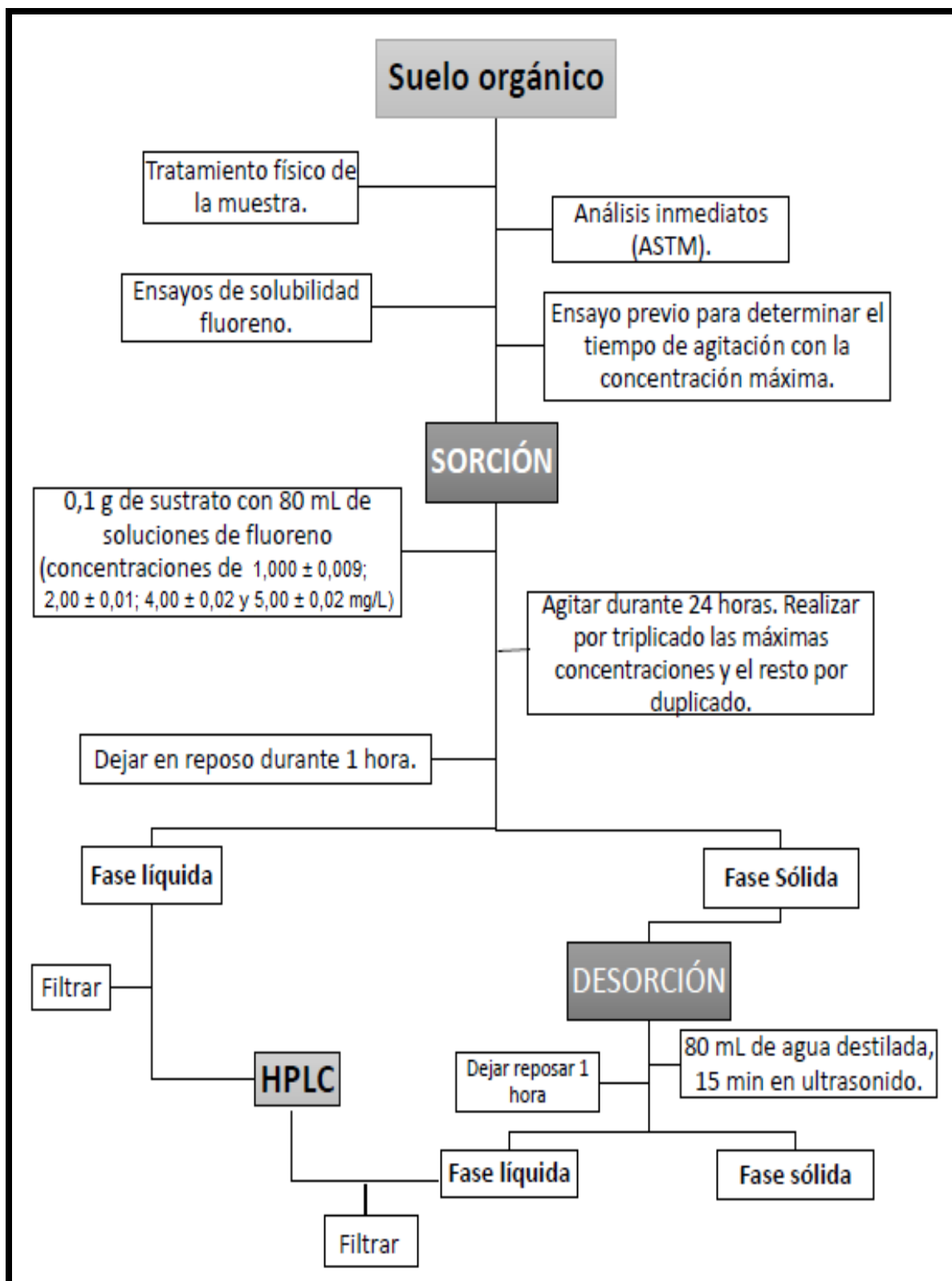


**Figura 11.** Esquema general del procedimiento experimental.

## Análisis inmediatos

Las muestras de sustrato se encontraban previamente secadas a apróx. 70 °C, trituradas, disgregadas y homogeneizadas, sin embargo la primera etapa de laboratorio consistió en el pulverizado mediante el uso de un mortero de ágata, el tamizado con un tamiz N° 120 (125 µm) y el cuarteado de aproximadamente 600 g de muestra, para así garantizar la mayor homogeneidad y área superficial del sustrato. Luego se caracterizó la muestra mediante la determinación del porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil. Estos valores se compararon con los reportados por Reategui (2008), para evaluar si el sustrato sufrió cambios durante su almacenamiento y así partir de las condiciones actuales.

A continuación se presenta la metodología seguida para la caracterización de la muestra aplicando las normas ASTM empleadas para la caracterización de carbón y coque (Oduber, 2013)

- **Determinación de Humedad (ASTM D-3173):** se colocó 1 g de muestra dentro de un crisol previamente pesado; posteriormente se llevó el material a la estufa a una temperatura de 105 °C, durante 120 min, se llevó a peso constante colocando la muestra por 10 minutos más en la estufa y repitiendo la pesada. Luego se enfrió dentro de un desecador por 10 minutos, para su posterior pesada.

La determinación del contenido de humedad se realizó por triplicado y se hizo uso de la siguiente fórmula (ec. 8):

$$\%H = \frac{(P_o - P_f)}{P_o} \times 100$$

**Ecuación 8.**

**%H**= porcentaje de humedad; **Po**= peso inicial de la muestra; **Pf**= peso final de la muestra después de alcanzar peso constante.

- **Determinación de cenizas (ASTM D-3174):** Este parámetro es determinado con la muestra libre de humedad, por lo que se realizó el análisis sobre el material obtenido luego de la determinación de humedad. Dicho material se llevó a una temperatura de 750 °C en una mufla durante 2 horas. Se pesó el residuo frío y se

llevó a peso constante. Esta determinación se realizó por triplicado. El contenido de cenizas se obtuvo mediante la siguiente fórmula (ec. 9):

$$\%Cen = \left[ \frac{P_{OBLH} - (P_{OBLH} - P_F)}{P_0} \right] * 100$$

**Ecuación 9.**

**%Cen**=porcentaje de cenizas; **Po**=peso inicial de la muestra (base húmeda); **Po<sub>(BLH)</sub>**= peso inicial de la muestra (base libre de humedad); **Pf**= peso final de la muestra después de alcanzar peso constante.

- **Determinación de materia volátil (ASTM D-3175):** Se tomó una alícuota de 1 g de la muestra y se colocó dentro de un crisol de porcelana previamente pesado. Luego, se llevó a una temperatura de 950°C en una mufla durante 7 minutos, una vez transcurrido este tiempo, las muestras se dejaron enfriar y se pesaron. Esta determinación se realizó por triplicado. En el cálculo del contenido de materia volátil se empleó la siguiente fórmula (ec. 10):

$$\%M.V. = \left[ \frac{(P_0 - P_f)}{P_0} \right] * 100$$

**Ecuación 10.**

**%M. V.**= porcentaje de materia volátil; **Po**= peso inicial de la muestra **Pf**= peso final de la muestra.

## Ensayos previos

### - *Ensayos de solubilidad*

Se realizaron pruebas de solubilidad del fluoreno en un disolvente orgánico apolar, como el hexano, para luego hacer uso de un solvente de mayor polaridad como el metanol, miscible en agua y hexano, para así lograr llevar el analito de interés al medio acuoso.

Primero, se pesaron aproximadamente 1 mg del compuesto, luego se agregó 1 mL de hexano, y se llevó a ultrasonido durante 5 minutos, para asegurar la disolución completa del sólido. Posteriormente se fueron añadiendo 1 mL de metanol a la solución anterior (con 5 minutos en ultrasonido), hasta lograr la miscibilidad entre ambos. Se obtuvo una relación hexano-metanol de 1:5. Por último se tomó una alícuota de 1 mL de la solución de HAP-hexano-metanol, se trasvasó a un balón aforado de 50 mL, y se fue agregando cuidadosamente 1 mL de agua con una pipeta volumétrica (usando el ultrasonido en periodos de 5 a 30 minutos), hasta obtener una solución transparente, que no presentara precipitado alguno. La relación de la solución HAP-hexano-metanol y el agua fue de 1:40.

Sin embargo se determinó también la solubilidad del fluoreno en una solución acuosa, haciendo uso de un solvente orgánico de polaridad media, miscible en agua, como el acetonitrilo. Este ensayo consistió en disolver aproximadamente 1 mg del analito en 1 mL de acetonitrilo, colocándolo en ultrasonido durante 5 minutos, hasta asegurar la disolución total del sólido. Luego se fueron agregando 1 mL de agua, hasta llegar a una solución transparente y sin precipitado, por lo que se hizo uso del ultrasonido durante periodos de 15 a 30 minutos y de 40 minutos de agitación magnética, obteniendo una relación acetonitrilo-agua para el fluoreno de 1:39. Con estas relaciones se pudieron realizar soluciones acuosas de fluoreno hasta una máxima de concentración de 5 mg/L.

Los ensayos de solubilidad en ambas matrices, se realizaron con la finalidad de obtener la solución acuosa de fluoreno más estable para los fines de este trabajo.

### **- Ensayos de tiempo**

Luego, se procedió a determinar el tiempo de agitación óptimo, para asegurar la máxima sorción, esto se realizó con una solución acuosa de naftaleno, ya que en el proyecto en un principio, se iba a determinar la capacidad de sorción del suelo orgánico, para remover naftaleno y fluoreno en medio acuoso. Se colocaron en agitación mecánica con un equipo marca Burrell modelo 75 (fig. 12-a), 0,1 g de sustrato con 50 mL de una solución acuosa de naftaleno de 50 mg/L en un balón aforado de 100 mL, durante los intervalos de tiempo de 1 h, 5 h, 16 h, 24 h y 72 h. Después se estableció mediante una gráfica de concentración sorbida vs tiempo de sorción experimental (Delgadillo, 2014; Xi y Chen, 2014; Xi *et al.* 2015), el lapso a utilizar en los ensayos de sorción. El tiempo determinado con el ensayo de tiempo de naftaleno, fue empleado para los ensayos de sorción de fluoreno, ya que no se pudo determinar experimentalmente el tiempo de máxima sorción para este compuesto por problemas técnicos. Cabe destacar que la condición del tiempo de equilibrio fue corroborada con la bibliografía de Zeledón *et al.* (2007), Xi y Chen (2014) y Olu-Owolabi *et al.* (2015).

### **- Determinación de las condiciones óptimas de trabajo**

Entre los ensayos previos se incluye la evaluación de la mejor forma de separar la fase acuosa del sustrato luego del tiempo de agitación. Primero se utilizó un equipo de centrífuga marca Thermo Electron Corporation, modelo IEC HN SII (fig. 12-b), para luego filtrar mediante un sistema millipore (fig. 12-c), de diámetro de poro 0,45  $\mu\text{m}$ , el líquido residual, y poder determinar mediante un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) la concentración en el equilibrio.

También se procedió a separar el sólido y líquido residual, mediante decantación, al dejar en reposo 1 hora. Después fue lavado el sólido con agua destilada, centrifugándolo durante 15 minutos (proceso que se repitió 2 veces), para llevarlo al proceso de desorción. El líquido residual fue filtrado mediante un filtro manual con un papel de filtro de teflón (PTFE) de 0,45  $\mu\text{m}$ , para poder

realizar los análisis con el HPLC. Ambos métodos de separación y filtración fueron comparados, para hacer uso de la metodología más eficaz en los ensayos de sorción y desorción.

