

Universidad Central de Venezuela

Escuela de Química

Departamento de Geoquímico

Instituto de Ciencias de la Tierra



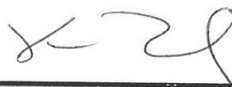
***EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE UN SUELO CON ALTO CONTENIDO DE
CARBONO ORGÁNICO PARA REMOVER FENANTRENO DE MUESTRAS
ACUOSAS.***

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Carelys Angeli
Salazar Jimenez para optar al
título de Licenciada en Geoquímica.**

Caracas, junio de 2016.

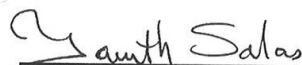
ACTA.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: ***"EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE UN SUELO CON ALTO CONTENIDO DE CARBONO ORGÁNICO PARA REMOVER FENANTRENO DE MUESTRAS ACUOSAS"***. Presentado por la Br. Carelys Angeli Salazar Jiménez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



Dra. Katya Reategui

Tutora



Msc. Janeth Salas

Jurado



Msc. Adriana Millán

Jurado

Dedicatorias.

Este sueño que hoy se hace realidad, se lo dedico primeramente a mi padre Celestial, Jesucristo mi señor y salvador, toda la Gloria sea para él.

Va dedicado también a mi amado padre terrenal, quien hoy no está a mi lado pero desde el cielo sé que está orgulloso de mí, este es el fruto de su esfuerzo, dedicación y tanto amor.

A mi madre quien ha dado todo por mi bienestar y formación tanto profesional como personal.

Agradecimientos.

En primer lugar a Dios todo poderoso, por ser mi guía, mi roca fuerte, por haber vencido primero que yo todos los obstáculos, para darme la fortaleza, la sabiduría y la inteligencia necesaria para culminar con éxito esta etapa de mi vida.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, por abrirme sus puertas y darme la maravillosa oportunidad de hacerme profesional en sus aulas. Para siempre Ucevista!!

A mis padres, CARLOS Y NELLY, quienes formaron, sembraron y cultivaron en mí esa semilla de amor, respeto, constancia, paciencia y dedicación. Su esfuerzo y amor me hicieron lo que soy hoy en día y lo que he logrado, como decía mi amado padre ¡Eres del tamaño del obstáculo que se te presente, puedes con eso y más!, ¡no dejes de luchar por lo que quieres que si es la voluntad de Dios será tuyo!, hoy con lágrimas en los ojos doy Fe de que es cierto todo y te agradezco por enseñarme y dejarme tan bien formada para la vida, aunque partiste al cielo antes de verme en la majestuosa Aula magna con título en mano estoy eternamente agradecida por tan maravilloso ejemplo de vida, lucha y esfuerzo. A ti madre por ser ese mujer luchadora, y constante, por ser mi confidente y por amarme tanto, miles de gracias!!!! Siempre tendré cada palabra tuya en mente y no se me olvidará jamás tu ¡Si puedes, vamos ¿En qué te ayudo?!

Mi hermanito, con quien peleó tanto pero al que amo como a nadie, quien tomó la batuta y el frente para poder ayudarme a terminar mi carrera.

Abuelito siempre pendiente de todo y llorando por todo, te quiero y te doy gracias por amarme y apoyarme siempre.

Georgette no puede faltar, es la hermana que me regaló la vida y quien siempre ha estado en todo momento a mi lado, nunca me dejó caer y siempre me incentivó a seguir adelante, de verdad muchas gracias!!

Al Dr. Nicolás Medina que con su cariño, paciencia y mucha gentileza me apoyo durante esta última etapa de la carrera, y me ayudo a darle importancia y valor a este tan anhelado sueño.

Al consejo de desarrollo científico y humanístico (CDCH) por el financiamiento otorgado al proyecto 03-8738-2013, al cual pertenece este trabajo. Gracias también a la Facultad de Ciencias y al instituto de Ciencias de la Tierra por ser el recinto que se convirtió en mi segundo hogar durante el tiempo en el que desarrolle mi carrera profesional. Al laboratorio de Geoquímica Orgánica por brindarme el espacio físico necesario para la realización del trabajo experimental y al laboratorio de ICP –Plasma por el análisis de muestras. Así como también a los técnicos que allí laboran (Vilches y Neydi).

A todas esas maravillosas personas que formaron parte de mi caminar dentro de esta etapa de mi vida, de quienes aprendí, y con quienes compartí momentos gratos y momentos difíciles, todo mi respeto a esos hermanos y hermanas que me regalo la vida (Manuel, Guiomar, Ana, Viviana, Ramses, Jesus, Dayana, Ernesto Fuenmayor, Ernesto contreras, Hely Cordero, Ronald, Mikel, Oscar Ramirez, etc) no podría nombrarlos a todos, pero estas personas han sido pilares fundamentales para aprender tantas cosas buenas y malas pero las que permitieron que forjara mi carácter y un apoyo de vida personal y profesional.

Mi querida y amada tutora Katya Reategui quien más que profesora, se convirtió en una madre más, siempre atenta para escucharme, apoyarme, darme soluciones y si no buscarlas conmigo, quien compartio momentos de felicidad y mucha tristeza, quien sonrio conmigo pero también lloro, GRACIAS TOTALES, y mi admiración por ser tan maravillosa persona, deseo que Dios la bendiga mucho y a su hermosa familia también.

A todos ustedes Gracias totales!!! Por siempre, Dios los bendiga y haga de su vida Luz.

“Mira que te mando que te esfuerces y seas valiente; no temas ni desmayes, porque Jehová tu Dios estará contigo en dondequiera que vayas”.

Josué 1:9Reina-Valera 1960 (RVR1960)

RESUMEN

En este estudio se evaluó la capacidad de sorción que presenta un suelo con alto contenido de carbono orgánico para remover fenantreno de muestras acuosas. Dichos análisis se llevaron a cabo a través de la preparación de soluciones acuosas de fenantreno de 0,26;0,7 y 1,2 mg/L colocándolas en contacto con el suelo y sometiéndolas a un periodo de agitación de 24 horas en un equipo marca Burrel modelo 75. La fase líquida fue filtrada con un papel de filtro de 0,45 micrones y luego se analizó a través de un equipo de HPLC marca Agilent, serie 1100 con detector de fluorescencia, y fue empleada una columna de fase reversa Zorbax C18 (5 μ m, 4.6 x 150 mm) con un programa de elución, a: un volumen de inyección de 50 μ L, con temperatura de 25°C y un flujo de 1,5 mL/min. La elución consistió en: 0-8 min, con una relación 30% agua y 70% acetonitrilo de forma isocrática. En la cuantificación, se empleó el detector de fluorescencia con una energía de excitación de 250 λ y una energía de emisión de 380 λ . Posteriormente se calcularon las concentraciones en la solución y en el sustrato con la finalidad de asociar dichos resultados a un modelo matemático específico que permita explicar el comportamiento del compuesto en el suelo.

A partir de los resultados se construyó una curva de calibración de áreas vs concentraciones y con la pendiente de la recta generada se calcularon las concentraciones que permitieron graficar las respectivas isotermas de sorción, llegando a obtener coeficientes de determinación de 0,91 y 0,95 Lagmuir y Freundlich respectivamente, los cuales son bajos para ambos modelos de isotermas y demostraron la no linealidad en el sistema, sin embargo dichos valores son justificados a través la heterogeneidad del sustrato, evidenciando un comportamiento de adsorción del fenantreno dominado por un sistema de múltiples capas, lo que determina un mayor ajuste al modelo de isoterma de Freundlich, dando cabida a una capacidad de remoción del compuesto acuoso de 99,9% , y a su vez se obtuvo un valor de K_d de 2271 $\pm$ 105, 8 L/kg que juntamente con el resultado de 7,18% de desorción indican un proceso de adsorción eficaz. Infiriendo con ello que dicho sustrato es un potencial sorbente natural.

Tabla de Contenido.

	Página
1. Introducción	2
1.1 Objetivo general	3
1.2 Objetivos específicos	3
2. Fundamentos Teóricos.	4
2.1Contaminacion del agua.	4
2.2 Principales contaminantes del agua.	5
2.3Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	6
2.4Suelos con alto contenido de carbono orgánico	11
2.5 Fenómeno de sorción	14
2.6 Isotermas de adsorción.	17
2.6.1 Isoterma de Langmuir	19
2.6.2 Isoterma de Freundlich	20
2.6.3 parámetros que determinan la capacidad de sorción	21
2.7Cromatografía Líquida de alta resolución	22
3. Antecedentes.	25
4. Marco metodológico	28
4.1 Etapa de oficina	28
4.2 Etapa experimental	31
4.2.1 Tratamiento físico	31
4.2.2 Análisis inmediatos	32
4.2.3 Ensayos previos.	32
4.2.4 Ensayo de solubilidad	33
4.2.5 Ensayo de Centrifugación	33
4.2.6 Ensayo de tiempo de adsorción.	34
4.2.7 Ensayo de sorción de sol de fenantreno	34
4.2.8 Analisis de HPLC	35
4.2.9 Ensayo desrocion de fenantreno	36

5 Resultados y discusión	37
5.1 Análisis inmediatos del suelo con alto contenido de materia orgánica	37
5.2 Ensayo de tiempo	39
5.3Experiencia de adsorción	40
5.4Desorción	47
5.5integración de los resultados e implicaciones ambientele.	48
6 Conclusiones	51
7 Recomendaciones	52
8 Bibliografia	53
9 Apendices	60

Índice de apéndices

	Página
Tabla 15 Valores obtenidos del equipo de HPLC	
para las soluciones de fenantreno	60
Fórmulas empleadas para cálculo del error de la pendiente	61
Tabla 16 Valores representativos para curva de calibración	
e Isotermas de sorción.	62
Tabla 17 de Valores para cálculo de errores de	
la pendiente por mínimos cuadrados.	62
Tabla 18 Propagación del error para la pendiente	
de la recta con mínimos cuadrados.	63
Modelo de cálculos para los mg de fenantreno	64
Tabla 19 Datos de Isoterma Logarítmica de Freundlich	65
Tabla 20 Datos de Isoterma Logarítmica de Langmuir	65
Tabla 21 valores de desorción.	66

Índice de Figuras.

	Página
Figura 1 Estructura química de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) clasificados por la EPA como prioritarios.	7
Figura 2 Esquema general del ciclo que siguen los HAP desde que son emitidos a la atmósfera.	10
Figura 3 Tipos de isothermas de adsorción físicas P =presión de vapor, P_o = presión de vapor de saturación en función de cantidad adsorbida.	18
Figura 4. Descripción de procesos de adsorción, (a) Adsorción de una monocapa y (b) Adsorción en multicapas	18
Figura 5 Esquema de HPLC	23
Figura 6 sistema de inyección	25
Figura 7 Ubicación Geográfica de la zona de muestreo	29
Figura 8 Esquema experimental	30
Figura 9 Equipo de HPLC Agilent serie 1200	35
Figura 10 Determinación del tiempo de equilibrio	39
Figura 11 Curva de calibración de Fenantreno	40
Figura 12 Isoterma de Lagmuir	41
Figura 13 Isoterma de Freundlich	42
Figura 14 Isoterma de adsorción de fenantreno.	44

Índice de Tablas.

	Página
Tabla 1 Datos relativos a los efectos carcinogénicos, genotóxicos, y mutagénicos de algunos HAP	8
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de los HAP	9
Tabla 3 Porcentaje de Cenizas	38
Tabla 4 Porcentaje de materia volátil	38
Tabla 5 Porcentaje de material de humedad.	38
Tabla 6 Resumen comparativo de análisis inmediatos.	38
Tabla 7 Determinación de % C (Modificado de Reategui, 2008)	38
Tabla 8 valores de (mg/kg) adsorbidos vs tiempo (min) para la adsorción.	39
Tabla 9 Valores de Q y Ce de la sol de fenantreno	41
Tabla 10 Comparaciones de valores de N y R ² de diferentes investigaciones con el presente estudio.	43
Tabla 11 Coeficientes de adsorción de fenantreno.	44
Tabla 12 Datos Obtenidos de Kd de esta investigación comparados con datos obtenidos de Kd de otros estudios.	45
Tabla 13 Valores de reflectancia máximos determinado.	46
Tabla 14 Relación de mg desorbidos respecto al adsorbido	47

Índice de Ecuaciones.

	Pagina
Ecuación. 1 isoterma de Lagmuir	19
Ecuación. 2 ecuaciones de la isoterma de Freundlich	20
Ecuación. 3 representación lineal de la isoterma de Freundlich	20
Ecuación. 4 coeficiente de distribución (Kd)	21
Ecuación 5 coeficiente normalizado de la adsorción de carbono orgánico	21
Ecuación 6 Eficiencia de desorción	22
Ecuación 7 Eficiencia de remoción	22
Ecuación 8 Determinación % de humedad	31
Ecuación 9 Contenido de Cenizas	32
Ecuación 10 Materia volátil	32

1. INTRODUCCIÓN

El interés por la protección del medio ambiente se ha incrementado en los últimos años desde un punto de vista global, debido a que el crecimiento de las actividades generadas por el hombre (actividad antropogénica) ha intensificado numerosos deterioros en varios ecosistemas, a través de la contaminación, como es el caso de las aguas (Foo y Hameed, 2009). Partiendo desde el punto de vista en que las aguas tienen un rol verdaderamente importante para la vida y el sustento de los sistemas naturales y por consiguiente para la salud humana, se puede decir que dichos contaminantes tanto los de tipo inorgánico entre los cuales se pueden mencionar a los metales, como los de tipo orgánico, como lo son los policlorobifenilos, los fenoles, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, entre otros, llegan a afectar directa e indirectamente a los ecosistemas y a la salud humana al encontrarse disueltos, en su mayoría aquellos que poseen una estructura molecular sencilla (de bajo peso molecular) y por ende biodisponibles e incorporados en la cadena trófica.