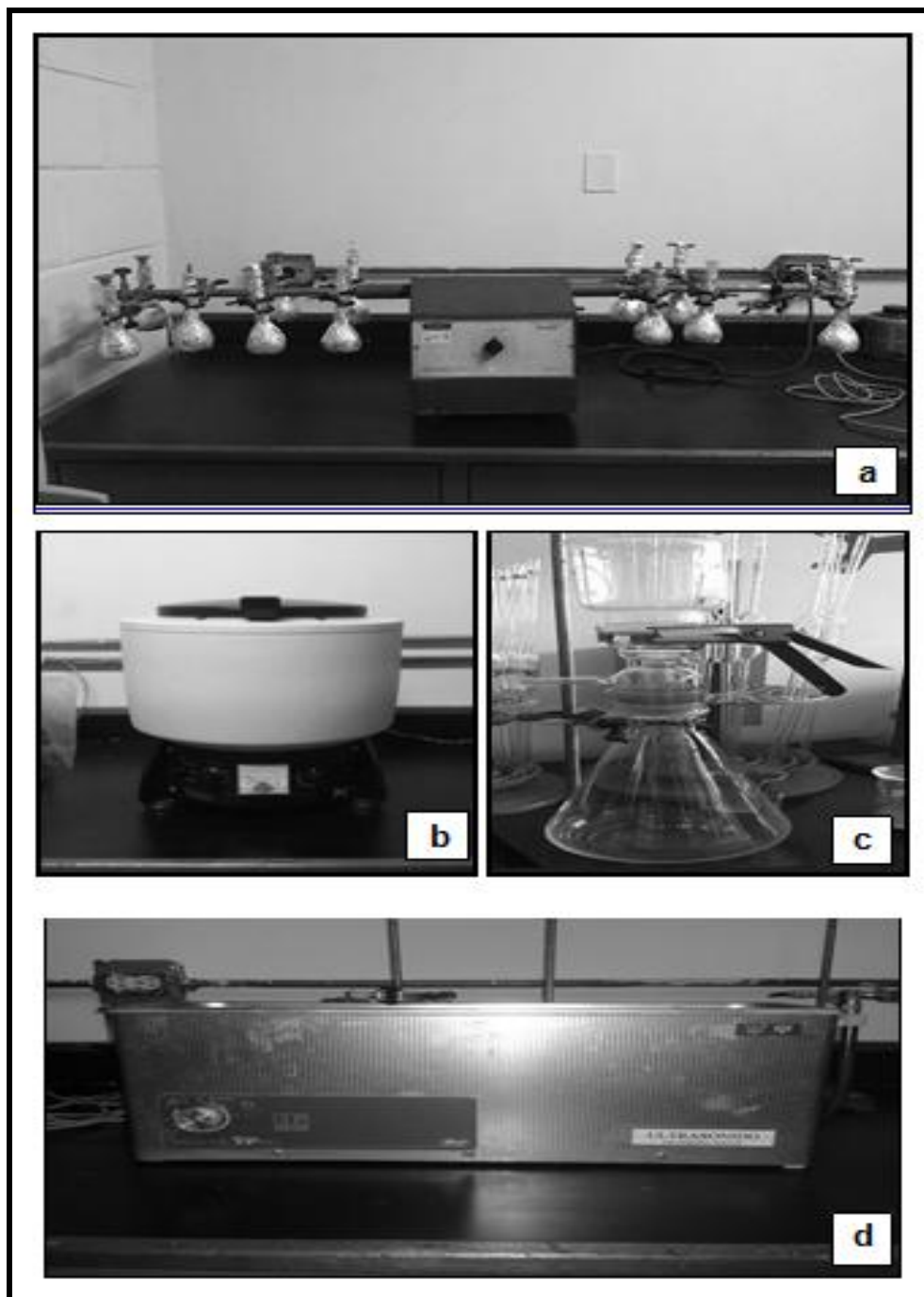


**Figura 12. (a)** Agitador mecánico marca Burrell modelo 75; **(b)** equipo de centrifuga marca Thermo Electron Corporation, modelo IEC HN SII; **(c)** sistema micro filtración millipore; **(d)** Ultrasonido Transsonic TP 690.

### - **Condiciones cromatográficas**

Finalmente fueron establecidas las mejores condiciones de elución de fluoreno, para su cuantificación. A continuación se indican las características del instrumental analítico utilizado, así como las condiciones de elusión establecidas:

- HPLC marca Agilent Technologies serie 1200 (fig. 13) con detector de Arreglo de Diodos (DAD Agilent), y una columna de fase reversa Zorbax C18 (5 $\mu$ m, 4.6 x 150 mm).
- $\lambda$ : 254nm.
- Volumen de inyección: 20  $\mu$ L.
- Temperatura: 25 °C.
- Flujo: 1,5 mL/min.
- Fase móvil: 0-15 minutos de 50% a 80% acetonitrilo/agua; 15-20 minutos 50% agua-50% acetonitrilo.

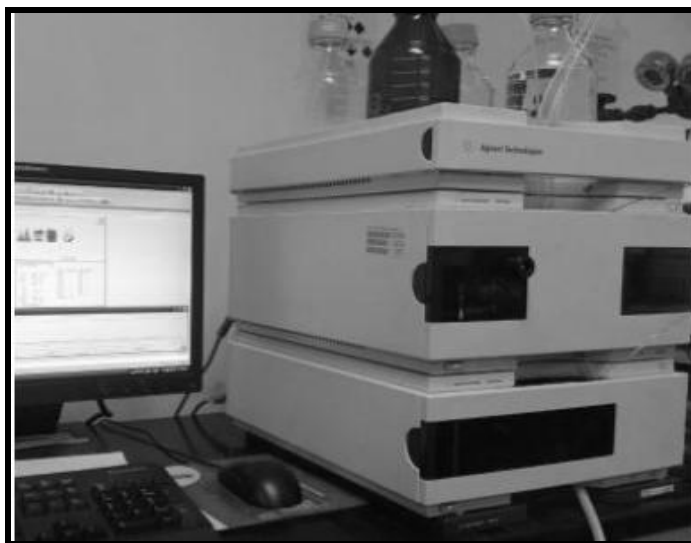


**Figura 13.** Equipo de HPLC marca Agilent serie 1200.

## Ensayos de sorción

Para los ensayos de sorción, se colocaron aproximadamente 0,1 g de sustrato en contacto con 80 mL de la solución acuosa de fluoreno, en concentraciones de:  $1,000 \pm 0,009$  mg/L;  $2,00 \pm 0,01$  mg/L;  $4,00 \pm 0,02$  mg/L y  $5,00 \pm 0,02$  mg/L de fluoreno en un balón aforado de 100 mL con tapa. Se llevó a agitación constante cada ensayo durante 24 horas. Luego se dejó en reposo 1 hora, para posteriormente separar el líquido remanente del sólido por decantación. La fase líquida se filtró manualmente con un filtro de teflón (PTFE) para solventes orgánicos de  $0,45 \mu\text{m}$  con ayuda de una jeringa y se conservó en viales, debidamente rotulados. Después se procedió a cuantificar la concentración en el equilibrio mediante el HPLC, bajo las condiciones instrumentales descritas en los ensayos previos, para ello se realizó una curva de calibración con patrones de concentraciones de igual concentración ( $1,000 \pm 0,009$ ;  $2,00 \pm 0,01$ ;  $4,00 \pm 0,02$  y  $5,00 \pm 0,02$  mg/L). Se debe acotar que los ensayos se hicieron por duplicado, excepto el de mayor concentración del compuesto (5 mg/L), que se realizó por triplicado. Cada réplica fue analizada dos veces, para garantizar la reproducibilidad del equipo.

En esta etapa experimental, se elaboró un blanco, sometiendo la muestra de suelo a agitación constante durante 24 horas, con la solución acuosa a emplear para la sorción sin la presencia del analito.

Con los resultados obtenidos se procedió a elaborar las isotermas de adsorción correspondientes, graficando los  $\mu\text{g}$  de HAP adsorbidos / g de sustrato vs la concentración en el equilibrio (mg/L). También se evaluó la correlación de los datos con los diferentes modelos de sorción, para dar cumplimiento a los objetivos de esta investigación.

## Ensayos de desorción

Estos ensayos se realizaron a partir del sólido recolectado en los procesos de máxima sorción (5 mg/L). Este sólido fue previamente lavado con 20 mL de agua destilada dos veces y puesto en centrifugación durante 15 minutos a 2500 rpm con

una centrífuga marca Thermo Electron Corporation, modelo IEC HN SII, (fig. 12-b), para ser puesto en contacto finalmente con 80 mL de agua destilada durante 15 minutos en un ultrasonido Transsonic TP 690 (figura 12) a una temperatura de  $33^{\circ}\text{C} \pm 1$ , y realizar el mismo procedimiento de reposo y filtración, que se aplicó para los ensayos anteriormente descritos. Luego la fase líquida de cada ensayo se filtró manualmente con un filtro de teflón (PTFE) para solventes orgánicos de  $0,45\ \mu\text{m}$  con ayuda de una jeringa y se conservó en viales, debidamente rotulados. Después se procedió a cuantificar la concentración desorbida mediante el HPLC. La eficiencia de la desorción se calculó a partir de la ecuación 11, presentada por Gupta, *et al.* (2009):

$$\text{Edesorción} = \frac{(\text{Xdesorbida} * 100)}{\text{Xadsorbida}}$$

Ecuación 11.

**Edesorbida** es la eficiencia de desorción, **Xdesorbida** es la masa del analito que se encuentra en equilibrio con la solución y **Xadsorbida** es la masa del analito que se encontraba sorbida antes de los ensayos de desorción.

## Tratamiento estadístico de los datos

A los resultados obtenidos se les calculó la media y la desviación estándar, con la finalidad de indicar la incertidumbre asociada a cada ensayo, y así mostrar la precisión de los análisis realizados en este proyecto. Aunque no se determinó el límite de detección, se consideraron como detectados los picos cuya altura se encontraba tres veces por encima de la señal del ruido (Rubinson y Rubinson, 2001).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de la investigación, junto con la discusión de los mismos, de acuerdo con los objetivos planteados. Para una mejor comprensión serán presentados y discutidos inicialmente los resultados de la caracterización del sustrato, los ensayos previos para la determinación de las condiciones de trabajo y posteriormente los resultados de la sorción y desorción del fluoreno por parte del suelo orgánico usado.

### Caracterización del suelo orgánico

La determinación del porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil de la muestra de sustrato usada en esta investigación, se realizó siguiendo las normas ASTM empleadas para la caracterización de carbón y coque (Oduber, 2013). Dicho método se encuentra detallado en la sección de la metodología experimental. Los porcentajes determinados se presentan en la tabla 3 y los resultados a detalle en el apéndice 2.

**Tabla 3.** Porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil del sustrato usado.

|                                               | % de humedad | % de cenizas | % de materia volátil |
|-----------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------|
| <b>M1</b>                                     | 8,2          | 36,4         | 65,5                 |
| <b>M2</b>                                     | 8,5          | 37,3         | 65,9                 |
| <b>M3</b>                                     | 8,2          | 37,6         | 65,7                 |
| <b>Media</b>                                  | <b>8,3</b>   | <b>37,1</b>  | <b>65,7</b>          |
| <b>Desviación estándar (<math>\pm</math>)</b> | 0,2          | 0,6          | 0,2                  |

Debido a que el sustrato usado fue recolectado por Reategui (2008) y una parte fue usada en su investigación, los valores determinados fueron comparados con los mostrados por Reategui (2008) (tabla 4), obteniendo una coincidencia en el porcentaje de material volátil y una pequeña diferencia en el porcentaje de humedad y de cenizas.

**Tabla 4.** Porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil, determinado por Reategui (2008).

| Parámetro          | Valor       |
|--------------------|-------------|
| % Humedad          | 11,6 ± 0,01 |
| % Cenizas          | 32 ± 1      |
| % Material volátil | 66 ± 1      |

Estas diferencias se deben a que el tratamiento de secado de la muestra usada en la investigación anterior, fue realizado al aire corriente en la campana del laboratorio, mientras que el sustrato utilizado en esta investigación fue un secado a aproximadamente 70 °C en una estufa, por lo que se evidencia una disminución en el % de humedad y un aumento relativo en el % de cenizas. Sin embargo podemos indicar, que la muestra no ha sufrido cambios significativos durante su almacenamiento, por lo que se puede hacer uso de los valores del porcentaje de carbono total, orgánico e inorgánico determinado por Reategui (2008) mediante un analizador de carbono marca LECO C-144, al asumir que estos porcentajes no han disminuido por oxidación. Dichos valores se presentan en la tabla 5.

**Tabla 5.** Porcentaje de carbono, determinado por Reategui (2008).

| Parámetro      | Valor      |
|----------------|------------|
| % C orgánico   | 25,1 ± 0,5 |
| % C inorgánico | 2,6 ± 0,5  |
| % C total      | 27,7 ± 0,5 |

Martínez (1999) indica que el promedio de carbono orgánico en una turba se encuentra entre 50% y un 60%, por lo que el sustrato usado se define como un suelo orgánico tipo histosol por tener un porcentaje de carbono orgánico mayor a 20 %.

## **Ensayos previos**

### **- *Ensayos de solubilidad***

Con la finalidad de elaborar soluciones acuosas de fluoreno, se usaron diferentes solventes, esto fue descrito en la sección de metodología experimental (páginas 30 y 31). La solución realizada a partir de la disolución del analito en hexano y luego agregando metanol en una relación de 1:5, para posteriormente agregar agua en una relación 1:40, permitió la preparación de disolución de concentraciones intermedias (aproximadamente 50 mg/L), sin embargo fueron las mezcla de solvente más inestable, puesto que al analizar en el HPLC, la inyección sucesiva de estas soluciones eran poco reproducibles en área y altura. También se pudo evidenciar, que precipitaba el analito de interés con facilidad al poco tiempo de elaborar la mezcla. Es por esto que se hizo uso de acetonitrilo como disolvente de fluoreno, y como intermediario para llevar el analito a solución acuosa, en una relación de disolución de acetonitrilo agua de 1:39. Esta proporción, aunque permite disolver menos analito, asegura la mayor estabilidad del compuesto en el medio, ya que debemos recordar que la solubilidad de los HAP en el agua es muy baja, por lo que se requiere de un solvente orgánico en el medio, para garantizar que se mantenga en disolución acuosa.

Se pudo constatar mayor estabilidad, debido que al analizar las soluciones mediante el HPLC, las réplicas eran concordantes, por lo que se puede indicar que no hubo cambios en el medio, como precipitación del analito. También se debe acotar que aunque estas soluciones fueron las óptimas, no se deben dejar almacenada por períodos mayores a 7 días, ya que este compuesto es fácilmente degradable y sensible a precipitar, en fase acuosa.

### - **Ensayos de tiempo**

Con el fin de determinar el tiempo óptimo de máxima sorción, se construyó una gráfica de concentración sorbida de naftaleno vs tiempo de exposición (figura 15), en la cual se puede observar que en las primeras horas, hay un proceso de sorción-desorción que ocurre con rapidez, mientras que alcanza el tiempo de equilibrio a las 24 horas, manteniéndose la sorción casi constante en función del tiempo a partir de este punto, por lo que se decidió definir el tiempo óptimo para asegurar la máxima sorción en el equilibrio del sistema de estudio en 24 horas. El tiempo determinado, fue usado para los ensayos de sorción de fluoreno, ya que como se expresan en los trabajos experimentales para la determinación de los tiempos de sorción de los HAP por diferentes biosorbente de los autores Zeledón *et al.* (2007), y Xi y Chen (2014), el comportamiento de sorción de los HAP es igual para cada uno de ellos, sobre todo los de similar peso molecular, en los intervalos de tiempo estudiados, alcanzando la máxima sorción a partir de las 24 horas en contacto con el sustrato. Este tiempo también es corroborado recientemente por Olu-Owolabi *et al.* (2015) quien indica que el fluoreno alcanza el equilibrio de sorción por parte de hojas de Bambú a las 24 horas.

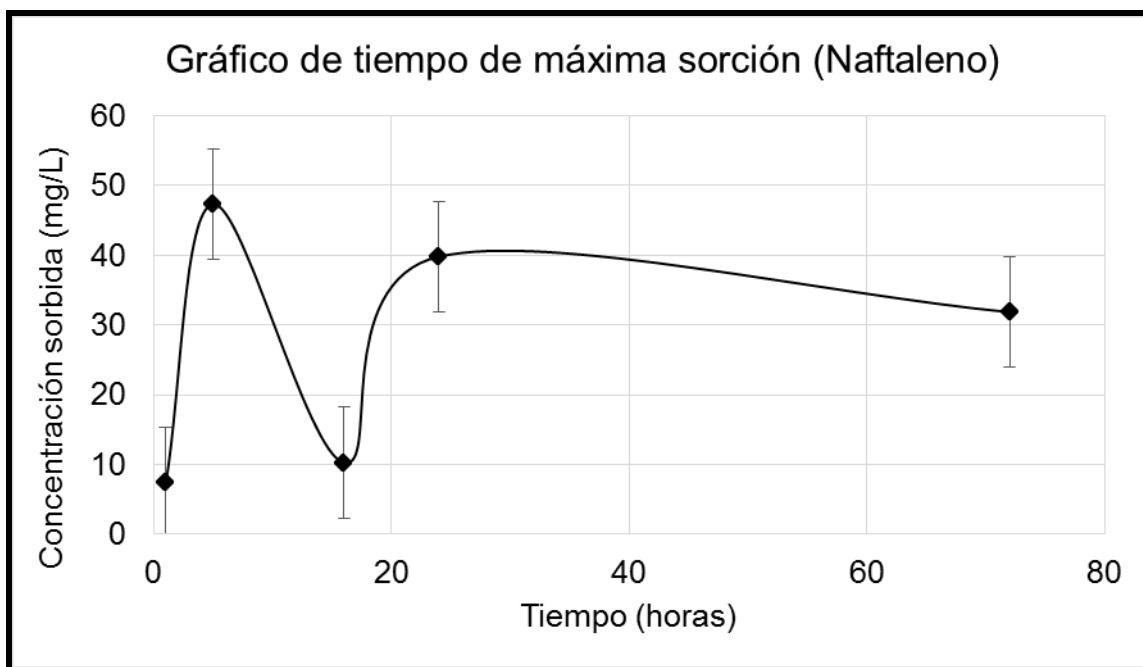


**Figura 14.** Tiempo de máxima sorción (naftaleno).

- **Determinación de las condiciones de trabajo**

Se realizaron diferentes ensayos para determinar las condiciones óptimas de trabajo, encontrándose que los diferentes procesos para la separación del sólido y el líquido residual, como la centrifugación, y la filtración por un sistema de micro-filtración Millipore, proporcionaban una pérdida significativa del analito, que se visualizaba al analizar el líquido mediante el HPLC. En el caso del centrifugado, la pérdida se debía a un fenómeno de estratificación de la concentración dentro del tubo de centrífuga, donde, las moléculas del analito se concentran hacia el fondo, específicamente en el sólido remanente, por lo cual al separar ambas fases, el líquido residual está empobrecido en el analito (tabla 6). Es por lo antes dicho, que en vez de hacer uso del equipo de centrífuga, luego del periodo de agitación, se dejó en reposo el sistema, durante 1 hora, para asegurar la debida separación de las fases, y no afectar la concentración real en cada muestra después de la agitación.

**Tabla 6.** Comparación de las áreas de las soluciones con y sin el paso de centrifugación.

|                                   | <b>Área</b><br>(mAU*s $\pm$ 0,1) | <b>Altura</b><br>(mAU $\pm$ 0,1) |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>Sol. Original</b>              | 501,4                            | 97,0                             |
| <b>Sol. original centrifugada</b> | 218,8                            | 43,1                             |

Por otro lado al filtrar mediante un sistema de micro-filtración Millipore el líquido residual, produce cambios en la concentración, al ser evaporado el solvente orgánico que estabiliza la solución, debido a la presión que ejerce el vacío, lo que desestabiliza la solución y ocurre la precipitación del analito sobre el filtro. Por lo cual, se hizo uso de filtración manual, con un papel de filtro de teflón (PTFE) especial para solventes orgánicos, con el fin de certificar que la concentración en el equilibrio, no fuese alterada (Salazar, 2016).

## Sorción de fluoreno

Para la realización de los ensayos de sorción de fluoreno se prepararon soluciones de concentración de  $1,000 \pm 0,009$ ;  $2,00 \pm 0,01$ ;  $4,00 \pm 0,02$  y  $5,00 \pm 0,02$  mg/L (ver apéndice 3). Los ensayos fueron realizados a una temperatura aproximadamente de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ . Se realizó una curva de calibración con 4 patrones en una relación de acetonitrilo-agua de 1:39, con concentraciones teóricas de fluoreno mostradas en la tabla, las cuales se inyectaron dos veces, y la solución de mayor concentración tres veces, para ver la reproducibilidad del equipo de HPLC para construir dicha curva con los datos obtenidos. En el apéndice 1, se muestran algunos cromatogramas de los patrones analizados.

**Tabla 7.** Datos de la curva de calibración de fluoreno.

| Concentración fluoreno (mg/L)       | Réplica | Tiempo de retención (min $\pm 0,01$ ) | Área (mAU*s $\pm 0,1$ ) | Promedio área (mAU*s)             |
|-------------------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| <b><math>1,000 \pm 0,009</math></b> | A       | 9,18                                  | 42,4                    | <b><math>42,4 \pm 0,1</math></b>  |
|                                     | B       | 9,19                                  | 42,3                    |                                   |
| <b><math>2,00 \pm 0,01</math></b>   | A       | 9,17                                  | 57,9                    | <b><math>57,5 \pm 0,4</math></b>  |
|                                     | B       | 9,17                                  | 57,0                    |                                   |
| <b><math>4,00 \pm 0,02</math></b>   | A       | 9,17                                  | 155,1                   | <b><math>154,2 \pm 0,1</math></b> |
|                                     | B       | 9,19                                  | 153,3                   |                                   |
| <b><math>5,00 \pm 0,02</math></b>   | A       | 9,19                                  | 188,7                   | <b><math>187 \pm 1</math></b>     |
|                                     | B       | 9,17                                  | 186,7                   |                                   |
|                                     | C       | 9,16                                  | 187,7                   |                                   |

Las concentraciones fueron calculadas a partir de la ecuación de la recta de la curva de calibración de fluoreno mostrada a continuación (figura 15). La curva de calibración no muestra un completo ajuste lineal sin embargo permite estimar la

concentraciones de fluoreno para evaluar las tendencias de los procesos de sorción y desorción. El bajo coeficiente de determinación de la curva de calibración, puede deberse a la inestabilidad del fluoreno en solución acuosa, ya que los patrones fueron realizados en una proporción de agua – acetonitrilo de 1:39, para poder cuantificar las concentraciones en el equilibrio, cuya matriz tiene la misma proporción.