Dentro del grupo de los contaminantes orgánicos, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, conocidos por sus siglas en español como (HAP) son considerados de alto riesgo, según la Agencia Internacional de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la cual los clasifica como 16 prioritarios dentro de los 100 compuestos químicos que constituyen este gran grupo. Dichas sustancias químicas son consideradas por este organismo internacional como altamente peligrosas, debido a que son un grupo de moléculas orgánicas estructuradas por la fusión de 2 a 6 anillos bencénicos, que no son biodegradadas fácilmente y por ende tienden a bioacumularse, además son potencialmente tóxicas, mutagénicas, y carcinógenas (Vera *et al.*, 2011).

Con base en esta problemática ambiental presente a nivel mundial se reconoce la necesidad inminente de estudiar, investigar y diseñar técnicas que permitan la eliminación de estos agentes nocivos de los diferentes ecosistemas naturales, a través de procesos biológicos, reacciones químicas, procesos de adsorción e intercambio iónico, etc. Este último proceso es considerado de gran interés, ya que permite la sorción de los contaminantes en una

superficie sólida a través de enlaces físicos o químicos, es reconocido como el más eficiente, prometedor y ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales (Foo y Hameed, 2009). Éste emplea diferentes tipos de sorbentes entre los cuales se pueden mencionar al carbón activado, la turba, el lignito y las resinas sintéticas; debido a sus propiedades físicas, químicas y destacando su gran área superficial.

En tal sentido es pertinente mencionar diferentes autores tanto nacionales como internacionales que han dedicado sus estudios con el objetivo fundamental de mitigar el efecto producido por este tipo de contaminantes; Vera *et al.*, 2011 en México, diseñaron una metodología para la determinación de hidrocarburos en aguas. (Cácamo, 2011; Rivera, 2011) estudiaron la capacidad de adsorción tanto de fenoles como de metales, empleando turbas de manglar.

En este trabajo de investigación se plantea evaluar la capacidad que presenta un suelo con alto contenido de carbono orgánico, para sorber los principales contaminantes orgánicos del grupo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo peso molecular (específicamente el fenantreno) presentes en medios acuosos. Por todo lo anteriormente planteado y reconociendo que no se han aplicado estudios que evalúen el comportamiento de los HAP en procesos de sorción en materiales naturales con alto contenido de materia orgánica, se presentan los siguientes objetivos:

1.1 General

Evaluar la capacidad de un suelo con alto contenido de carbono orgánico para extraer fenantreno de muestras acuosas

1.2 Específicos

1. Determinar la capacidad de sorción del fenantreno en un suelo con alto contenido de carbono orgánico.
2. Determinar la capacidad de desorción del fenantreno en un suelo con alto contenido de carbono orgánico.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

En este apartado se exponen las bases teóricas (definiciones, características, modelos y técnicas) que permitirán una mejor comprensión del tema planteado, con el objetivo de presentar una información clara y específica para una mejor comprensión del mismo, así como también, los antecedentes que sustentan la investigación y las características asociadas a la zona de muestreo.

2.1Contaminación del agua.

Según Orozco *et al.*, (2011) diversos organismos internacionales han tratado de definir la contaminación del agua de la siguiente manera:

1. “la contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural” (Orozco Carmen et al.,2006)

2.“un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición y estado directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que quede menos apta para uno o todos los usos a la que va destinada, para los que sería apta en su calidad natural” (Orozco Carmen et al.,2006)

De estas dos definiciones de contaminación, o cualquier otra que pudiéramos escoger, deben destacarse tres aspectos fundamentales según Orozco *et al.*, (2011).

- a) Se parte de la calidad o composición natural del agua, no de agua pura.
- b) Se mide la contaminación en función del uso al que el agua está destinada.
- c) Se considera contaminación a la provocada de forma directa o indirecta por la actividad humana.

Siendo este recurso el principal elemento empleado para TODAS las actividades de la vida, es importante señalar que los contaminantes que representan altos riesgos y

reconocidos como los de mayor auge en la actualidad, son aquellos producidos por las actividades antropogénicas según lo descrito en los estudios de Orozco *et al* (2011).

2.2 Principales contaminantes del agua.

La clasificación de los contaminantes que podemos encontrar en el agua puede hacerse de forma muy diversa, según Orozco *et al.* (2011) una de ellas, atiende a la naturaleza física, química o biológica de los agentes, y es la siguiente:

a) Agente físico: calor

b) Compuestos químicos inorgánicos:

-Sales: Aniones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , Br^- , CN^- , F^- ...
Cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...

-Ácidos y bases: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH , ...

-Elementos tóxicos: Metales Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Mn, Cr ...

No metales: As, Sb, Se, B, ...

-Elementos radiactivos ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{117}Cs , ^{230}Th , ...

-Gases: H_2S , NH_3 , CO_2 , O_2 , ...

-Especies minerales no disueltas: sílice, arcillas ...

c) Compuestos químicos orgánicos:

Hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas, aceites y grasas, hidrocarburos (principalmente los derivados del petróleo), jabones y detergentes, pesticidas y policlorobifenilos (PCBs), otros compuestos orgánicos: fenoles, Trihalometanos (THMs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), clorofenoles, nitrosaminas.

d) Bionutrientes

- Compuestos nitrogenados: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , y organitrogenados
- Compuestos fosforados: PO_4^{3-} , y organofosforados.

e) Microorganismos

- Bacterias, virus, hongos.

El aporte de contaminantes puede estar asociado a las condiciones ambientales, y a la naturaleza propiamente dicha; sin embargo su mayor extensión se produce en mayor grado por las actividades del hombre como son; el empleo de fertilizantes, los desechos industriales, los desechos domésticos, entre otros, afectando directamente a los distintos ecosistemas presentes en la Tierra. Es por ello que en los últimos años se han desarrollado estudios dirigidos especialmente a la eliminación de los mismos, en los distintos ecosistemas a los que pueden estar relacionados.

Esta investigación va dirigida a los contaminantes orgánicos asociado al grupo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos específicamente al fenantreno y al pireno, para ello es pertinente desarrollar las bases teóricas relacionados a estos compuestos.

2.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Según Agudo (2009), los hidrocarburos aromáticos policíclicos constituyen un amplio grupo de compuestos químicos que se caracterizan por estar formados por átomos de carbono e hidrogeno, conocidos como “hidrocarburos”, los cuales se encuentran agrupados en anillos que contienen de dos hasta seis átomos de carbono producto de varios anillos bencénicos fusionados. El benceno es un hidrocarburo de formula molecular C_6H_6 , con forma de anillo, conocido como anillo bencénico o aromático, ya que posee un olor característico que hace por extensión, que todos los compuestos derivados del anillo bencénico se denominen “aromáticos”. Finalmente, el hecho de que la mayoría de estos compuestos sean una fusión de esos anillos, como se pueden observar en la Figura 1 permite que se les otorgue ese carácter de “policíclicos”.

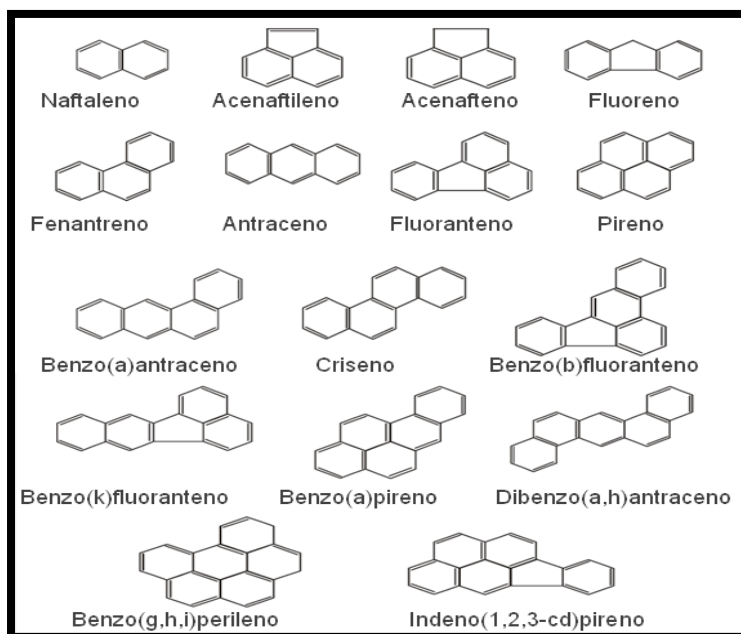


Figura 1 Estructura química de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) clasificados por la EPA como prioritarios (tomado de Guerra, 2013).

Los HAP son formados durante la combustión incompleta del carbón, aceites, gases, madera, residuos domésticos, y en general, sustancias de origen orgánico. Se encuentran de forma natural en el petróleo, el carbón, depósitos de alquitrán y como productos de la utilización de combustibles, ya sean fósiles o biomasa.

Tanto el grado de saturación como la configuración espacial de los HAP (es decir, el número y forma de sus anillos) son importantes, pues determinan algunas de sus características químicas y biológicas, y en ultimo termino su posible efecto sobre la salud. Existen más de 100 clases diferentes de ellos y sus características fisicoquímicas son muy diversas; algunos de ellos son semivolátiles, es decir, que están en forma gaseosa a temperatura ambiente, mientras que otros tienen un elevado punto de ebullición. En general, son lipofílicos, es decir que tienden a unirse a sustancias grasas, y a disolverse en ellas. Este carácter lipofílico de los HAP se incrementa con la complejidad de los compuestos y el aumento de la masa molecular, es decir, cuantos más átomos y más anillos forma la molécula del HAP mayor es su afinidad por las grasas (Agudo, 2009). Sin

embargo los de bajo peso molecular, menores a cuatro anillos fusionados presentan una ligera afinidad con el agua y se pueden encontrar disueltos en ellas.

Aunque existen diferentes medios de exposición o adsorción de los HAP, sus propiedades carcinógenas, genotóxicas y mutagénicas han permitido que sean clasificados según diferentes organismos internacionales (la agencia internacional de protección ambiental de los Estados Unidos y la Unión Europea) como nocivos, ya que son considerados como un grupo que presentan comportamientos individuales y diferentes afectando de modo distinto a la salud de los individuos, una vez incorporados y metabolizados. En la tabla 1 se recogen algunos de los HAP más comunes en base a su afectación en la salud humana, reflejando el nivel de riesgo que presentan.

Tabla 1. Datos relativos a los efectos carcinogénicos, genotóxicos, y mutagénicos de algunos HAP (Tomado de Mastandrea, 2005).

HAP	Carcinogenicidad	Genotoxicidad	Mutagenocidad
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Pireno	N	L	+
Benzo (a) antraceno	S	S	+
Benzofluorenos	I	I	¿
Benzo (e) pireno	I	L	+
Benzo (a) pireno	S	S	+
Dibenz(a)antraceno	S	S	+
Benzo(ghi)perileno	I	I	+
Dibenzopirenos	S	I	+
2-Nitronaftaleno	N	L	-
1-Nitropireno	I	S	+

(s= suficiente, I=no suficiente, N= no carcinógeno, L= limitados, +(positivo) y -(negativo)= Mutagenicidad Test de Ames.

Generalmente solo los de bajo peso molecular son solubles en aguas con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas, mientras que los de alto peso molecular son generalmente

insolubles en el agua y tienen una fuerte afinidad para ser adsorbidas en la superficie de las partículas suspendidas en el aire, en el agua y en el suelo (Borrejo *et al.*, 2008), la temperatura también juega un factor importante en la solubilidad de estos compuestos. Experimentalmente se ha demostrado que una variación en la temperatura entre 6 y 26 °C puede triplicar la solubilidad de los HAP. Además, tienen la capacidad de asociarse con los coloides presentes en el medio y de esta forma pueden ser transportados a través del mismo, hecho que permite justificar su presencia en organismos que habitan lugares alejados de una intensa actividad humana o el hecho de que los sedimentos sean más ricos en HAP que el medio que los rodea (Pino, 2002); según esto en la tabla 2 se presentan una serie de propiedades físicas y químicas que nos ayuda a comprender su comportamiento en los diferentes medios ambientales en los que se puedan encontrar ya sea disueltos o sorbidos en partículas, además de su consideración como contaminantes principales.

Tabla 2. Propiedades físico-químicas de los HAP (tomado y modificado de Bucheli.,2004).

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Punto Fusión (°C)	Punto Ebull. (°C)	Solubilidad Agua (mg/L)	Presión de vapor (atm)	Log Kow
Naftaleno	128	80	218	30	-	3,37
Acenaftileno	152	92	265	16,1	9x10-1	4,07
Acenafteno	154	96	279	3,47	3x10-1	4,33
Fluoreno	166	116	298	1,8	9x10-2	4,18
Fenantreno	178	101	340	1,29	2x10-2	4,50
Antraceno	178	218	342	0,073	1x10-3	4,45
Fluoranteno	202	110	375	0,260	1,2x10-3	5,33
Pireno	202	150	404	0,135	6x10-4	5,0
Benzo(a)antraceno	228	159	435	0,014	2,8x10-5	5,61
Criseno	228	256	448	0,0006	5,7x10-5	5,86
Benzo(b)fluoranteno	252	168	481	0,0012	6,7x10-5	6,57
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	0,0005	5,2x10-8	6,84
Benzo(a)pireno	252	179	495	0,0038	7x10-7	6,0
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	0,0005	3,7x10-8	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	276	278	550	0,00026	-	7,23
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	162	536	0,062	1,3x10-8	7,66

Una vez que estos tipos de compuestos químicos se han producido y son liberados a los ecosistemas naturales enormemente dinámicos, presentan interacciones de tipo poliaromático-suelo, poliaromático-aire, poliaromático-agua y poliaromático-sedimentos importantes, como se pueden observar en la figura 2. Así mismo, estos compuestos pueden sufrir transformaciones fotoquímicas que dan lugar a productos más o menos inertes dependiendo de las condiciones (Vives *et al.*, 2001).