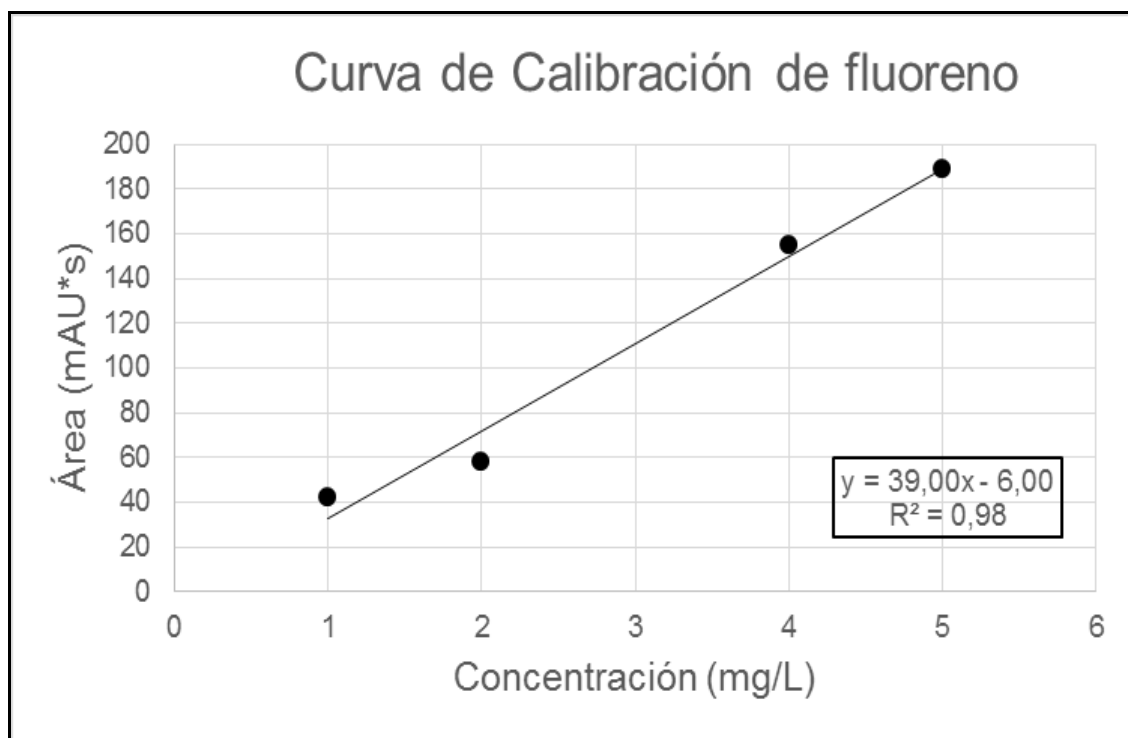


**Figura 15.** Curva de calibración de fluoreno.

Con los datos obtenidos de los procesos de sorción (tabla 8) se evaluó la tendencia de los modelos termodinámicos de sorción de Langmuir y de Freundlich, para determinar el modelo con mayor correlación y de esa manera obtener valores, que expresen la capacidad y potencial del sustrato como sorbente de fluoreno en solución acuosa. Los datos obtenidos se presentan a detalle en el apéndice 4.

Se puede indicar que los datos obtenidos en los procesos de sorción y desorción presentan una desviación y un error asociado considerable, debido posiblemente a diversos factores, como por ejemplo la inestabilidad del compuesto

en medio acuoso y la sensibilidad de éste en el ambiente. Sin embargo se puede apreciar en los resultados que los experimentos son reproducibles

**Tabla 8.** Datos de sorción de fluoreno.

| Concentración Sol. Inicial de fluoreno (mg/L) | Concentración en el equilibrio (Ce)(mg/L) | masa del sustrato (g $\pm$ 0,00001) | mg de fluoreno sorbidos | masa sorbida/ masa del sorbente (qe) (mg/Kg) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|
| 1,000 $\pm$ 0,009                             | 0,27 $\pm$ 0,01                           | 0,10596                             | 0,058 $\pm$ 0,001       | 550 $\pm$ 6                                  |
| 2,00 $\pm$ 0,01                               | 0,39 $\pm$ 0,08                           | 0,10434                             | 0,129 $\pm$ 0,006       | 1234 $\pm$ 25                                |
| 4,00 $\pm$ 0,02                               | 1,1 $\pm$ 0,1                             | 0,10318                             | 0,231 $\pm$ 0,009       | 2235 $\pm$ 50                                |
| 5,00 $\pm$ 0,2                                | 1,5 $\pm$ 0,1                             | 0,10302                             | 0,28 $\pm$ 0,01         | 2745 $\pm$ 79                                |

#### - Ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir

A continuación se presentan la gráfica correspondiente al modelo lineal de Langmuir (figura 16), para la sorción de fluoreno.

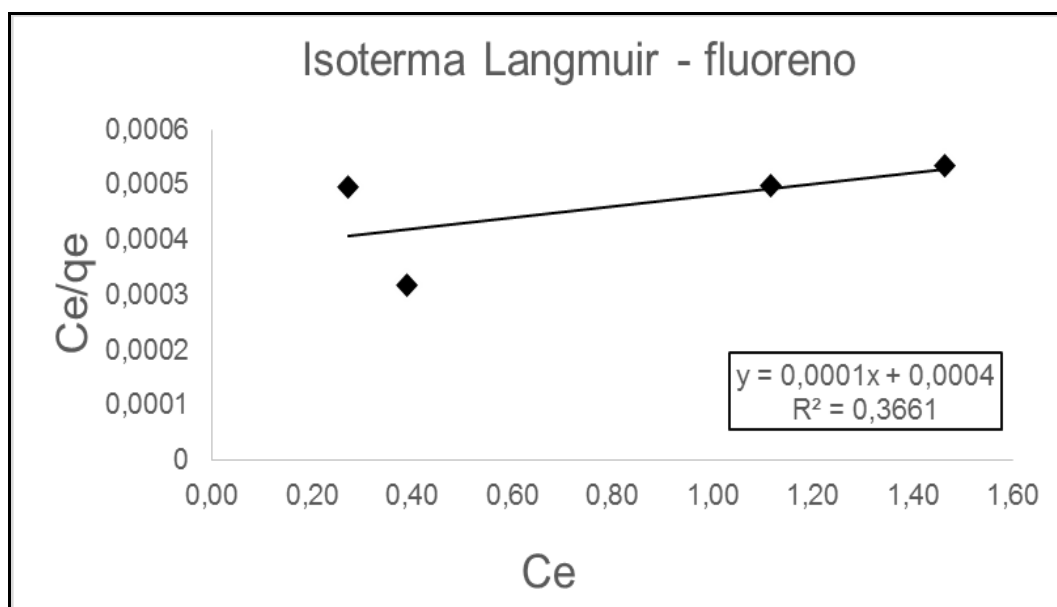


**Figura 16.** Forma lineal de la isoterma de Langmuir de fluoreno.

Se puede observar que los datos presentan un bajo coeficiente de determinación ( $R^2 = 0,3661$ ) con el modelo de Langmuir, por lo que éste, no puede

darnos indicios de los procesos involucrados en la sorción de fluoreno por parte del sustrato. Debido a esto se ajustan los datos al modelo de Freundlich, utilizado generalmente para el tipo de sistema de estudio de esta investigación.

#### **- Ajuste de los datos a la isoterma de Freundlich**

Para constatar el tipo de proceso de sorción, se realiza el ajuste de los datos experimentales graficando la forma logarítmica del modelo de Freundlich.

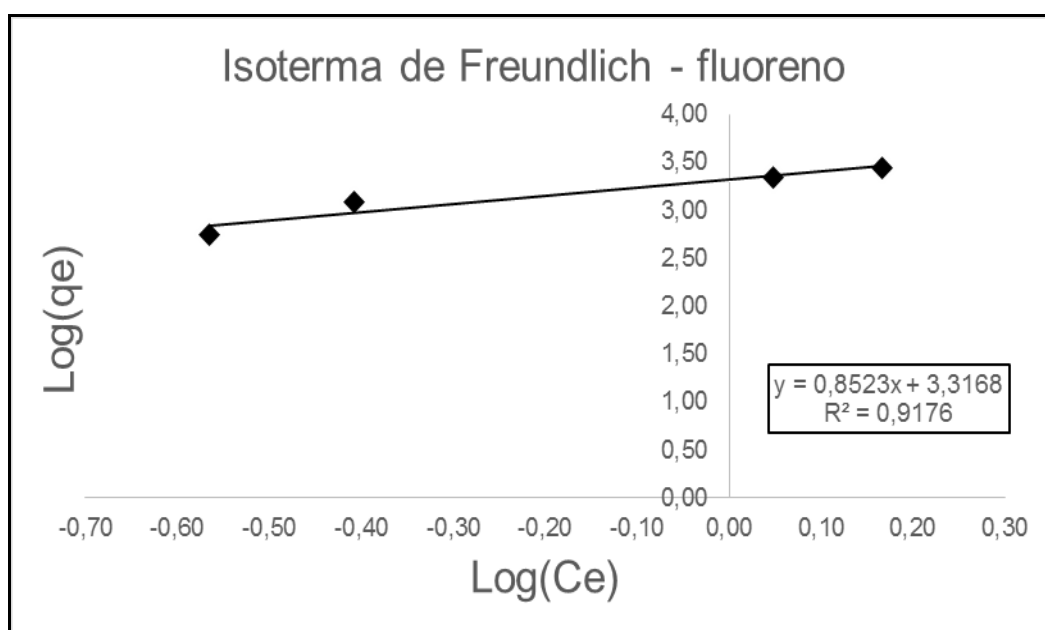


**Figura 17.** Forma logarítmica de la isoterma de Freundlich de fluoreno.

Se puede observar que los datos de sorción de fluoreno por parte del suelo orgánico usado se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich (en comparación con la isoterma de Langmuir). Este modelo corresponde con un proceso de sorción no ideal de multicapas, con gran afinidad a la superficie del sustrato. La no linealidad de los datos con la isoterma de Langmuir corrobora, el hecho de que se forma más de una capa sobre la superficie del sorbente y que la superficie del sustrato es heterogénea estructural y composicionalmente, y no homogénea como expresa el modelo de Langmuir y que prevalecen los sitios con una distribución heterogénea de energías de enlace como expresa el modelo termodinámico de Freundlich. Este mismo comportamiento ha sido constatado por Olu-Owolabi *et al.*

(2015) en la sorción de fluoreno por parte de cinco tipos de suelos tropicales, indicando que la sorción en este tipo de sistemas, va a depender de la naturaleza de la materia orgánica, y que a medida que aumenta el contenido de materia orgánica, aumenta también la sorción de fluoreno por parte del sustrato. Cabe destacar que obtuvo coeficientes de determinación entre 0,789 y 0,935, para los sustratos usados que presentaron mayor sorción del analito, sugiriendo que debido a la complejidad del mecanismo que ocurre durante la sorción y la heterogeneidad del sorbente, impide que los datos tengan una correlación lineal mayor. Así mismo, Martínez *et al.* (2008) evaluó la adsorción del sustrato usado en esta investigación frente a diversos metales, infiriendo que, es probable que exista más de un mecanismo de sorción involucrado, y/o que se formen multicapas, ya que el coeficiente de determinación encontrado para la isoterma de Langmuir estuvo en el rango de 0,7-0,89.

Aunque el modelo de Freundlich es el más conveniente para los sistemas de sorción de compuestos orgánicos, éste presenta una limitación con respecto al modelo de Langmuir, ya que las ecuaciones de Freundlich no predicen la capacidad máxima de sorción. Sin embargo, es posible determinar a través de ellas, el coeficiente de la capacidad de sorción ( $K_d$ ) y la constante de Freundlich  $N$  ( $N=1/n$ ), que es un parámetro de heterogeneidad e indica cuanto se desvía la isoterma de la linealidad; siendo  $N = 0,85 \pm 0,06$ , determinado por la pendiente de la curva de la figura 17, lo que representa que la isoterma de sorción es tipo L, al ser  $N < 1$  (Delle, 2001), esto implica una gráfica cóncava respecto al eje de las abscisas (figura 6), por lo que a medida que aumenta la concentración de fluoreno en la fase líquida, la cantidad sorbida aumenta más lentamente. Esta tendencia ha sido obtenida también por Olu-Owolabi *et al.* (2015), donde reflejan  $N$  igual a 0,44; 0,57 y 0,72, para los sustratos con mayor capacidad de sorber fluoreno, mientras que James *et al.* (2005) obtuvieron valores de  $N < 0,6$  para la sorción de fenantreno (HAP de bajo peso molecular), por parte de muestras de suelos y sedimentos con materia orgánica, indicando que la heterogeneidad de la materia orgánica influye en las variaciones de las propiedades de sorción de este tipo de contaminantes, explicando así que el proceso no sea netamente lineal.

Sin embargo se hace uso de la ecuación lineal expresada por Freundlich, para sistemas de sorción no ideales, graficando  $q_e$  (mg/Kg) vs  $C_e$  (mg/L) con la finalidad de obtener datos importantes sobre el tipo de proceso de sorción, y los parámetros que este modelo pueda suministrar para evaluar la potencialidad de suelo orgánico tipo Histosol empleado (figura 18).

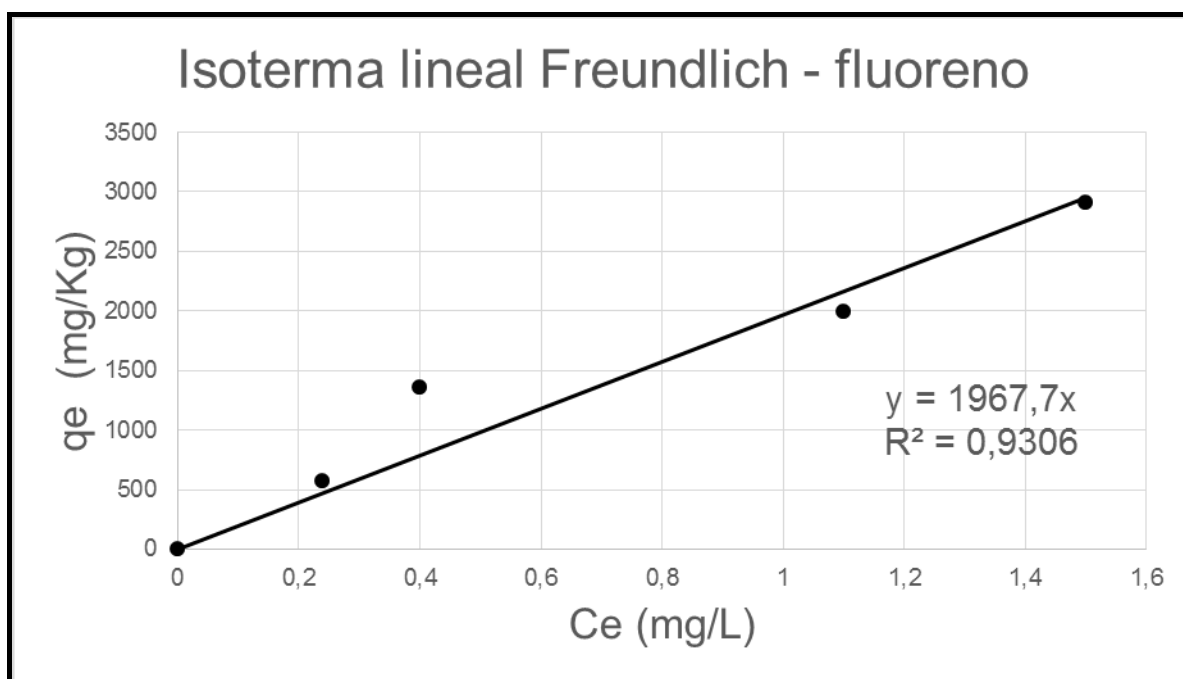


**Figura 18.** Isoterma lineal de Freundlich de fluoreno.

Esta isoterma corresponde a la representación lineal de la ecuación 4 (ver marco teórico), considerando el valor de  $n$  igual a 1. La isoterma, presenta una tendencia lineal evidenciándose que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, aumenta la cantidad de sorbato en la superficie del sorbente, esto puede deberse a la afinidad entre el sustrato y el analito, y que a medida que aumenta la concentración el proceso de sorción puede darse en multicapas, ya que las moléculas de fluoreno pueden disponerse sobre una primera capa ya formada en la superficie del sorbente (Allen *et al.*, 2004).

Al extrapolar la ecuación 4 con la ecuación de la recta de esta gráfica ( $y = 1967,7x$ ) se obtiene que el valor de  $K_d = 1968 \pm 278$  para el histosol usado en esta investigación. El  $K_d$  es expuesto por Chen *et al.* (2011), Xi y Chen (2014), y

Lamichhane *et al.* (2016), como un coeficiente que indica la capacidad de sorción del sustrato y a partir de este valor se puede obtener el porcentaje de la eficiencia de remoción del sorbente, a través la ecuación 6.

Gracias a los valores obtenidos, se puede indicar que el suelo orgánico usado tipo Histosol tiene una eficiencia para remover fluoreno en solución acuosa de aproximadamente 99,9 %. Los valores de  $K_d$  y de RE, fueron comparados con los valores obtenidos de diferentes sorbentes usados en otras investigaciones internacionales (tabla 9), y se puede observar que el sustrato usado en esta investigación tiene una eficiencia de remoción de fluoreno similar a la de otros sorbentes que necesitan de la activación y modificación de sus propiedades como el carbón activado y las zeolitas modificadas. Por lo cual es factible el uso de sustratos de este tipo, como herramienta para tecnologías limpias, que ayuden a la remediación ambiental, específicamente en aguas contaminadas con fluoreno, gracias a su efectividad y accesibilidad.

**Tabla 9.** Eficiencia de remoción y coeficiente de la capacidad de sorción de diferentes sorbentes.

| Sustrato                    | $K_d$ (L/Kg)   | Eficiencia de Remoción de fluoreno (%) | Referencia                 |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------|
| <b>Histosol</b>             | 1968 $\pm$ 278 | 99,9                                   | Esta investigación         |
| <b>Hojas de Bambú</b>       | 1440 $\pm$ 22  | 90                                     | Chen <i>et al.</i> (2011)  |
| <b>Carbon activado</b>      | n. r.          | 99,7                                   | Yuang <i>et al.</i> (2010) |
| <b>Zeolita modificada</b>   | n. r.          | 98                                     | Lemic <i>et al.</i> (2007) |
| <b>Bentonita modificada</b> | n. r.          | 54,5                                   | Zhou <i>et al.</i> (2013)  |
| n. r. = no reportado        |                |                                        |                            |

Debido a la importancia que tiene la materia orgánica en la sorción de contaminantes orgánicos el  $K_d$  se puede expresar en función del contenido del carbono orgánico del suelo a través de la ecuación 5.

La capacidad de sorber efectivamente el analito en solución acuosa, se puede deber a la fuerte afinidad que tiene la fracción orgánica (% C orgánico 25,1  $\pm$  0,5) del Histosol, que corresponde a aproximadamente 0,025 g de la cantidad usada

en los ensayos de sorción, con los compuestos hidrófobos como lo indica Olu-Owolabi *et al.* (2015) en su investigación, en la cual expresa que las moléculas de fluoreno son retenidas en los poros de la matriz orgánica de los suelos, y tienen una fuerte interacción con los ácidos húmicos, lo cual apoya lo antes descrito.

El valor obtenido de  $K_{CO}$  del sustrato es de  $7869 \pm 922$  L/Kg, mientras que el valor de  $K_{CO}$  obtenido por Chen *et al.* (2011) para sorción de fluoreno por parte de hojas de bambú es de 3273 L/Kg lo que corrobora la gran afinidad existente entre la materia orgánica del Histosol y el fluoreno. El tipo de interacción efectiva entre el sorbato y sorbente es posiblemente de enlace químico en la primera capa, seguidamente de interacciones más débiles tipo Van der Waals entre las moléculas fluoreno de la primera capa y las siguientes capas. La mayor sorción del fluoreno con el carbono orgánico del suelo usado, con respecto a las hojas de Bambú, puede deberse a que el Histosol usado ha iniciado el proceso de turbificación, corroborado por Reategui (2008), al determinar el valor de reflectancia de vitrinita máximo para el sustrato ( $R_o$  max), el cual es de  $0,23 \pm 0,02$ , correspondiente al rango de la turba, lo que refleja que las estructuras de la materia orgánica pierden heteroátomos y se hacen más condensadas aumentando la aromaticidad y su potencial para sorber contaminantes orgánicos (Karapanagioti *et al.*, 2000). Hay que recordar que el sustrato empleado en esta investigación no son definidos como turba ni carbón, sin embargo, la presencia de vitrinita refleja que ya hay formación de estructura carbonosa. A continuación se muestra la fotografía (figura 19) de los granos de vitrinita del sustrato usado en este trabajo, tomada por Reategui (2008), en cuyo estudio indica que se pueden observar que los granos de vitrinita presentan cierta redondez con un aspecto y color que indican un proceso de turbificación avanzado y que además se encuentra presente mucha materia mineral y fragmentos pequeños de pirita.

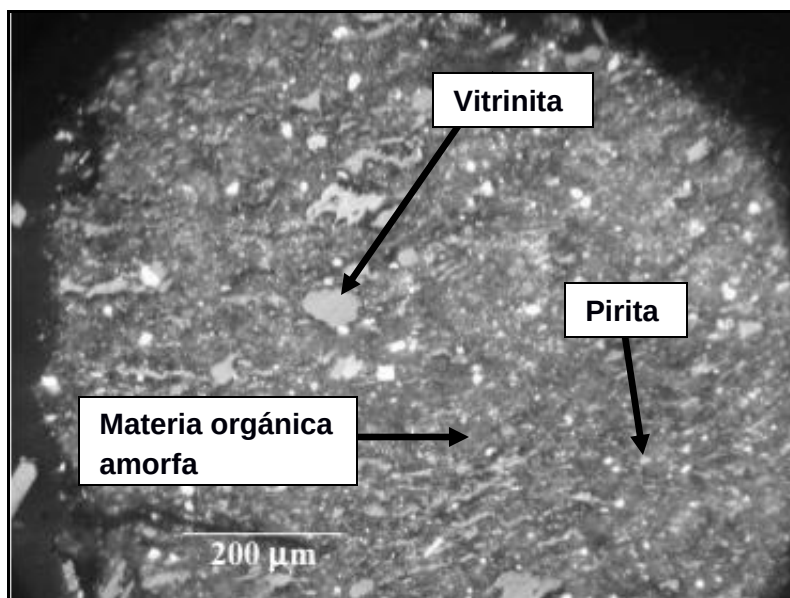


**Figura 19.** Fotografía de los granos de vitrinita del sustrato usado, vista al microscopio petrográfico. (Tomado de Reategui, 2008)

### Desorción de fluoreno

Los datos de desorción son mostrados en la tabla 10, evidenciándose la baja capacidad de desorber fluoreno en agua que tiene el sustrato, al desorber  $\sim 0,21 \pm 0,01 \text{ mg/L}$ . La eficiencia de la desorción fue calculada mediante la ecuación 7 (ver tabla 10), presentada por Gupta *et al.* (2009), obteniendo una eficiencia de  $6 \pm 1\%$ , lo cual nos permite afirmar, que el suelo orgánico usado es un buen controlador de este tipo de especies orgánicas en el sistema natural, debido a su alta capacidad de sorción y a la fuerte interacción que forma con el analito, por lo que es capaz de mantenerlo retenido. También se puede indicar que la sorción de este tipo de contaminantes se ve favorecida con el aumento de la salinidad de las aguas, como lo indican Lamichhane *et al.* (2016), ya que los iones son solvatados por las moléculas de agua, generando que disminuya la interacción de éstas con el compuesto orgánico, y aumentando la interacción entre el sustrato y el analito, por lo que se puede inferir que posiblemente el proceso de desorción en aguas con iones en disolución se vea desfavorecido.

Es importante mencionar que en otros estudios de sorción de fluoreno, empleando diferentes tipos de suelos, se ha observado, que los procesos de sorción para la mayoría de los compuestos orgánicos hidrófobos son reversibles, pero a menudo se observa un efecto de "histéresis" (una lenta reversibilidad del proceso), el cual es un fenómeno importante porque la baja desorción corresponde a una actividad química, que sugiere una reducción en la reactividad biológica y en la toxicidad del contaminante (Olu-Owolabi *et al.*, 2015).