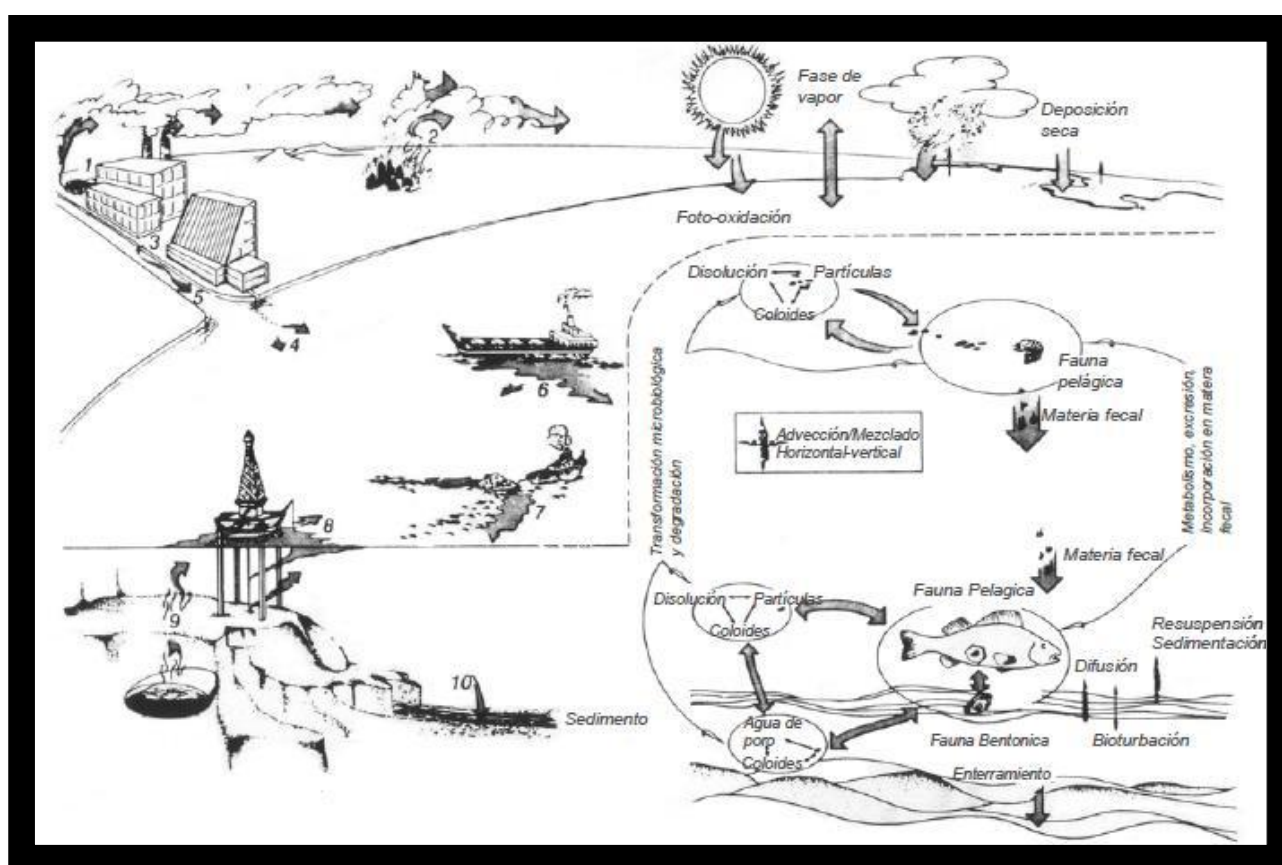


Figura 2 Esquema general del ciclo que siguen los HAP desde que son emitidos a la atmósfera (tomado de Guerra 2013). Donde la principales fuentes de ingreso de los HAP son: 1) Combustión incompleta de combustibles fósiles; 2) incendios forestales y de malezas; 3) Efluentes industriales; 4) Aguas residuales; 5) Descargas de materiales en desembocaduras de ríos; 6) operaciones de buque tanque; 7) Depósitos de residuos; 8) Actividades petroleras costa afuera; 9) fuentes naturales de hidrocarburos; 10) Diagénesis de materia orgánica en sedimentos.

Por las características anteriormente descritas, que le proporcionan importancia a estos tipos de compuestos químicos y que los clasifican como potenciales contaminantes, se pretende evaluar la capacidad de los suelos con alto contenido de materia orgánica, tipo suelos de manglar para ser empleados como sorbentes de estos compuestos químicos ya que poseen una composición aproximada a las turberas, las cuales se reconocen como sustrato adecuado para remediar distintos contaminantes inorgánicos y orgánicos.

2.4 Suelos con alto contenido de carbono orgánico (suelos de manglar)

Los suelos de modo general son definidos dependiendo del uso que se les dé. Soul survey (2003) dice que es considerado como un cuerpo natural de sólidos (minerales o materia orgánica), líquidos y gases comprimidos, encontrados en la superficie de la tierra, ocupa espacio y posee una o varias de las siguientes características: a) organizado en horizontes o capas que son distinguibles del material inicial, debido a los procesos pedogenéticos de adición, pérdida, transferencia y transformación de la energía y la materia; b) es capaz de soportar las raíces de plantas en ambientes naturales. Por su parte la Soil taxonomy en la definición en 1998, incluye a los suelos sumergidos bajo una columna de agua hasta 2,5 m, sobre el cual es sostenida vegetación acuática sumergida (Ferreira *et al.*, 2006).

En base a estas características puede decirse que al encontrarse en presencia de suelos rodeados por abundante vegetación y condiciones climáticas que favorezcan la proliferación y preservación de la materia orgánica, como es el caso de los suelos que constituyen la base de los ecosistemas de manglar considerados como tipo histosoles (hipersalinos) con alto contenido de materia orgánica, sujetos a altos periodos de inundación (Otero et al, 2006), se tendría un material de gran importancia para el desarrollo de reacciones químicas y procesos biogeoquímicos, que le confieren características como gran extensión del área superficial, que lo perfilan como buenos sorbentes.

Las condiciones dominantes para varios de los tipos de sustratos venezolanos son subóxicas, propias de suelos hidromórfos, no excesivamente reducidos y solo en algunos

horizontes superficiales se encuentran condiciones asociadas a los suelos tiónicos o sulfhídricos. El contenido de carbono varía ampliamente (entre 20% y 30%), dependiendo de los aportes de necromasa y de las condiciones del sistema (Mendez *et al.*, 2009)

Las características geoquímicas que presentan los sustratos están asociadas en su mayoría a la interacción que presenta con el medio y la vegetación, donde la salinidad, el potencial redóx, el pH, y la concentración del sulfuro en el agua intersticial del suelo, son parámetros de suma importancia. Adicionalmente, el clima, el flujo de las mareas, la bioturbación y la concentración de la materia orgánica son factores que contribuyen a la complejidad geoquímica de los depósitos de manglares (Marchand *et al.*, 2004).

La importancia de la **materia orgánica** contenida en el suelo consiste en que siendo una mezcla de los productos de descomposición de plantas, microorganismos y animales, debido a procesos químicos y biológicos, dan paso a procesos de transformación y desarrollo de índoles pedogenéticas (Rut, 2008). La mayor proporción de este material es encontrado en los suelos como resultado del decaimiento biológico de la biota tanto autóctona como aloctona, dando como productos de degradación a las sustancias húmicas, ácidos orgánicos, de bajo y alto peso molecular, carbohidratos, proteínas, aminoácidos, lípidos, ceras, hidrocarburos aromáticos y fragmentos de lignina (Kabata-Pendias y Pendias, 1984), trayendo consigo una influencia importante sobre las propiedades del suelo, y agrupándolas de la siguiente manera según (Casanova, 2005):

- a) Mejora la estabilidad de los agregados del suelo, reduciendo la susceptibilidad a la escorrentía y erosión.
- b) Aumenta la capacidad de retención de humedad del suelo.
- c) Presenta influencia sobre el color de los suelos, estando generalmente asociados los colores oscuros a un mayor contenido de la materia orgánica y a su vez es la responsable del alto porcentaje de intercambio de cationes.
- d) La mineralización de la materia orgánica libera nitrógeno, fósforo y micronutrientes esenciales para el crecimiento y producción de plantas.

e) Los óxidos amorfos pueden formar complejos con la materia orgánica, disminuyendo la fijación del fosforo hacia formas no aprovechables por las plantas.

Tomando en consideración que según el sustrato con el que se esté trabajando o estudiando, se tienda un mayor o menor aporte de materia orgánica, es relevante destacar los suelos de manglar ya que las hojas, tallos, y raíces de los manglares, después de caer son descompuestos y la materia es incorporada a la superficie del suelo, añadiendo material orgánico al mismo a distintas profundidades y puede mantenerse sedimentada por un tiempo prolongado (Barreto, 2004)

Al existir una mayor producción de vegetación de manglar, se genera una abundante incorporación de la misma al suelo, permitiendo que la presencia de ácidos orgánicos como fórmico, acético, propionico, gases como el etileno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno, y las transformaciones de Fe, Mn y S, sean los que dan paso al principal proceso biogeoquímico que ocurre en sedimentos de agua marina y dulce, al igual que en suelos sumergidos (McKee, 1993).

Sin embargo es importante mencionar que para cualquier interacción que se lleve a cabo en este tipo de suelo, es importante considerar la heterogeneidad del sustrato, y el carácter hidrófobo de la materia orgánica, lo que genera una lenta difusión dentro del material inorgánico del suelo, pudiendo explicarse mediante procesos químicos irreversibles en los diferentes agregados del suelo, sorción en áreas microporosas, enlaces covalentes o del hidrogeno a la materia orgánica (Weber y Huang, 1997).

Por otro lado, la ausencia de oxígeno (condiciones anóxicas) que caracteriza a este tipo de suelo (sumergido o de manglar) permite interacciones importantes, a través de reacciones químicas, producto de los cambios de Eh, como es la formación de los sulfuros metálicos de greigita (Fe_3SO_4) o piritita (FeS_2) (Malcom *et al.*, 1998). También pueden destacarse, los resultados de una interacción compleja de factores físicos (mareas, precipitaciones y tormentas), donde las variables principales que gobierna estas interacciones son: el potencial de óxido reducción, las características fisicoquímicas del área, topografía, la

influencia directa del clima y la vegetación, la salinidad (que depende de las inundaciones de la marea), el tipo de suelo, la topografía, la cantidad y estacionalidad de las lluvias, la descarga de agua dulce de los ríos, la escorrentía de las áreas terrestres adyacentes y la evaporación (Otero, 2006; Marchand, 2004; Barreto, 2004).

El efecto que ejercen dichas características, interviniendo en la diferenciación de los sedimentos, el aporte, los intercambios y las transformaciones, permiten distinguir claramente horizontes en el material depositado, según lo reflejado en los estudios de Ferreira *et al* (2006) indicando que este tipo de sustrato debe ser considerado como suelo de manglar y no como sedimento, implicando así una mejor comprensión del funcionamiento del sistema como un todo y a su vez a entender los procesos de sorción que pueden llevarse a cabo en dicho medio, los cuales pueden comprenderse a través del estudio de los fenómenos de sorción directamente representados por las isothermas de adsorción.

2.5 Fenómenos de sorción

Las interacciones de sorción generalmente operan entre todas las fases presentes en cualquier sistema superficial, y con ello el comportamiento, transporte y destino final de los contaminantes en los distintos medios ambientales, pudiendo afectarlos de manera significativa (Weber y Huang 1997).

Existe una gran variedad de tamaño de granos en los sistemas naturales, que va desde gravas hasta partículas coloidales. El tamaño de los granos limita en cierto modo el comportamiento de las especies, y le da importancia a sus propiedades superficiales. Tales propiedades superficiales tienen tres consecuencias relevantes (Langmuir, 1997):

1. Causan un importante incremento en la solubilidad de pequeñas partículas.
2. Partículas del tamaño coloidal pueden continuar en suspensión estable y ser transportadas por aguas naturales, incluyendo aguas superficiales.

3. Tales partículas tienen usualmente un significado en su carga superficial que es relacionado con su conducta coloidal, pero también hace que su potencial de sorción disuelva especies en agua.

Tanto el tamaño de estas partículas como sus propiedades superficiales gobiernan la capacidad que tiene una especie de ser sorbida. La sorción es un término general que explica un fenómeno de acumulación de una sustancia sobre otra especie. Por ello, McBain, 1909, en Glasstone, 1972 interpreta la **sorción** como un término no comprometedor, ya que es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción, particularmente en sistemas de gases y sólidos (Romero, 2009).

Considerando el proceso de adsorción como un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), cabe destacar que el soluto con el que se esté realizando el análisis, es conocido como sorbato o adsorbato, mientras que se encarga de sorber ese soluto, se denomina sorbente o adsorbente. La IUPAC define este proceso como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial [IUPAC, 1997].

Dicho proceso puede tener lugar en una interface gas-sólido o líquido-sólido, según sean las interacciones moleculares entre los componentes que estén presentes y la superficie de los mismos, tendiendo a compensar las fuerzas residuales mediante la atracción y retención de las moléculas del gas o del líquido en su superficie (Cabal, 2009). Distinguiendo entonces el proceso como una fisisorción o quimisorción según sea el grado de interacción existente (Romero, 2009; Cabal, 2009).

En la adsorción, la acumulación del soluto generalmente se restringe a una superficie o interfaz entre la solución y el sorbente, el aumento de la presión y la disminución de la temperatura aumentan la magnitud de la adsorción (Drever, 1997; Glasstone, 1972). En la absorción, el soluto es transferido de una fase a otra penetrando hasta la estructura de la

molécula. Ambas van a depender del comportamiento físico y químico de la especie que se sorbe.

Por tanto se puede resumir que estas categorías destacadas de la adsorción se centran en; una **adsorción física** (o fisisorción) y **adsorción química** (o quimisorción), en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso. En la adsorción física, las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares relativamente débiles de tipo van der Waals, el cual es característico por poseer calores de adsorción relativamente pequeños, baja energía de activación, y además es un proceso reversible que alcanza el equilibrio rápidamente cuando varían las condiciones de presión y temperatura (Glasstone, 1972; Tibor, 1979). En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el sorbato se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos fuertes, especialmente a temperaturas elevadas. Los enlaces formados entre el material de la superficie y la especie adsorbida serán casi tan fuertes como los compuestos estequiométricos estables (Glasstone, 1972; Cabal, 2009).

Otro tipo de adsorción ocurre cuando un ión en solución es atraído por una superficie que posee una carga eléctrica opuesta, denominándose **adsorción electrostática** (Drever, 1997). Sin embargo, si las fuerzas que intervienen en dicho proceso, son lo suficientemente débil como para romper los enlaces, el sorbato pasa a solución nuevamente y ocurre un proceso de desorción. Para que ocurra el proceso de desorción, el sorbato, o la molécula que se encuentra sorbida sobre el sorbente, debe ser procesada químicamente, térmica o cinéticamente, donde pueda presenciarse un contraste, y sea este el caso o cualquiera de los tipos de adsorción anteriormente explicado. Gupta *et al.* (2008) describen el proceso de desorción en tres pasos:

1. La desorción del ión de los sitios activos del adsorbente.
2. La difusión de los iones que van desde el interior del complejo hasta la superficie del adsorbente.

3. La difusión de los iones a través de una capa líquida estacionaria que envuelve al adsorbente.

Este proceso está controlado por la cinética de la desorción de la especie, y su resistencia al pasar por la película del líquido, es proporcional al espesor de la capa, la cual es controlada por la agitación en solución. Entonces, una constante agitación en el sistema promueve la disminución del espesor de la capa líquida, y de este modo, garantiza el efecto de desorción de la especie adsorbida (Gupta *et al.*, 2008).

Estos efectos generados en las moléculas son estudiados a través de modelos matemáticos que permiten representar y explicar cuantitativamente el proceso de sorción y desorción generado en el sistema, a través de las diferentes isothermas de adsorción.

2.6 Isothermas de adsorción

Una forma de describir la cantidad de una especie sorbida (el sorbato) como función de su concentración en solución, medido a temperatura constante, es llamado isoterma de adsorción (Langmuir, 1997), es decir, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que regula la retención o movilidad de una sustancia en solución a partir de los medios porosos de una fase sólida a una temperatura constante (Foo y Hameed., 2009). A presiones relativamente bajas, y especialmente a temperaturas moderadamente elevadas, es probable que las moléculas adsorbidas por fuerzas de Van der Waals formen una capa molecular única. Sin embargo, a temperaturas bajas, y especialmente al aproximarse las condiciones a la presión de vapor de saturación del líquido a la temperatura del experimento, se han observado distintos tipos de comportamiento con diferentes sistemas (Glasstone, 1972). La clasificación de isothermas de Brunauer, vista gráficamente en la Figura 3, permite dividir las en los siguientes tipos (Glasstone, 1972; Tibor, 1979):

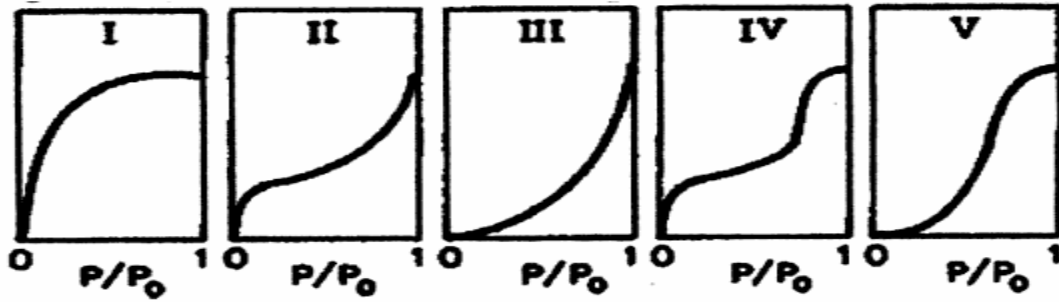


Figura 3 Tipos de isothermas de adsorción físicas (tomada de Glasstone., 1972), P =presión de vapor, P_0 = presión de vapor de saturación en función de cantidad adsorbida.

- **Isoterma I:** también conocida como forma de Langmuir, y está caracterizada por un aumento rápido de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión del gas. A cierto valor de presión se alcanza un valor límite de adsorción que se conoce como monocapa completa como puede verse en la figura 4a. Es característica de sólidos microporosos.

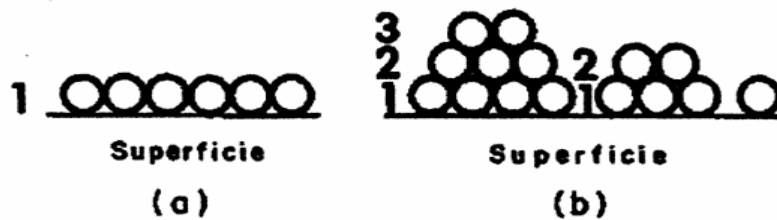


Figura 4. Descripción de procesos de adsorción, (a) Adsorción de una monocapa y (b) Adsorción en multicapas

- **Isoterma II:** también conocida como la isoterma de BET por Brunauer-Emmett-Teller, muestra un punto P que corresponde a la formación de una monocapa, para que posteriormente se generen capas múltiples. En los casos de sólidos, el punto P corresponde a la formación de la monocapa y puede incluir también una condensación capilar. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos. Ya que es ampliamente aplicada en los sistemas de equilibrio gas-sólido y fue desarrollado para derivar los sistemas de adsorción multicapa (Foo y Hameed., 2009).

- **Isoterma III:** es muy poco frecuente, ésta ocurre cuando la interacción sorbato-sorbente es baja. La adsorción inicial es lenta debido a fuerzas poco intensas. A medida que aumenta el área ocupada aumenta la adsorción en multicapas.

- **Isoterma IV:** ocurre en casos de condensación capilar. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias. La formación de multicapas es ilimitada hasta que se alcanza la saturación.

En general, los modelos de isothermas más usados son los de Langmuir, y Freundlich (quien se ajusta a un modelo de múltiples capas), debido a que los experimentos de adsorción suelen ajustarse muy bien a estos modelos (Martínez, 2008).

2.6.1 Isoterma de adsorción de Langmuir

Langmuir trató la adsorción en una capa unimolecular desde el punto de vista del equilibrio entre moléculas gaseosas que percuten la superficie, y las que se evaporan después de transcurrir un tiempo (Glasstone, 1972). Es decir, lo que se representa en este tipo de curva de adsorción es la asunción de un sistema en una sola capa (la capa adsorbida en un solo espesor), produciéndose en un número finito (fijo) de sitios localizados, que son idénticos y equivalentes, con ninguna interacción lateral; deduciendo así un sistema homogéneo, donde cada molécula posee entalpías y energías de activación constantes (todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato). Gráficamente, se caracteriza por una meseta, con una saturación de equilibrio como se puede observar en la Figura 3. La expresión matemática de este tipo de isoterma se representa por la siguiente ecuación (1).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde: K_L (L/mg) se refiere a la constante de Langmuir y C_o denota la concentración inicial del adsorbato (mg/L). El valor de R_L indica la naturaleza de adsorción, para ser

desfavorable ($RL > 1$), lineal ($RL = 1$), favorable o irreversible ($0 < RL < 1$) (Foo y Hameed, 2009).

2.6.2 Isoterma de adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue uno de los primeros modelos propuestos de isothermas, que intentó representar las pequeñas variaciones de la adsorción con la presión del gas, pero también puede ser usada en soluciones cambiando esta propiedad por concentración. Esta isoterma se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos para disoluciones diluidas (no adsorbe disolvente) o bien a presiones moderadamente bajas (Shaw, 1970). Este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme respecto a la adsorción de calor y de afinidades a las superficies heterogéneas. En esta perspectiva, la cantidad adsorbida es la suma de todos los sitios de adsorción (cada uno con energía de enlace), unidos fuertemente en primera instancia, hasta que las energías de adsorción sean exponencialmente disminuidas al finalizar el proceso de adsorción. En la actualidad, la isoterma de Freundlich es aplicada ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o especies altamente interactivas sobre carbón activado y tamices moleculares (Foo y Hameed., 2009).

Matemáticamente es representado bajo la siguiente ecuación (2) según lo descrito por (Shaw, 1970):

$$x/n = KC^{1/n} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde x es la masa del material sorbido, n es la masa del sorbente, k es una constante, y c es la concentración en el equilibrio.

Para decidir si la conducta de la sorción experimental de una sustancia obedece la isoterma de Freundlich (ecuación 3), la aproximación generalmente usada es la representación lineal de la ecuación de la isoterma tomada de la expresión logarítmica que sigue a continuación (Romero., 2009 y modificado de Lagmuir., 1997):

$$\log x/n = \log K + 1/n \log C \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde x es la masa del material sorbido, n es la masa del sorbente, k es una constante, y c es la concentración en el equilibrio.

2.6.3 Parámetros que determinan la capacidad de sorción

Diversos autores han realizado estudios sobre el comportamiento de materiales en los procesos de sorción y desorción a través de las isothermas, con la finalidad de determinar la máxima capacidad de adsorción y para comprender los mecanismos que la describen.

En el mismo sentido, han establecido diferentes ecuaciones que ayudan a comprender mejor cada detalle de los procesos de adsorción. Como es el caso del coeficiente de distribución conocido por las siglas (K_d), la cual es la relación del contenido de la sustancia en la fase del suelo (Q) y la concentración en masa de la sustancia en el equilibrio (C_e), es representada a través de la ecuación 4, y dichos valores son calculados a partir de las pendientes de las isothermas, según el modelo de freundlich describe comportamiento lineal, es decir $n = 1$ (Olivella *et al*, 2013).

$$K_d = Q/C_e \quad (\text{Ec. 4})$$

Por su parte el coeficiente normalizado de la adsorción de carbono orgánico, conocido por las siglas (K_{OC}), es la relación del K_d para el carbono orgánico de la muestra con respecto a la fracción del contenido de carbono presente, representado por las siglas (f_{co}), es calculado a través de la ecuación 5 (Olivella *et al*, 2013).

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (\text{EC.5})$$

La eficiencia que tenga la desorción del sistema viene asociada a la relación de la concentración desorbida con la adsorbida, representada en porcentaje; en la ecuación 6 puede identificarse la forma de realizar el cálculo, y como su nombre lo indica es la representación porcentual de la eficiencia del proceso y con ello permite extrapolar la información y justificar las implicaciones que trae consigo. (Gupta *et al*, 2009)

$$\text{Ef de Desorcion} = \text{Cantidad Desorbida} / \text{Cantidad Adsorbida} \times 100 \quad (\text{Ec.6})$$

Para determinar la heterogeneidad presente en el sistema, se emplea N , siendo este el coeficiente lineal de la isoterma de Freundlich, se pueden tomar como un índice de la distribución de energía, es decir, mientras más pequeño o más alejado este de 1 el valor de N , mayor la heterogeneidad en los sitios de adsorción, mientras más cerca de 1, se demuestra que el proceso de sorción de los diferentes sorbatos fue controlado por un mecanismo de partición (weber et al., 1992; Xi y Chen., 2014)

Mientras que la eficiencia de remoción en el sistema de adsorción viene dada por la ecuación 7, en la cual se representa el valor de la pendiente obtenida, el valor de K_d y el volumen utilizado. E indica la afinidad que presenta con el sustrato para ser removido.

$$RE = (mK_d / V + mK_d) \times 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

2.7 Cromatografía líquida de alta resolución.

En este tipo de técnica, se emplea una fase móvil y una estacionaria, la móvil es un disolvente líquido que contiene la muestra como mezcla de solutos. Puede ser clasificada de distintas maneras, sin embargo para los análisis de esta investigación es importante conocer el funcionamiento de la cromatografía de reparto o líquido-líquido, empleando un empaquetamiento en fase reversa, con detector de FTIR acoplado a diodos y de Fluorescencia, donde el principio de la técnica radica en mantener una adsorción física en el sistema de estudio empleando una fase móvil líquida y una fase estacionaria muy finamente dividida, que trabaje bajo una velocidad de flujo satisfactoria, sometiendo al líquido a una presión de cientos de miles de libras por pulgada cuadrada (Psi).(Skoog,2005)

Instrumentación: con la finalidad de lograr velocidades de flujo razonables con los empaquetamientos habituales de cromatografía líquida moderna, con intervalos de tamaño de 3-10 μm , se requieren presiones de bombeo de centenares de atmósferas, por tanto el

equipo de HPLC debe cumplir con un esquema detallado que describa su funcionamiento (Figura 5) por (Skoog,2005).