**Tabla 10.** Datos de desorción de fluoreno.

| Ensayo de desorción | Réplica | Tiempo de retención (min $\pm$ 0,001) | Área (mAU*s $\pm$ 0,1) | Concentración desorbida (mg/L) $\pm$ 0,3 | mg de fluoreno sorbidos ( $\pm$ 0,03) | Eficiencia de desorción % |
|---------------------|---------|---------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| A                   | 1       | ----                                  | ----                   | -----                                    | -----                                 | 6 $\pm$ 1                 |
|                     | 2       | 9,431                                 | 1,8                    | 0,2                                      | 0,29                                  |                           |
| B                   | 1       | 9,426                                 | 2                      | 0,2                                      | 0,29                                  |                           |
|                     | 2       | 9,435                                 | 2,4                    | 0,2                                      | 0,28                                  |                           |
| C                   | 1       | 9,421                                 | 6,8                    | 0,3                                      | 0,27                                  |                           |
|                     | 2       | 9,438                                 | 9,2                    | 0,4                                      | 0,27                                  |                           |

Con los valores de desorción, se puede indicar que existen enlaces fuertes entre el analito y los centros activos del sorbente. Sin embargo una vez removido el contaminante del agua, el suelo puede ser remediado con otras técnicas empleando por ejemplo solventes orgánicos. Este tipo de biosorbentes son factibles ya que es más fácil remediar suelos que aguas por el volumen que ocupan. Se debe resaltar que aunque estos suelos fueron tomados de manglares, no se propone emplearlos sacándolos de su hábitat, sino que se puede extrapolar estos resultados a la capacidad de sustratos con características similares como el tipo de materia orgánica y el porcentaje de carbono orgánico mayor al 20% para remover contaminantes orgánicos tipo fluoreno in situ, como los Histosoles asociados a manglares, sirviendo de medios secuestrantes que pueden “limpiar” las aguas. Además, es importante señalar que aunque en los experimentos de sorción no se consideró la fuerza iónica de la solución es muy

probable, extrapolando estos resultados, que los suelos de manglares posean, in situ, mayor potencial de sorción de estos compuestos orgánicos no polares, lo cual asevera una vez más la importancia de cuidar y monitorear estos ecosistemas ya que sirven de filtros al estar en contacto con aguas contaminadas.

En resumen, los sustratos con alto contenido de materia orgánica son potenciales sorbente de fluoreno en medio acuoso, gracias a la eficiencia de sorción y desorción (tabla 11), además de la sostenibilidad que presentan, con respecto a otros sorbentes como carbón activado, zeolitas, entre otros, que son costosos, por lo que la sostenibilidad de la tecnología de remediación es menor.

**Tabla 11.** Parámetros de sorción de las isothermas de Freundlich para el fluoreno por parte de un suelo orgánico tipo Histosol.

| Gráfica     | $R^2$ <sup>a</sup> | $N$ <sup>b</sup> | $K_d$ <sup>c</sup> | $K_{oc}$ <sup>d</sup> | % RE <sup>e</sup> |
|-------------|--------------------|------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| Lineal      | 0,9306             | -----            | $1968 \pm 278$     | $7869 \pm 922$        | 99,9              |
| Logarítmica | 0,9176             | $0,85 \pm 0,06$  |                    |                       |                   |

<sup>a</sup>  $R^2$ : coeficiente de determinación.

<sup>b</sup>  $N$ : constante de Freundlich ( $N=1/n$ ).

<sup>c</sup>  $K_d$ : coeficiente de Freundlich (indica la capacidad de sorción) (L/Kg).

<sup>d</sup>  $K_{oc}$ : coeficiente de distribución entre el carbono orgánico y el agua (L/Kg).

<sup>e</sup> % RE: porcentaje de la eficiencia de remoción.

A continuación se presentan las conclusiones de la investigación realizada, con el fin de puntualizar los resultados obtenidos.

## CONCLUSIONES

- El suelo orgánico usado presenta una capacidad de remoción de fluoreno en solución acuosa de 99,9 % y un  $K_d = 1968 \pm 278$  L/Kg.
- Los ensayos de sorción para fluoreno reflejan una tendencia a la formación de multicapas, ajustándose los datos al modelo descrito por Freundlich, correlacionándose a un mecanismo de sorción de tipo L ( $N = 0,85 \pm 0,06$ ) y no a un comportamiento de sorción lineal.
- Se evidencia de que existe más de un mecanismo de adsorción presente debido a la gran heterogeneidad del sustrato.
- El sustrato presenta una eficiencia de desorción de  $6 \pm 1\%$  en agua, lo que indica que puede retener fluoreno efectivamente y no liberarlo fácilmente.
- De acuerdo a los resultados, se puede indicar la importancia que tiene este tipo de sorbente en el ambiente, ya que al tener un  $K_{OC} = 7869 \pm 922$  L/Kg, puede controlar la movilidad de este contaminante disuelto y fijarlo, de forma que contribuye en la preservación de las aguas.
- La naturaleza del sustrato hace que este tipo de suelos, con un %CO alrededor de 25 % y cierto nivel del proceso de turbificación pueda ser empleado para la remediación de aguas contaminadas y aguas residuales que contengan el analito de estudio.

## RECOMENDACIONES

- ✓ Evaluar la capacidad de sorber fluoreno por parte de suelos de diferente origen, por ejemplo suelos de páramo o zona de montaña, con el fin de determinar cómo el tipo de materia orgánica puede afectar la capacidad de sorción del sustrato.
- ✓ Desarrollar los ensayos de sorción y desorción de diferentes HAP por parte del sustrato, para determinar la capacidad de sorción de diferentes contaminantes.
- ✓ Realizar ensayos de desorción con muestras de agua lacustre, para evaluar la eficiencia de desorción que tiene el sustrato en el ambiente.
- ✓ Evaluar la capacidad de sorción del suelo orgánico tipo histosol empleando otras especies orgánicas en solución de interés ambiental, por ejemplo pesticidas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agudo, A. (2009) *Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: acercamiento a su problemática como riesgo laboral*. Instituto Catalán de Oncología. España. 130 p [Documento en línea]. Disponible: [http://portal.ugt.org/saludlaboral/publicaciones/manual\\_estudio/Hidrocarburos.pdf](http://portal.ugt.org/saludlaboral/publicaciones/manual_estudio/Hidrocarburos.pdf) [Consulta: 2015, mayo 10].
- Allen, S., McKay, G., Porter, J. (2004) Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 280. 322-333.
- Atkins, P., de Paula, J. (2008) *Química Física*. Editorial Panamericana. 8va edición. 1184 p.
- Barrado, A., García, S., Pérez, R., (2013) *Desarrollo de una Metodología Analítica para la Determinación de Compuestos Aromáticos Policíclicos en las Fracciones PM<sub>2.5</sub> –PM<sub>10</sub> del Aerosol Atmosférico*. Informes Técnicos Ciemat.76 p [Documento en línea]. Disponible: [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/44/086/44086525.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/086/44086525.pdf) [Consulta: 2016, mayo 10].
- Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B., Gourdon, R. (2000) Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 46, 61-80.
- Cabal, M. (2009) *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: evaluación del proceso de adsorción*. Tesis Doctoral. Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. Universidad de Oviedo. 407 p [Documento en línea]. Disponible: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/44845/1/Bel%C3%A9n%20Cabal-Depuraci%C3%B3n%20de%20efluentes%20contaminados%20por%20hidrocarburos.pdf> [Consulta: 2015, Mayo 7].

- Caccamo, J. (2011) *Evaluación de la capacidad de adsorción de fenoles por turbas de manglar*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 66 p.
- Castells, X. (2000) *Reciclaje de residuos industriales*. Editorial Diez de Santos. 605 p.
- Chen, B., Yuan, M., Liu, H., (2011) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbente. *Journal of Hazardous Materials* 188, 436-442.
- Chiou, C. (1989) Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. Reactions and movement of organic chemicals in soils. B. L. Sawhney and K. Brown. Madison,WI, Soil Science Society of America. 1-29.
- Chirino, Y., Benzo, Z., Fernández, R. (2015) Hidrocarburos aromáticos policíclicos en partículas atmosféricas sedimentadas. Un estudio comparativo en diversas áreas en la ciudad de Caracas-Venezuela. *Revista de Investigación N° 84* Vol. 39.
- Corona, L., Iturbe, R., (2004) Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos. Instituto de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. *Ejournal* VI. 2. 119-126.
- Dakdouk, S. (2009) *Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad de Oriente. 74 p.
- Delgadillo, M. (2014) *Estudio de la cinética de sorción de HAP en suelos utilizando cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas*. Tesis Doctoral. Facultad de ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México. 132 p [Documento en línea]. Disponible:

<http://132.248.9.195/ptd2014/febrero/093247636/Index.html> [Consulta: 2015, mayo 20].

Delle, A. (2000) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent. *The Journal of Physical Chemistry* 30, 187–439.

Departamento de programas audiovisuales (s. f.) Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México [Documento en línea]. Disponible:  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion\\_19664.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf)  
[Consulta: 2015, mayo 20].

Fernandes, A., Almeida, C., Menezes, C., Debacher, N., Sierra, M., (2007) Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. *Journal of Hazardous Material* 144, 412-419.

Ferreira, T., Vidal, P., Otero, X., Macías, F., (2006) Are mangrove forest substrates sediments or soils? a case study in southeastern Brazil. *CATENA* 70, 79-91.

Foo, K., Hameed, B., (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.

Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S., Smith, D. (1960) Studies in adsorption. Part XI. A System of classification of solution adsorption isotherms, and its use in Diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. 3973-3993.

Grupo de gestión de recursos hídricos (s. f.) Universidad Jaume I de Castellón [Documento en línea]. Disponible:  
<http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf> [Consulta: 2015, mayo 20].

Gupta. B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.,(2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management* 90, 954-960.

- Hameed, B. y Rahman, A., (2008) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 160, 576-581.
- Ho, Y., McKay, G., (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 30, 451-465.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) (s. f.) *Peligro y Riesgo de los residuos*. [Página web en línea]. Disponible: [http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/139/peligro\\_y\\_riesgo.html](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/139/peligro_y_riesgo.html) [Consulta: 2016, mayo 5]
- Izquiero, J., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C., (2004) *Cinética de las reacciones químicas*. Ediciones Universitat de Barcelona. 304 p.
- James, G., Sabatini, D., Chiou, C., Rutherford, D., Scott, A., Karapanagioti, H. (2005) Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research* 39, 549–558.
- Junta de Castilla y León (2011). *Apuntes para trabajadores sobre ecotóxicos* [Documento en línea]. Disponible: <http://www.ugt.es/Publicaciones/Apuntes%20para%20trabajadores%20sobre%20ecotxicos.pdf> [ Consulta: 2015, junio 15).
- Karapanagioti, H., kleineidam, S., Sabatini, D., Grathwohl, P., Ligouis, B. (2000) Impacts of Heterogeneous Organic Matter on Phenanthrene Sorption: Equilibrium and Kinetic Studies with Aquifer Material. *Environmental Science & Technology* 34, 406-414.
- Lamichhane, S., Bal, K., Sarukkalige, R., (2016) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere* 148, 336-353.
- Lemic, J., Tomasevic, M., Adamovic, M., Kovacevic, D., Milicevic, S. (2007) Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 105, 317–323.