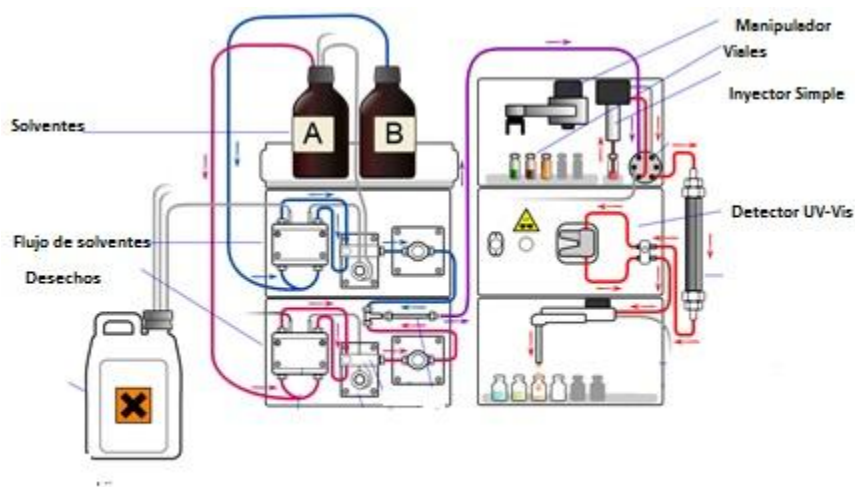


Figura 5 Esquema de HPLC (tomado de Castaños 2015)

- **Receptores de fase móvil y sistema de tratamiento de disolventes:** están equipados con uno o más recipientes de vidrio, cada uno de los cuales contiene 500 mL o más de un disolvente. Frecuentemente incluyen accesorios para eliminar los gases disueltos y partículas en suspensión de líquidos.

Los sistemas de elución pueden ser isocráticos, en gradiente y por burbujeo. Los isocráticos consisten en que la composición del disolvente se mantiene constante; mientras que en gradientes, la composición del disolvente cambia de manera continua o escalonada ya que en esa se mantienen dos o más disolventes de polaridad diferente; y la de burbujeo es un proceso en el que los gases disueltos se extraen de un disolvente mediante el burbujeo de un gas inerte e insoluble.

- **Sistema de bombeo** está caracterizado por: 1) la capacidad para generar presiones de hasta 6000 psi; 2) salida libre de pulsos; 3) velocidades de flujo de 0,1-10 mL/min; 4) reproducibilidad relativa de los flujos de 0,5% y 5) resistencia a la corrosión por diversos disolventes.

- **Sistema de inyección:** consiste en un bucle (Figura 6) que frecuentemente presenta tamaños variables de 5 a 500 μL . la reproducibilidad típica de inyección de este dispositivo está en el orden de décimas por punto porcentual relativa. Muchos de los instrumentos de HPLC incluyen un muestreador dotado de inyector automático, que permite la inyección continua de volúmenes variables.
- **Columnas para la cromatografía líquida de alta resolución:** usualmente se elaboran con tubos de acero inoxidable, si bien a veces se usan tubos de vidrio o tygon para aplicaciones de bajas presiones (≤ 600 psi). La mayoría tiene una longitud de 10-30 cm y diámetro interno de 2-5mm. Las columnas de este tipo proporcionan 4000-6000 platos por metro. Recientemente, han aparecido en el mercado micro columnas con un diámetro interno de 1-4,6 mm y longitud de 3-7,5cm. Estas columnas empaquetadas con partículas de 3-5 μm , contienen hasta 10000 platos por metro, y poseen la ventaja de la velocidad y mínimo consumo de disolvente.
- **Detectores:** estos deben tener un volumen muerto bajo para minimizar el ensanchamiento de banda adicional o columna. Debe ser pequeño y compatible con el flujo del líquido, va a depender de la naturaleza de la muestra.

Los detectores más usados se basan en la absorción de radiación ultravioleta o visible, y emplean frecuentemente las líneas de 254 y 280 nm de una fuente de mercurio, ya que muchos grupos funcionales orgánicos adsorben en esa región.

En equipos modernos, se usan detectores de diodos integrados, que permiten mostrar el espectro completo de un analito que sale de la columna.

Por su parte el detector de fluorescencia se caracteriza por su alta sensibilidad para determinados grupos de compuestos. Mediante el uso de una longitud de onda específica, átomos de analito son excitados y luego

emiten una señal de luz (fluorescencia). La intensidad de esta luz emitida se controla para cuantificar la concentración del analito. La mayoría de los productos farmacéuticos, productos naturales, muestras clínicas, y los productos derivados del petróleo tienen absorbancia fluorescente.

- **Empaquetamiento en fase reversa:** consiste en que la fase estacionaria es apolar, mientras que la fase móvil es un disolvente relativamente polar (como el agua-metanol, acetonitrilo, o tetrahidrofurano). En este tipo de empaquetamiento ocurre primero la elución del componente más polar, e incrementa la polaridad de la fase móvil al aumentar el tiempo de elución.

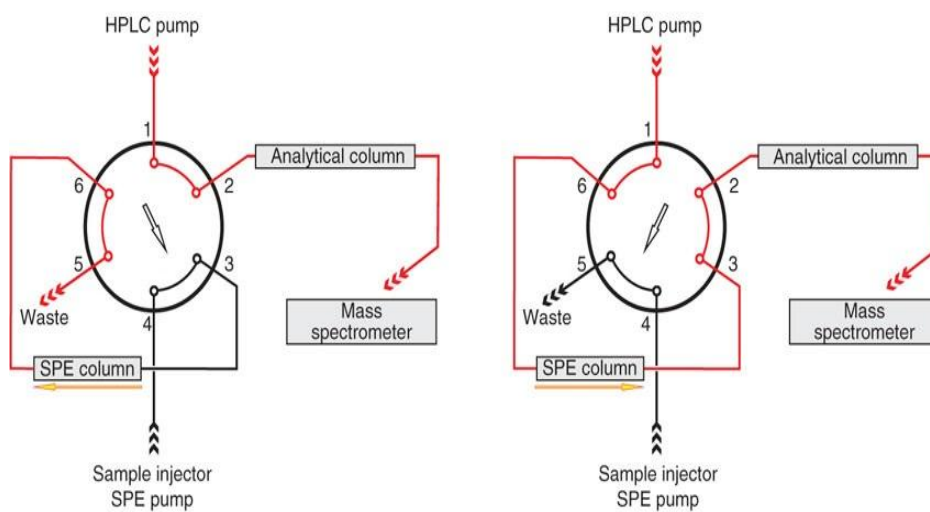


Figura 6 Sistema de inyección (Tomado y modificado de Castaños 2015)

3 Antecedentes

Los manglares y los suelos que lo constituyen han sido investigados en grandes rasgos, tanto por diferentes autores a nivel mundial como a nivel nacional, con objetivos variables ya sean para la determinación de dinámica, estructura y características, como de procesos que generen cambios geoquímicos que abarquen procesos físicos y mineralógicos.

3.1 Internacionales.

Cabal, B (2009) evaluó la eficacia de los métodos de adsorción sobre carbones activados para la eliminación de HAP presentes en agua. Realizando un análisis exhaustivo de las características, tanto químicas como texturales, de los carbones activados antes y después de la adsorción de estos compuestos, con vistas a elucidar los distintos factores que se ven implicados en el proceso de adsorción. Los resultados experimentales pusieron en manifiesto que en el proceso de adsorción de HAP, tanto las características del adsorbato, como 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.

Zeledon, Z *et al.*, (2006) estudiaron en su trabajo Removal of PAHs from water using immature coal (leonardite), la eliminación de los HAP fluoreno, pireno, benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno y benzo (g, h, i) pireno en agua, utilizando como sorbente un carbón inmaduro y midieron la eficiencia del análisis a través de factores tales como el pH, tiempo de contacto y de sorción de equilibrio evaluados en una serie de experimentos por lotes; obteniendo como resultado que no hubo variabilidad para los pH estudiados aunque para el fluoreno fue mayor la adsorción a pH bajos y los datos de equilibrio se ajustaron a modelos de Freundlich para determinar el coeficiente de reparto-leonardita agua.

Amstaetter, K *et al.*, (2012) en su trabajo Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality, estudiaron el carbón activado como un inmovilizador de especies contaminantes a través de las diferencias entre la adsorción de contaminantes de la biomasa y la basada en el carbón activado en presencia y ausencia de sedimento. Mostraron que la absorción más fuerte para el carbón activado a partir de biomasa presento coeficientes y semejanzas con la isoterma de Freundlich (escala logartimica de Freundlich con coeficientes 8.15 para pireno; 9,91 para PCB-101), mientras que para el análisis a base de antracita (Coeficientes de Freundlich 7,20 y 9,70, respectivamente).

3.2 Nacionales.

Rivera (2011) analiza la capacidad de adsorción y desorción de fenol por la turba de la Laguna Paso Real, estado Mérida, con variación de temperatura y pH (los ensayos de adsorción se realizaron a pH 4,6 y 8 con temperatura de 25°C constante; y a temperaturas 15,25 y 60°C con pH=6 constante), analizados mediante isothermas de adsorción, obteniendo ajustes propuestos por Langmuir y Freundlich, donde la mayoría de los datos obtenidos experimentalmente, se ajustaron al modelo propuesto por Langmuir, sugiriendo la adsorción en monocapa. Para pH=4 y T=15°C los resultados se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, indicando un posible cambio en el mecanismo de adsorción, sugiriendo adsorción en multicapa. Se observó mayor capacidad de adsorción con el incremento de pH, y de temperatura, por lo cual llego a concluir que las interacciones de tipo física presentes confirman la capacidad de adsorción que tiene la turba, lo que implica que juega un papel importante como biofiltro en los sistemas naturales para la remoción de especies orgánicas que se consideran contaminantes.

Cacamo (2011) determinó la capacidad de adsorción que posee la turba de manglar de Cuare, estado Falcón hacia compuestos orgánicos fenólicos (a pH 4, 6 y 8), obteniendo como resultado que en los tres fenoles existe un ajuste positivo con la isoterma teórica descrita por Langmuir. La tendencia de las capacidades de adsorción arroja el siguiente orden pirogalol > resorcinol > fenol. Sin embargo, cuando se plantea la competencia entre fenoles (fenol-resorcinol), las capacidades de adsorción para ambos compuestos se ve incrementada de manera considerable con respecto a las reportadas inicialmente. Posiblemente aparecen asociaciones de puente de hidrógeno entre los fenoles en la superficie de la turba que incrementan la adsorción. Demostrando la importancia que ostentan las turbas en los sistemas naturales. Esto se debe a la capacidad que tienen para adsorber especies químicas tanto inorgánicas como orgánicas.

4. MARCO METOLOGICO

La metodología experimental consistió en 2 etapas principalmente: una etapa de oficina donde se llevó a cabo todo lo que consiste en la revisión bibliográfica y en el análisis de la zona de muestreo; una segunda etapa de laboratorio para tratar las muestras seleccionadas, así como también se realizaron los tratamientos físicos y los experimentos planteados en el suelo con alto contenido de carbono orgánico.

4.1 ETAPA DE OFICINA

Durante esta etapa fue recolectada toda la información previa, con bases teóricas sobre los suelos con alto contenido de carbono (procesos, características y definiciones) que los hacen ideales para los procesos de sorción, así como también el comportamiento e interacciones que puedan presentarse en presencia de contaminantes de tipo orgánico (grupo de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos). También, se llevó a cabo el análisis de las condiciones de preservación en las que se encuentran las muestras para establecer la metodología a emplear.

Zona de muestreo

El Golfete de Cuare está ubicado dentro del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, en la región centro oeste de Venezuela, en el estado Falcón. Su localización geográfica es de 10°48' y 11° 02' latitud norte y 68° 14' y 68° 22' longitud oeste. La zona de estudio se caracteriza por poseer una topografía homogénea con elevaciones menores a los 500 metros representadas por los cerros Misión, Sanare y Chichiriviche (MINAMB, 1999).

El muestreo fue realizado en el caño de Boca del Zorro, el cual forma parte de los bosques de manglar que rodean el Golfete de Cuare, estado Falcón (figura 7). Estos bosques están conformados por un bloque mixto de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*, que ocupa la zona externa de la franja de bosque de manglar.

En la zona muestreada se observa un gradiente, desde la línea de costa hacia el continente, de variables ambientales como la salinidad del sustrato, la textura del suelo y el nivel del agua, lo cual condiciona cambios en los parámetros estructurales del manglar, originando

pequeñas cuencas donde se deposita el material orgánico particulado que es preservado en condiciones sub-óxicas, caracterizadas por la presencia de gases, tales como sulfuro de hidrogeno, indicando el inicio del proceso de turbificación. Fueron recolectadas un total de 20 kg de suelo de una cuenca de 2m² aproximadamente y de los primeros 40 cm de profundidad. La muestra fue almacenada a -4C° (Reategui, 2008).

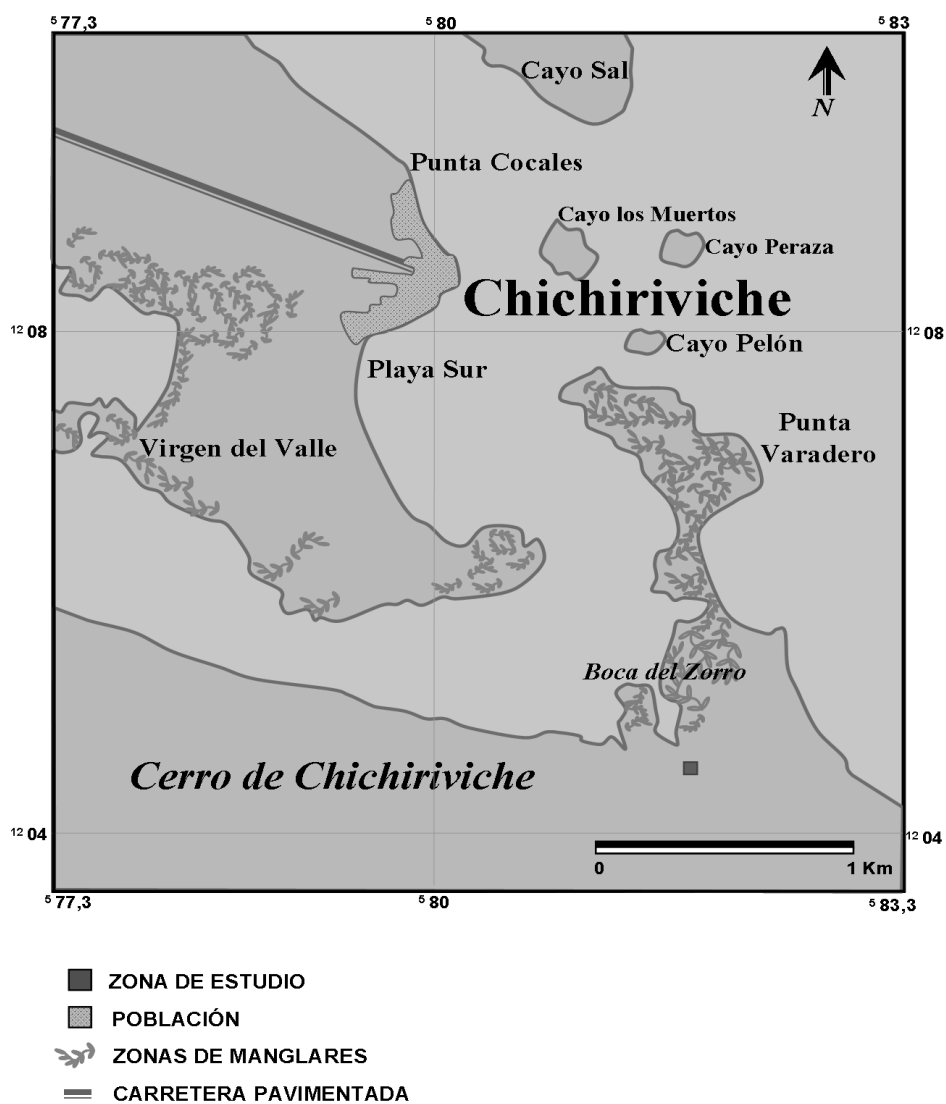


Figura 7 Ubicación Geográfica de la zona de muestreo (tomado de Reategui, 2008)

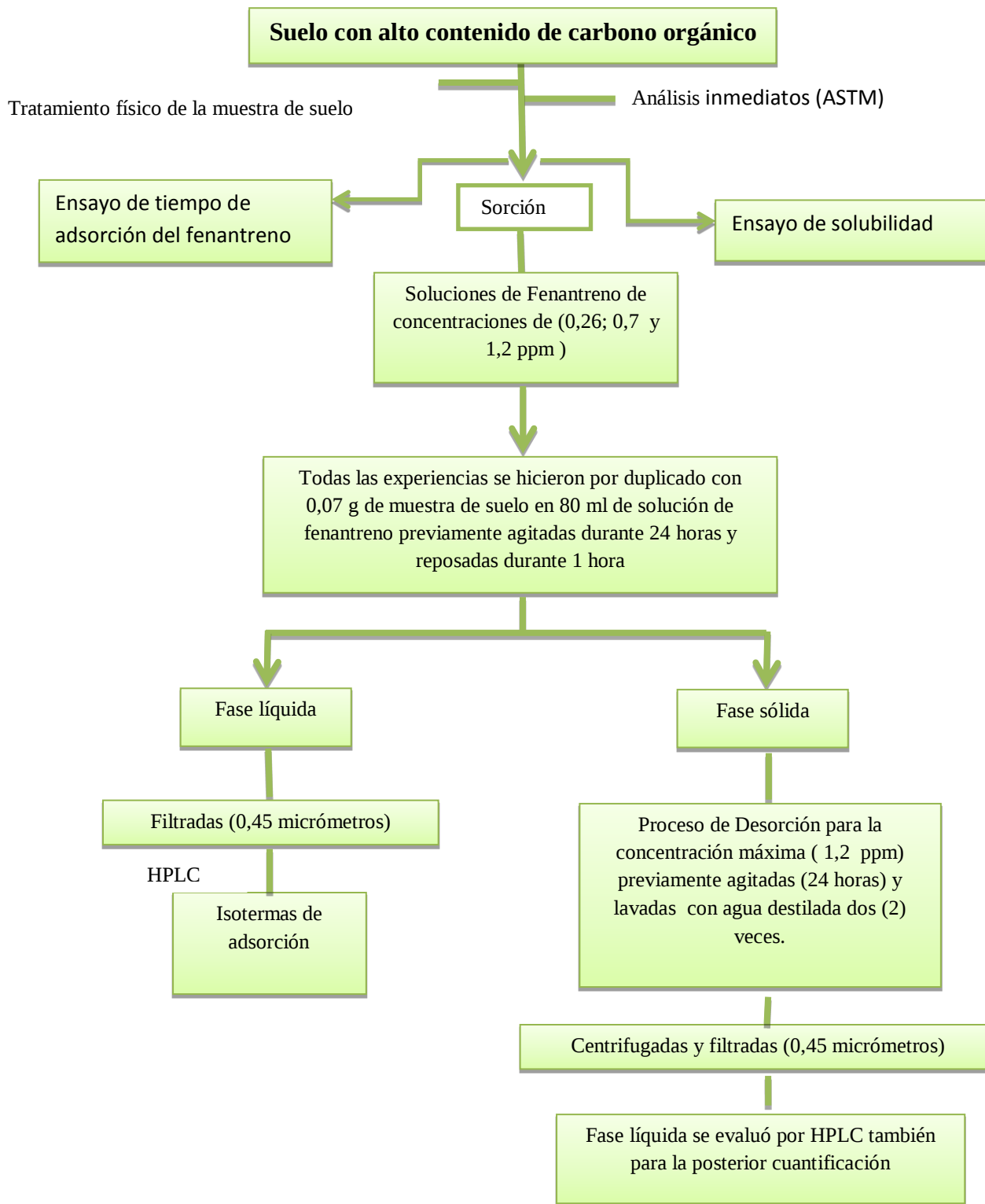


Figura 8 Esquema experimental

4.2 ETAPA EXPERIMENTAL

La parte experimental consistió en:

4.2.1 Tratamiento físico:

La muestra de suelo fue tratada físicamente, antes de realizar las experiencias químicas concernientes.

Inicialmente se pulverizó con mortero de ágata, hasta llegar a una fracción lo suficientemente pequeña para que seguidamente fueron separadas haciendo uso de un tamiz de 120 mallas (250µm), y finalmente la muestra fue homogeneizada por la técnica de cuarteo.

4.2.2 Análisis inmediatos:

Los análisis inmediatos de la muestra, fueron llevados a cabo según la norma de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTMD-388-92): % de humedad, % materia volátil, %cenizas y carbono fijo.

- Determinación % de humedad: se colocó 1,0 g de la muestra dentro de un crisol previamente pesado; luego se llevó a la estufa a una temperatura de 105 °C, durante 120 minutos, y se dejó enfriar dentro de un desecador para su posterior pesada. Luego de ello se introdujo el crisol de nuevo a la estufa por 10 minutos, se dejó enfriar en el desecador y se pesó de nuevo. Repitiendo el proceso hasta alcanzar el peso constante.

Realizándose el contenido de humedad por quintuplicado y obteniéndose a partir de la ecuación 8:

$$\%H=(P_o-P_f)/P_o \times 100 \quad \text{Ec 8}$$

%H= porcentaje de humedad; P_o= peso inicial de la muestra; P_f= peso final de la muestra después de alcanzar peso constante

- Contenido de Cenizas: el procedimiento se llevó a cabo sobre base libre de humedad, bajo una temperatura de 750°C en una mufla por 4 horas, luego de ese tiempo se pesó el residuo ya frío y se llevó a peso constante. Dicho procedimiento se realizó por triplicado, y el contenido de cenizas se obtuvo mediante la ecuación 9:

$$\% \text{Cenizas} = (P_{o \text{ (blh)}} - (P_{o \text{ (blh)}} - P_f) / P_o) \times 100 \quad \text{Ec 9}$$

$P_{o \text{ (blh)}}$: Peso inicial de la muestra (base libre de humedad), P_f : Peso final de la muestra, P_o : Peso inicial de la muestra (base húmeda).

- Materia volátil: se efectuó el procedimiento tomando 1,0 g de la muestra original de suelo con alto contenido de carbono orgánico en un crisol de porcelana previamente pesado. Se colocó en una mufla a 950°C durante 7 minutos, y una vez que se cumplió dicho paso se dejó enfriar y se pesó; se repitió el procedimiento 3 veces y la determinación de la materia volátil se calculó según la ecuación 10:

$$\% \text{ M.V} = ((P_o - P_f) / P_o) \times 100 \quad \text{Ec 10}$$

%M.V.: Porcentaje de materia volátil, P_o : Peso inicial de la muestra, P_f : Peso final de la muestra

- Determinación de carbono fijo: Una vez analizada la muestra con el contenido de cenizas, humedad y materia volátil, se comparó con los valores obtenidos por Reategui 2008.

4.2.3 Ensayos previos:

Fueron realizadas una serie de ensayos previos para determinar las relaciones de solubilidad de cada compuesto; así como también fueron evaluadas diferentes metodologías en la separación del extracto y la fase sólida, luego del proceso de sorción.

4.2.4 Ensayo de solubilidad:

1. Las pruebas de solubilidad para el fenantreno consistieron en pesar (0,001g) solubilizándolo con una mezcla de solventes como; metanol-hexano-agua; en la primera prueba se empleó 1 mL de hexano - 2mL de metanol y 1 mL de dicha mezcla en 40 mL de agua, y la misma no fue eficiente. Luego se hizo una segunda prueba utilizando 1mL de hexano - 8mL de metanol y 1 mL de dicha mezcla disueltos en 50 mL de agua siendo favorable.
2. Se tomó una alícuota de 1 mL de una solución madre de 120.000 mg/L de hexano, y 4 mL de metanol de una solución madre de 15000 mg/L, para preparar una solución acuosa de 300 mg/L y llevarla a un volumen final de 200 mL de agua, en un balón aforado.
3. La solución de 300 mg/L al ser analizada por el HPLC no fue favorable debido a que los picos registrados (cromatogramas) no presentaban buena resolución, y la dispersión de los datos era muy alta, es decir, no resultaron estables en el equipo.
4. Se hicieron pruebas de solubilidad acetonitrilo-agua resultando muy favorables a la relación 1:50 cuando se analizaron en el equipo.
5. Tomando en consideración la estabilidad de la fase acetonitrilo-agua se prepararon las soluciones correspondientes para trabajar con fenantreno, a partir de una solución madre de 800 mg/L, realizando diferentes diluciones para llevarlas a una relación acuosa (1:50). Permitiendo determinar condiciones adecuadas para establecer la máxima concentración posible de trabajo según la estabilidad del fenantreno.

4.2.5 Ensayo de Centrifugación.

Una serie de ensayos, fueron realizadas donde las soluciones preparadas fueron colocadas en la centrifuga, observando que se generaba una degradación de la concentración al centrifugarlas, es decir, la mayor concentración de la solución quedaba en la parte inferior del tubo de centrifuga, lo que producía pérdidas y para

evitar esto y tener una consonancia de resultados en la concentración de la solución se decidió dejar decantar.

4.2.6 Ensayos de tiempo de adsorción

Para los ensayos de tiempo, la solución de fenantreno con la máxima concentración acuosa definida por solubilidad (5 mg/L), fue puesta en contacto con 0,1 g de la muestra de suelo en un volumen de 80 mL, y se mantuvo en agitación en un equipo mecánico marca Burrel modelo 75, durante diferentes intervalos de tiempo: 5, 10, 20, 60, 120, 240, 480 y 1440 minutos.

Seguidamente reposó durante 1 h, y luego fue separada la solución sobrenadante, para luego filtrarla con un papel de filtro de 0,45 micrones, finalmente fueron almacenadas en viales de vidrios limpios y rotulados para su posterior análisis por HPLC uv-visible, y construir con los datos obtenidos una curva que refleje los mg/kg de fenantreno que se adsorbieron vs el tiempo de equilibrio del sistema, y por ende reportar el tiempo de adsorción ideal para este compuesto.

4.2.7 Ensayos de Sorción de las soluciones de fenantreno

Para los análisis de adsorción de fenantreno en contacto con la muestra de suelo con alto contenido de carbono orgánico, se utilizaron 80 mL de la solución de fenantreno y se pusieron en contacto con 0,07 g de la muestra, en agitación con el mismo equipo empleado en los ensayos de tiempo (equipo mecánico Burrel modelo 75), durante 24h, seguidamente se dejó en reposo durante 1 h y la solución sobrenadante se filtró con un papel de filtro de 0,45 micrones; una vez filtrado se trasvasó a viales de 1 mL, dicho proceso se realizó para las 3 concentraciones de trabajo (0,26 , 0,7 y 1,2) mg/L, definidas de este modo debido a que la sensibilidad del equipo es alta, y según los ensayos previos de solubilidad se estableció el equilibrio del sistema fenantreno-suelo, y se encuentran dentro del rango establecido (5 mg/kg es la máxima concentración establecida).