- Marcé, R., Borrull, F., (2000) Solid-phase extration of polycyclic aromatic compounds. *Journal of chromatography A* 885, 273-290.
- Martínez, M. (1999) *Geología y Geoquímica del carbón mineral*. Universidad Central de Venezuela, Coordinación de extensión. 132 p.
- Martínez, V. (2008) *Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 94 p.
- McKee, K. (1993) Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution - reciprocal effects?. *Journal of Ecology* 81, 477-487.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2012). Gobierno de España. *Introducción al conocimiento y prevención de los contaminantes orgánicos persistentes*. [Documento en línea]. Disponible: [http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/COPs\\_tcm7-284041.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/COPs_tcm7-284041.pdf) [Consulta: 2015. junio 15].
- Oduber, F. (2013) *Caracterización geoquímica de las sustancias húmicas extraídas de lignitos de la formación Urumaco, estado Falcón, Venezuela*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 112 p.
- Olu-Owolabi, B., Diagboya, P., Adebawale, K. (2005) Sorption and desorption of fluorene on five tropical soils from different climes. *Geoderma* 239.240. 179-185.
- Ottewil, R., Rochester, C., Smith, A., (1983) *Adsorption from solution*. Editorial Academic Press Inc. 330 p.
- Ovín, M. (2003) *Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente*. Tesis Doctoral. Departamento de química, física y analítica. Universidad de Oviedo. 394 p.

- Qi, Y., Hoadley, A., Chaffee, A., Garnier, G., (2011) Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. *FUEL* 90, 1567-1574.
- Reategui, K. (2008) *Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbón en distintos estados de madurez*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 177 p.
- Rey, L. (2008) *Factores que determinan la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos como contaminantes agroambientales y alimentarios*. Tesis Doctoral. Departamento de química analítica y alimentaria. Universidad de Vigo. 210 p
- Rivera, K. (2011) *Estudio del fenómeno de sorción de fenol por la turba de la Laguna Paso Real localizada en el estado Mérida*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 91p.
- Rodríguez, J. (2009) *Estudio de la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni sobre las turbas del Golfete de Cuare, estado Falcón*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 103 p.
- Romero, E. (2009) *Caracterización del fenómeno de sorción de los elementos As, Cr, Hg y Pb por la turba del manglar del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, localidad Boca del Zorro, estado Falcón*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 82 p.
- Romero, G. (2011) *Caracterización geoquímica de los suelos asociados a distintas especies de mangle de la zona oeste del golfete de Coro y noreste de la península de Paraguaná, estado Falcón*. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 132 p.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014) *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*. Editorial Academic Press Inc. Segunda edición. 646 p.

- Ruthven, D. (1984) *Principles of adsorption and adsorption processes*. Editorial Wiley-Interscience. 453 p.
- Rubinson, K., Robinson, J. (2001) *Análisis Instrumental*. Editorial Prentice Hall. 872 p
- Salager, J. (1998) *Adsorción y mojabilidad*. Cuaderno FIRP S160A. Universidad de Los Andes [Documento en línea]. Disponible: [http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S160A\\_AdsorcionMojabilidad.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S160A_AdsorcionMojabilidad.pdf) [Consulta: 2015, junio 4].
- Salazar, C. (2016) *Evaluación de la capacidad de un suelo con alto contenido de carbono orgánico para remover fenantreno de muestras acuosas*. Tesis especial de grado en ejecución. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Salazar, L. (2008) *Evaluación de la toxicidad de hidrocarburos poliaromáticos en un sistema acuático y su aplicación en la ponderación de evidencias*. Tesis de Maestría. Escuela nacional de ciencias biológicas. Instituto Politécnico Nacional de México. 179 p.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., (2003) *Environmental organic chemistry*. Editorial Wiley-Interscience. Segunda edición. New York, U.S.A. 1327 p.
- Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S., (2015) *Fundamentos de Química Analítica*. Editorial Cengage Learning. Novena edición. México D. F. 1088 p.
- Soil Survey Staff (1993) *Soil Survey Manual*. United States Department of Agriculture. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC. 437.
- U. S. Department of health and human service, (HHS, U.S.A.) (2005) Agency for Toxic Substances and Disease. *Registry.toxicological profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2- methylnaphthalene* [Documento en línea]. Disponible: <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014->

03/documents/naphthalene\_toxicology\_profile\_tp67\_3v.pdf [Consulta: 2015, junio 1].

Weber, W. (1979) *Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*. Editorial Reverte. 680 p.

Weber, W., McGinley, P., Katz, L. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems. Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Environmental and Water Resources Engineering* 25. 499~528.

Xi, Z., Chen, B. (2014) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by rawand modified plant residue materials as biosorbents. *Journal of Environmental Sciences* 26. 737-748.

Xiao, X., Liu, D., Yan, Y., Wu, Z., Wu, Z., Cravotto, G. (2015) Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 1-8.

Yuang, M., Tong, S., Zhao, S., Jia, C., (2010) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials* 181, 1115-1120.

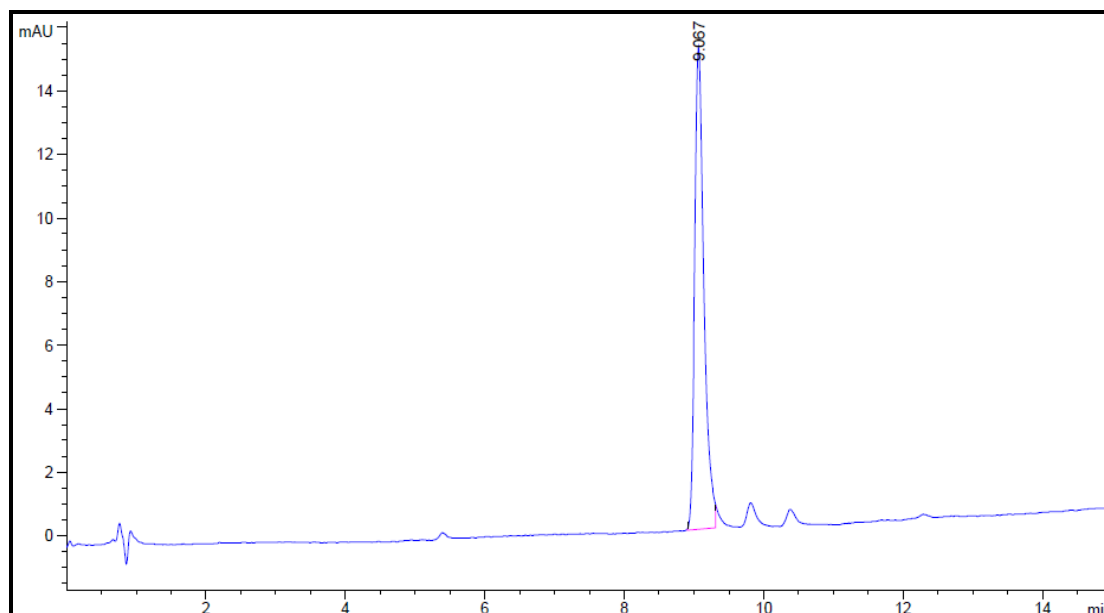
Zeledón, Z., Lao, C., Xavier, F., de las Heras, H. (2007) Removal of PAHs from water usin an immature coal (leonardite). *Chemosphere* 67. 505-512.

Zhou, W., Wang, X., Chen, C., Zhu, L., (2013). *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite*. Chemical Engineering Journal 233, 251-257.

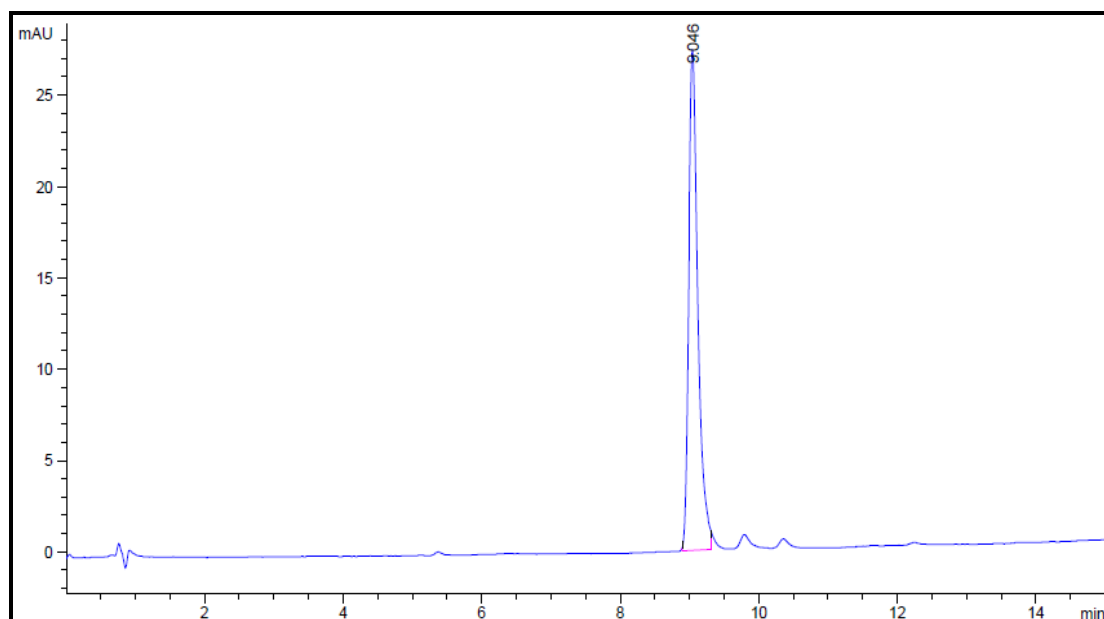
## APÉNDICE

### Apéndice 1. Cromatogramas de patrones acuosos de fluoreno.

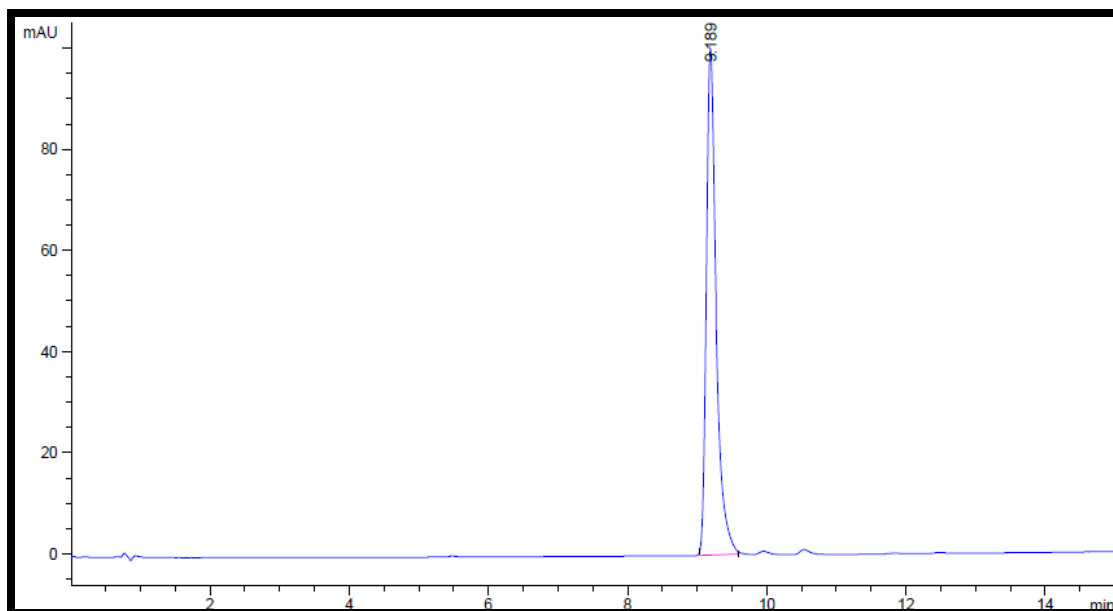
- Cromatograma  $1,000 \pm 0,009$  mg/L de fluoreno.