Una vez obtenidos los datos mediante el equipo de HPLC con detector de fluorescencia, fueron evaluados por las ecuaciones 2 y 3 para determinar el modelo matemático con el que exista mayor afinidad, representados gráficamente a través de una curva de calibración con las concentraciones previamente mencionadas de fenantreno, con la finalidad de determinar la capacidad de adsorción, y por ende el mecanismo asociado a dicho proceso.

4.2.8 Análisis por HPLC

Los análisis del tiempo de adsorción fueron llevados a cabo por el equipo de HPLC marca Agilent, serie 1200 (figura 9) con detector de Arreglo de Diodos (DAD Agilent), y una columna de fase reversa Zorbax C18, de 5 μ m como tamaño de partícula, 4.6 x 150 mm de dimensiones. Se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, piso 1 del laboratorio de investigación ICP-Plasma.

El programa de elución fue recomendado por los fabricantes de la columna, consistió en: volumen de inyección 20 μ L, temperatura de 25°C y flujo de 1,5 mL/min. La elución en consistió en: 0-15 min, 50 a 80% acetonitrilo/ agua; 15 a 20 min 50% agua 50% acetonitrilo. En la cuantificación, se emplearon los detectores UV (λ =254nm). Obteniendo de dichos análisis una curva de concentración adsorbida (g de suelo) vs tiempo.

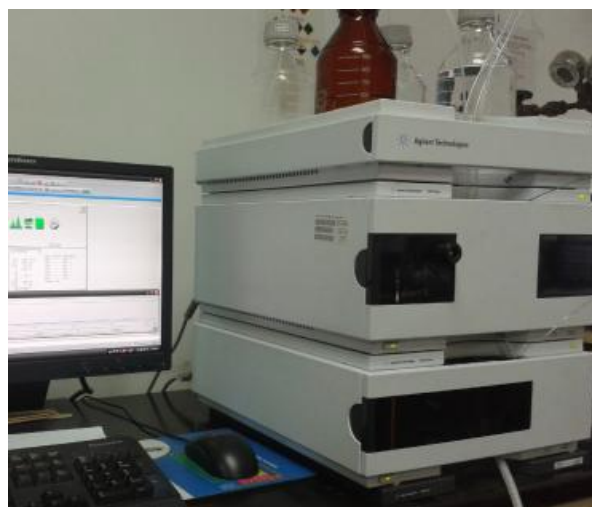


Figura 9 Equipo de HPLC Agilent serie 1200

Mientras que para los análisis de sorción con las diferentes concentraciones de trabajo empleadas (0,26, 0,7 y 1,2) mg/L; se hizo uso de un equipo marca Agilent, serie 1100 con detector de fluorescencia, empleando la misma columna de fase reversa Zorbax C18 (5 μ m, 4.6 x 150 mm) columna polimérica específica para este tipo de compuesto.

El programa de elución, consistió en: un volumen de inyección de 50 μ L, temperatura de 25°C y flujo de 1,5 mL/min. La elución consistió en: 0-8 min, 30% agua y 70% acetonitrilo de forma isocrática. En la cuantificación, se empleó el detector de fluorescencia con una energía de excitación de 250 λ y una energía de emisión de 380 λ . El mismo se encuentra ubicado en la escuela de química de la facultad de Ciencias, piso 2, Laboratorio de cromatografía Centro de Química Analítica.

4.2.9 Ensayos de desorción del fenantreno

Para llevar a cabo los ensayos de desorción se realizó el siguiente procedimiento; en primer lugar las soluciones fueron agitadas durante un periodo de 24 h con el mismo equipo utilizado para la adsorción (equipo mecánico Burrel modelo 75), seguidamente la fase sólida remanente del experimento de sorción fue colocado durante 20 minutos a una velocidad de 2000 rpm en una centrifuga marca Termo Electron Corporation, modelo IEC-HN SII, una vez culminado ese tiempo se procedió a lavar dicho solido con 40 mL de agua destilada y se colocó de nuevo en la centrifuga durante 20 minutos y se repitió el procedimiento 2 veces más.

Finalmente el sólido lavado se colocó en una fiola (de 100 mL) en contacto con 80 mL de agua destilada durante 20 minutos en el ultrasonido, seguido de 20 minutos en reposo para luego decantar la solución, con la finalidad de evaluar lo que el sólido desorbió, filtrando con un filtro de tamaño de poro 0,45 micras para ser analizado por el mismo HPLC empleado en los análisis de adsorción (HPLC Agilent serie 1100).

Estadística descriptiva de los datos.

Todos los análisis efectuados en el equipo de HPLC fueron realizados con réplicas con la finalidad de determinar reproducibilidad en los resultados y hacer un tratamiento estadístico

de los mismos, para reportar dichos resultados con la media y la desviación estándar asociada a cada dato.

5. Resultados y discusión.

En el siguiente apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos con su respectiva discusión. Inicialmente serán presentados los datos de la adsorción por parte del suelo con alto contenido de carbono orgánico, posteriormente, se determinará y discutirá la capacidad de adsorción del fenantreno según las isothermas de adsorción con el que tenga mayor afinidad, y las implicaciones que lleva consigo desde el punto de vista geoquímico.

5.1 Análisis inmediatos del suelo con alto contenido de materia orgánica.

Las tablas 3, 4 y 5 se presentan los valores de análisis inmediatos determinados para la muestra de suelo que servirá como sustrato en esta investigación. Al determinar el contenido de humedad, material volátil y contenido de cenizas, en esta investigación, se puede inferir que el contenido de carbono orgánico no debió cambiar por el tiempo de almacenamiento, considerándose para los fines de este trabajo, igual al calculado por Reategui (2008), quien lo determinó a través de un analizador de carbono marca LECO C-144. En la tabla 6 se reflejan las comparaciones de ambos resultados, evidenciando la considerable similitud de los valores, debido a que las condiciones para la determinación de la humedad no fue la misma, Reategui (2008) las expuso al aire libre dentro de la campana para secarlas, mientras que en el presente estudio fueron sometidas a 70 °C; por su parte la cantidad de cenizas aumentó levemente y se mantuvo el contenido de material volátil, por ende se infiere que la muestra no ha sufrido oxidación ni alteración desde su muestreo, deduciendo que aún posee el mismo porcentaje de carbono total que es 27,7% (tabla 7), éste a su vez es de interés debido a que se tomará el valor de la fracción de carbono orgánico presente en el sustrato empleado con la finalidad de calcular parámetros de adsorción que se explicarán más adelante.

Tabla 3 Porcentaje de Cenizas

Muestra	% de Cenizas	Error $\pm$	Promedio $\pm$ D Estandar
M1	36,37	0,08	37,8 $\pm$ 1,6
M2	39,62	0,08	
M3	37,55	0,07	

Tabla 4 Porcentaje de materia volátil

Muestra	% de Volátil	Error $\pm$	Promedio $\pm$ D Estandar
M1	65,48	0,09	65,6 $\pm$ 0,2
M2	65,86	0,09	
M3	65,69	0,09	

Tabla 5 Porcentaje de material de humedad.

Muestra	% Humedad	Error $\pm$	Promedio $\pm$ D Estandar
M1	8,26	0,01	8,3 $\pm$ 0,2
M2	8,48	0,01	
M3	8,13	0,02	

Tabla 6 Resumen comparativo de análisis inmediatos.

Muestras	%Humedad	%Cenizas	%Volátil
MS	8,3 $\pm$ 0,2	37,8 $\pm$ 2	65,6 $\pm$ 0,2
MR	11,6 $\pm$ 0,1	32 $\pm$ 1	65,6 $\pm$ 1

MS: muestras de Salazar, 2016 y MR: muestras de Reategui, 2008

Tabla 7 Determinación de % C (Modificado de Reategui, 2008)

Parámetro	Valor
% C orgánico	25, 1 $\pm$ 0,5
% C inorgánico	2,6 $\pm$ 0,5
% C total	27,7 $\pm$ 0,5

5.2 Ensayo de tiempo.

En la tabla 8 se muestran los datos de las concentraciones adsorbidas durante el tiempo a la que fue puesta en contacto con el suelo la solución de mayor concentración (1,2 mg/L), en la Figura 10 se representan gráficamente, lo que permitió determinar un tiempo ideal de trabajo de 24 horas.

Tabla 8 Valores de (mg/kg) adsorbidos vs tiempo (min) para la adsorción.

mg/kg adsorbidos	Tiempo (min)
2,8 +/- 0,01	5 +/- 1
2,7 +/- 0,01	10 +/- 1
2,2 +/- 0,01	20 +/- 1
3,2 +/- 0,01	60 +/- 1
4,4 +/- 0,01	120 +/- 1
2,6 +/- 0,01	240 +/- 1
4,2 +/- 0,01	480 +/- 1
4,6 +/- 0,01	1440 +/- 1

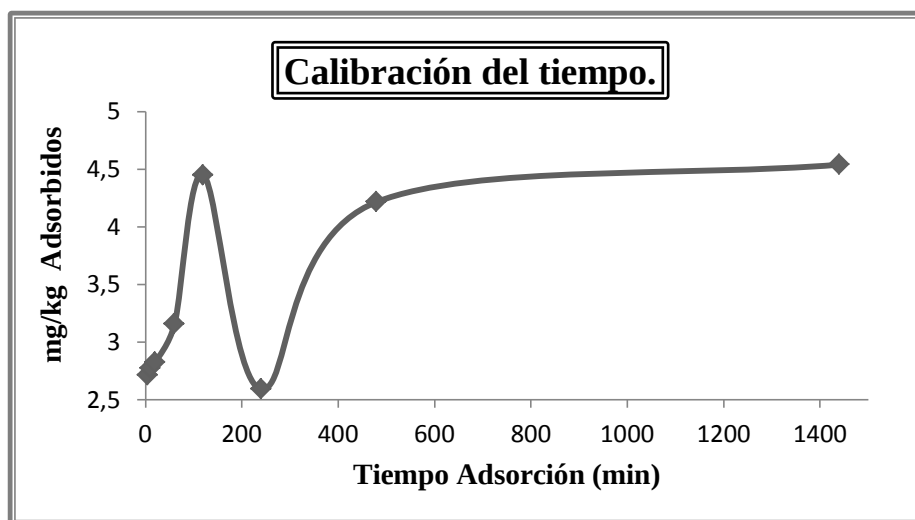


Figura 10 Determinación del tiempo de equilibrio.

Durante los primeros minutos existe una variabilidad en el comportamiento de la solución, ya que la línea presenta una tendencia zigzagueante, por lo que se infiere que la misma es inestable y posiblemente lo que se esté generando son adsorciones y desorciones muy rápidas debido a la heterogeneidad del suelo, a las 8 horas se observa una tendencia más lineal lo que implica que la solución va estabilizándose hasta llegar a las 24 donde alcanza un equilibrio ya que la concentración adsorbida se mantiene constante en función del tiempo.

5.3 Experiencia de adsorción

Una vez obtenidas las áreas reportadas por el equipo de HPLC para las soluciones patrones, (apéndice 1) se construye la curva de calibración del sistema (Figura. 11), obteniéndose la ecuación de la pendiente de la recta y un coeficiente de determinación igual a 0,9685, lo que indicó que estas soluciones son susceptibles a las condiciones externas y su estabilidad es baja, justificando lo relativamente bajo de este valor, sin embargo los datos obtenidos posteriormente están ajustados a los errores calculados por la regresión de mínimos cuadrados de la calibración (apéndice 2). En la tabla 9 se muestran los datos del proceso de sorción indicando los mg adsorbidos (apéndice 3) por el suelo y a su vez la concentración que se mantiene en el equilibrio de la solución.

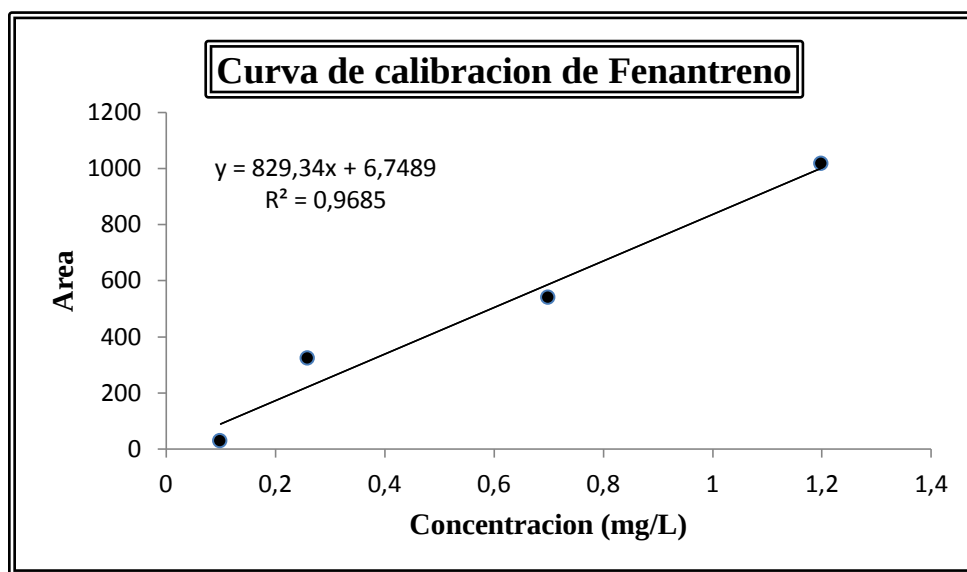


Figura 11 Curva de calibración de Fenantreno

Tabla 9 Valores de C_e y Q de la solución de fenantreno

Sol +/- Error	C_{eq} +/- Error	Q (mg/kg) +/- Error
0,260 +/- 0,001	0,052 +/- 0,09	227 +/- 288
0,260 +/- 0,001	0,07 +/- 0,09	211 +/- 151
0,700 +/- 0,003	0,15 +/- 0,12	590 +/- 21
1,200 +/- 0,011	0,38 +/- 0,09	866 +/- 4
1,200 +/- 0,011	0,37 +/- 0,09	918 +/- 4
1,200 +/- 0,011	0,34 +/- 0,09	936 +/- 4

Con los valores de Q y C_e previamente obtenidos (a partir de la concentración inicial y la pendiente de la recta) se aplicaron los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich permitiendo representar gráficamente cada isoterma según las variables respectivas (apéndice 4), trayendo consigo coeficientes de determinación de 0,916 para Langmuir (Figura 12), mientras que para Freundlich fue de 0,953 (Figura 13), arrojando una mayor afinidad al comportamiento logarítmico de esta última isoterma, aunque en general es bajo.