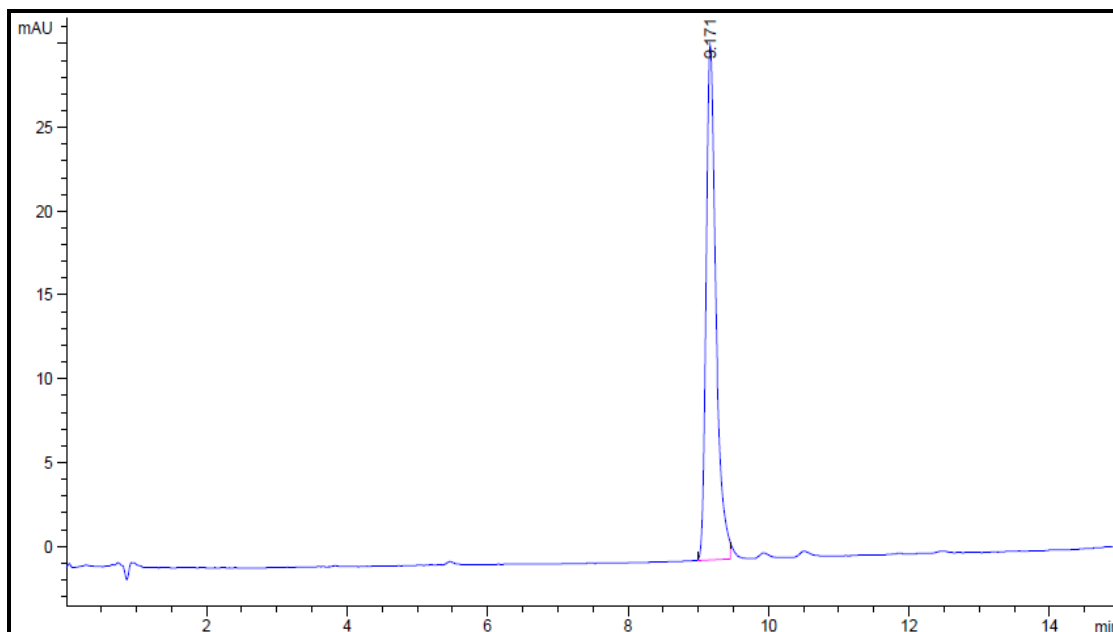
- Cromatograma  $2,00 \pm 0,01$  mg/L de fluoreno.



- Cromatograma  $4,00 \pm 0,02$  mg/L de fluoreno.



- Cromatograma  $5,00 \pm 0,02$  mg/L de fluoreno.



**Apéndice 2.** Datos de los análisis inmediatos.

- Porcentaje de Humedad

|                                                         | <b>M1</b>                   | <b>M2</b>         | <b>M3</b>         |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Peso crisol solo<br>(g $\pm$ 0,00001)                   | 17,86699                    | 17,81967          | 17,54039          |
| Peso crisol+ muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)               | 18,89696                    | 18,82598          | 18,50925          |
| Peso inicial de la muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)         | 1,02997                     | 1,00631           | 0,96886           |
| Peso final del crisol +<br>muestra<br>(g $\pm$ 0,00001) | 18,80883                    | 18,74115          | 18,42805          |
| Peso final de la muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)           | 0,94184                     | 0,92148           | 0,88766           |
| % Humedad                                               | 8,557 $\pm$ 0,001           | 8,728 $\pm$ 0,001 | 8,381 $\pm$ 0,001 |
| Media % Humedad                                         | <b>8,6</b>                  |                   |                   |
| Desviación estándar % de<br>Humedad                     | <b><math>\pm</math> 0,1</b> |                   |                   |

- Porcentaje de Cenizas

|                                                                                | <b>M1</b>                   | <b>M2</b>          | <b>M3</b>          |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| Peso inicial de la muestra<br>(base húmeda)<br><br>(g $\pm$ 0,00001)           | 1,02997                     | 1,00631            | 0,96886            |
| Peso inicial de la muestra<br>(base libre de humedad)<br><br>(g $\pm$ 0,00001) | 0,94184                     | 0,92148            | 0,88766            |
| Peso final de la muestra<br><br>(g $\pm$ 0,00001)                              | 0,36572                     | 0,36737            | 0,35461            |
| % Cenizas                                                                      | 35,508 $\pm$ 0,001          | 36,507 $\pm$ 0,001 | 36,601 $\pm$ 0,001 |
| Media % Cenizas                                                                | <b>36,2</b>                 |                    |                    |
| Desviación estándar %<br>de Cenizas                                            | <b><math>\pm</math> 0,6</b> |                    |                    |

- Porcentaje de materia volátil

|                                                         | <b>M1</b>                   | <b>M2</b>          | <b>M3</b>          |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| Peso crisol solo<br>(g $\pm$ 0,00001)                   | 17,12188                    | 17,51223           | 17,78991           |
| Peso crisol+ muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)               | 18,12827                    | 18,51807           | 18,79306           |
| Peso inicial de la muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)         | 1,00639                     | 1,00584            | 1,00315            |
| Peso final del crisol +<br>muestra<br>(g $\pm$ 0,00001) | 17,46929                    | 17,85562           | 18,13369           |
| Peso final de la muestra<br>(g $\pm$ 0,00001)           | 0,34741                     | 0,34339            | 0,34378            |
| % materia volátil                                       | 65,479 $\pm$ 0,001          | 65,860 $\pm$ 0,001 | 65,729 $\pm$ 0,001 |
| Media % materia volátil                                 | <b>65,7</b>                 |                    |                    |
| Desviación estándar %<br>de materia volátil             | <b><math>\pm</math> 0,2</b> |                    |                    |

### Apéndice 3. Preparación de las soluciones de fluoreno.

- Solución madre de fluoreno de 2500 mg/L

| Peso fluoreno (mg) | Volumen de la solución (L) | Concentración sol. madre de fluoreno (mg/L) |
|--------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| 62,51 ± 0,01       | 0,02500 ± 0,00004          | 2500 ± 4                                    |

- Solución de fluoreno de 250 mg/L

| Volumen inicial (L) | Concentración inicial (mg/L) | Volumen final (L) | Concentración final (mg/L) |
|---------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------|
| 0,00500 ± 0,00002   | 2500 ± 4                     | 0,0500 ± 0,0001   | 250 ± 1                    |

- Soluciones acuosas de fluoreno

| Volumen inicial (L) | Concentración inicial (mg/L) | Volumen final (L) | Concentración final (mg/L) |
|---------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------|
| 0,01000 ± 0,00002   | 250 ± 1                      | 0,5000 ± 0,0003   | <b>5,00 ± 0,02</b>         |
| 0,00400 ± 0,00001   | 250 ± 1                      | 0,2500 ± 0,0002   | <b>4,00 ± 0,02</b>         |
| 0,00200 ± 0,00001   | 250 ± 1                      | 0,2500 ± 0,0002   | <b>2,00 ± 0,01</b>         |
| 0,001000 ± 0,000008 | 250 ± 1                      | 0,2500 ± 0,0002   | <b>1,000 ± 0,009</b>       |

**Apéndice 4. Datos de sorción de fluoreno.**

| Concentración Sol. Inicial de fluoreno (mg/L) | Ensayo | Masa del sustrato (g ± 0,00001) | Tiempo de retención (± 0,01) | Área Sol. remanente (mAU ± 0,1) | Concentración en el equilibrio (mg/L) | Promedio Concentración en el equilibrio (mg/L) | mg de fluoreno sorbidos | qe (mg/Kg) | Promedio qe (mg/Kg) |
|-----------------------------------------------|--------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|------------|---------------------|
| <b>1,00 ± 0,009</b>                           | A1     | 0,10383                         | -----                        | n. d.                           | -----                                 | 0,27 ± 0,01                                    | -----                   | -----      | 550 ± 6             |
|                                               | A2     | 0,10383                         | -----                        | n. d.                           | -----                                 |                                                | -----                   | -----      |                     |
|                                               | B1     | 0,10596                         | 9,42                         | 4,8                             | 0,3 ± 0,3                             |                                                | 0,06 ± 0,02             | 546 ± 192  |                     |
|                                               | B2     | 0,10596                         | 9,432                        | 4,4                             | 0,2 ± 0,3                             |                                                | 0,06 ± 0,02             | 554 ± 191  |                     |
| <b>2,00 ± 0,01</b>                            | A1     | 0,10867                         | 9,432                        | 5,5                             | 0,3 ± 0,3                             | 0,39 ± 0,08                                    | 0,14 ± 0,02             | 1255 ± 184 | 1234 ± 25           |
|                                               | A2     | 0,10867                         | 9,439                        | 8                               | 0,4 ± 0,3                             |                                                | 0,13 ± 0,02             | 1208 ± 184 |                     |
|                                               | B1     | 0,10001                         | 9,432                        | 10,8                            | 0,4 ± 0,3                             |                                                | 0,13 ± 0,02             | 1235 ± 200 |                     |
|                                               | B2     | 0,10001                         | 9,445                        | 12,7                            | 0,5 ± 0,3                             |                                                | 0,12 ± 0,02             | 1216 ± 200 |                     |
| <b>4,00 ± 0,02</b>                            | A1     | 0,10511                         | 9,417                        | 33,9                            | 1,0 ± 0,3                             | 1,1 ± 0,1                                      | 0,24 ± 0,02             | 2266 ± 190 | 2235 ± 50           |
|                                               | A2     | 0,10511                         | 9,44                         | 33                              | 1,0 ± 0,3                             |                                                | 0,24 ± 0,02             | 2283 ± 190 |                     |
|                                               | B1     | 0,10124                         | 9,435                        | 42,8                            | 1,3 ± 0,4                             |                                                | 0,22 ± 0,03             | 2172 ± 296 |                     |
|                                               | B2     | 0,10124                         | 9,439                        | 40,4                            | 1,2 ± 0,4                             |                                                | 0,22 ± 0,02             | 2221 ± 296 |                     |
| <b>5,00 ± 0,2</b>                             | A1     | 0,10568                         | 9,351                        | 47,7                            | 1,4 ± 0,4                             | 1,5 ± 0,1                                      | 0,29 ± 0,03             | 2743 ± 285 | 2745 ± 79           |
|                                               | A2     | 0,10568                         | 9,343                        | 46,5                            | 1,3 ± 0,4                             |                                                | 0,29 ± 0,03             | 2766 ± 284 |                     |
|                                               | B1     | 0,10191                         | 9,361                        | 46,5                            | 1,3 ± 0,4                             |                                                | 0,29 ± 0,03             | 2868 ± 294 |                     |
|                                               | B2     | 0,10191                         | 9,361                        | 51,6                            | 1,5 ± 0,4                             |                                                | 0,28 ± 0,03             | 2766 ± 294 |                     |
|                                               | C1     | 0,10147                         | 9,355                        | 58,7                            | 1,7 ± 0,4                             |                                                | 0,27 ± 0,03             | 2634 ± 296 |                     |
|                                               | C2     | 0,10147                         | 9,348                        | 55,8                            | 1,6 ± 0,4                             |                                                | 0,27 ± 0,03             | 2693 ± 296 |                     |

**Apéndice 5.** Ecuaciones usadas para cálculo de los errores por propagación.  
(Tomadas del Skoog et al., 2015).

| Tipo de Cálculo               | Ejemplo            | Desviación estándar de y                       |
|-------------------------------|--------------------|------------------------------------------------|
| Sumas y Restas                | $y = a + b - c$    | $Sy = \sqrt{Sa^2 + Sb^2 + Sc^2}$               |
| Multiplicaciones y Divisiones | $y = a \times b/c$ | $Sy/y = \sqrt{(Sa/a)^2 + (Sb/b)^2 + (Sc/c)^2}$ |

- Determinación de la línea de mínimos cuadrados.

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

1. La pendiente de la línea,  $m$ :

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

2. La intersección en y,  $b$ :

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

3. La desviación estándar alrededor de la regresión,  $s_r$ :

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

4. La desviación estándar de la pendiente,  $s_m$ :

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}}$$

5. La desviación estándar de la intersección en  $y$ ,  $s_b$ :

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$$

6. La desviación estándar para los resultados obtenidos a partir de la curva de calibración,  $s_c$ :

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$