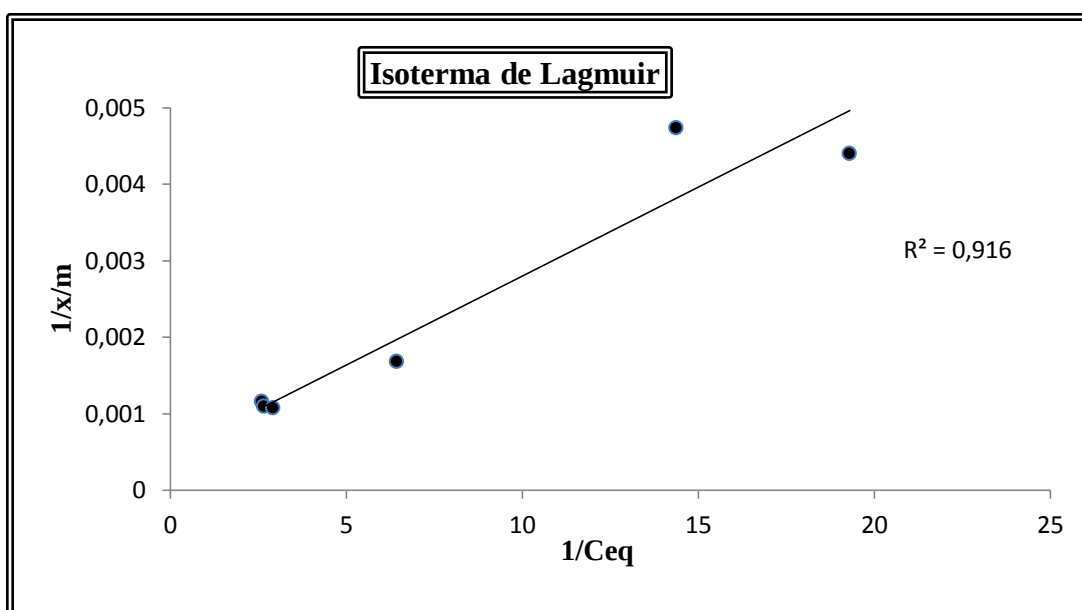


Figura 12 Isoterma de Lagmuir

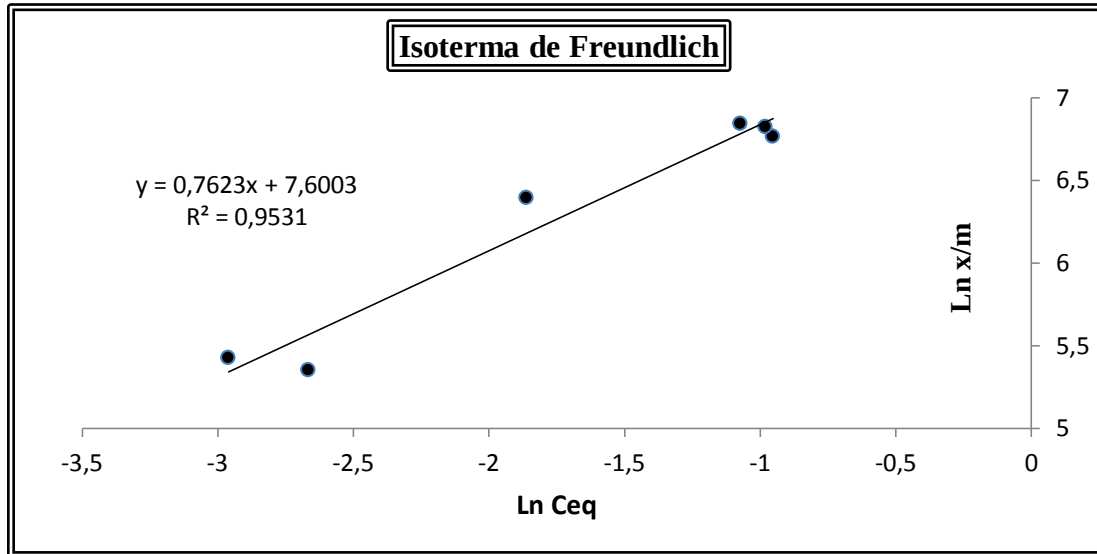


Figura 13 Isoterma Logarítmica de Freundlich

Estudios como los de Karapanagioti *et al.*,2000; James *et al.*,2005; Olu-Owolabi *et al.*,2015, donde analizaron diferentes sorbentes con contenido de materia orgánica al igual que suelos, reportan valores bajos de coeficientes de determinación, y son justificados principalmente por la heterogeneidad del sustrato ya que indican la no linealidad del sistema, producto a que no existe una adsorción en monocapa (isoterma de Langmuir) sino en múltiples capas por la difusión de los HAP, como es el caso del fenantreno y el fluoreno dentro del sustrato, según reportan dichos investigadores, por lo que sugieren una adsorción en diferentes sitios dentro de la estructura según sea el carácter hidrófobo del compuesto y la afinidad que presenta con los principales constituyentes de la materia orgánica. Los valores de R^2 con los que reflejan dichos resultados se encuentran detallados en la tabla 10, y al compararlos con los valores obtenidos en el presente estudio se infiere que, lo que se está generando es un comportamiento complejo similar al propuesto por estos diferentes autores debido a la complejidad asociada a la constitución del suelo.

Tabla 10 Comparaciones de valores de N y R² de diferentes investigaciones con el presente estudio.

Sustrato	N	R ²	Estudio
Suelo con alto contenido de CO	0,7623	0,9531	Presente estudio
0,25 POMphMpom	0,69	0,97	Karapanagioti <i>et al.</i> ,2000 (estudio de diferentes tipos de materia orgánica)
0,25 Mpom	0,74	0,97	“ “
0,125 Ccaom	0,89	0,89	“ “
Ph	0,68	0,676	Olu-Owolabi <i>et al.</i> ,2015 (diferentes tipos de suelos según el clima)
MG	1,63	0,789	“ “
MVO-456	0,53	-	James <i>et al.</i> ,2005 (hollín, madera natural y material artificial)
MVO-457	0,40	-	“ “

(0,25 POMphMpom, 0,25 Mpom, 0,125 Ccaom) corresponden a siglas que identifican cada residuo de planta en partícula, que analizaron Karapanagioti *et al.*, 2000. (Ph y MG) siglas con las que el autor identifico cada suelo estudiado Olu-Owolabi *et al.*, 2015 por, y (MVO-456, MVO-457) se refieren a los nombres asignados por el James *et al.*, 2005 para distinguir sus muestras de materiales naturales.

Donde N representa el coeficiente lineal de Freundlich y R² es el coeficiente de determinación.

Por tal motivo, debido a lo heterogéneo que puede resultar el sustrato, es difícil asociarlo a un solo modelo ya que el comportamiento del compuesto no es el mismo en todos los sitios disponibles del sorbente con el que este interactuando. Tomando en cuenta lo explicado anteriormente, se puede decir que los resultados implican una adsorción- desorción del fenantreno en el suelo, con mayor afinidad a múltiples capas y una distribución no uniforme con respecto a la adsorción de calor y a las afinidades de las superficies heterogéneas (Hameed *et al.*, 2007).

La gráfica 14 describe el comportamiento lineal de la isoterma de Freundlich, obteniendo de esta, a través de la regresión lineal, los parámetros de sorción K_d y K_{oc} (Zemin Xi y Baoliang Chen, 2013) calculados según la ecuación 4 y 5, los cuales nos indican la capacidad de adsorción que presentó el sustrato (tabla 11), al compararlos con diferentes tipos de sorbente empleados en otros estudios como los de Zemin Xi, Baoliang Chen (2013) que utilizaron material vegetal, y los estudios de carbón activado y de madera natural usado por Gavin James *et al* (2004), se evidencian valores significativos, los cuales dependen principalmente de la naturaleza del sustrato (tabla12)

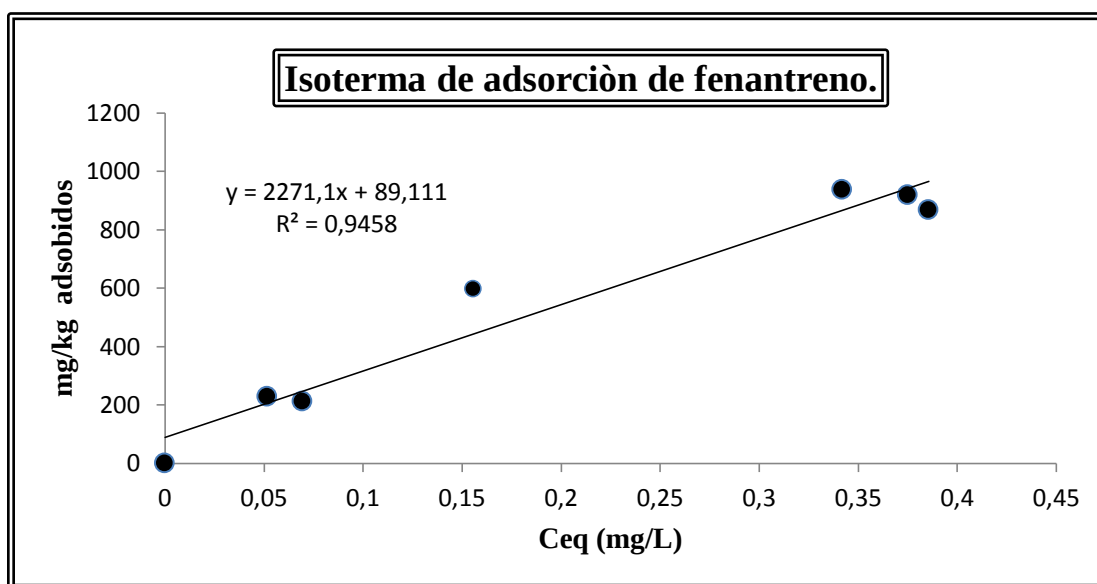


Fig 14 Isotherma de adsorción de fenantreno.

Tabla 11 Coeficientes de adsorción de fenantreno.

Sustrato	K_d (L/Kg)	K_{oc} (L/Kg)	N	%RE
Suelo con alto contenido de carbono orgánico	$2271 \pm 105,8$	8198,5	$0,762 \pm 0,001$	99,9

$K_d = Q/C_e$ coeficiente de sorción, N= capacidad Coeficiente de Freundlich (adimensional); K_{oc} = coeficiente de sorción de carbón normalizado; %RE es el porcentaje de Recuperación

Tabla 12 Datos Obtenidos de Kd de esta investigación comparados con datos obtenidos de Kd de otros estudios.

Naturaleza	Sorbentes	Kd (L/kg)	Koc	N
Presente estudio	Suelo	2271	8198,5	0,762
Orgánico	^c BW	2896	6184	0.939
	^c PW	6754	3505	1.004
	^c PN	6370	2684	1.040
	^c PB	5445	10899	0.997
	WC	2484	5197	1.018
	RR	2777	7735	1,048
	OP	2970	6923	1.091
	^a Celulosa	951.8	-	-
	^a Lignina	10627	-	-
Sorbentes Sintéticos	^b Carbón activado	501187-794328	251188.6	0.13–0.42

(^aSalloum *et al.*, 2002; ^bJames *et al.*, 2005; ^cChen *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2011)

Por consiguiente debido a que el coeficiente de distribución o reparto (Kd), describe la eficiencia de sorción de los contaminantes orgánicos, el presente estudio demuestra a través de los valores obtenidos (2271 ±105,8 L/kg) la eficacia en el proceso de sorción, al comparar los valores de Kd reportados para residuos de plantas por otros investigadores ya que se encuentran en el mismo orden de magnitud, incluso son mayores que los reportados para la celulosa.

Con respecto a los valores de N considerándolo como un indicativo de la distribución de la energía en los diferentes sitios activos del sustrato, ya que mientras más alejado este de uno (1) mayor será la heterogeneidad del mismo, se puede decir que en el presente estudio se

confirma que mientras más complejo es el sustrato menor será N, es posible observar en la tabla 10. Razón por la cual el comportamiento de adsorción no es lineal, si no que existe una difusión del fenantreno dentro del sustrato provocando una adsorción superficial y de partición dentro de los poros (Chen et al., 2013 y Olu-Owolabi et al., 2015)

Por su parte los valores obtenidos de Koc representa la interacción de la materia orgánica presente con el HAP en estudio, en este caso con el fenantreno, reflejando una interacción positiva y eficiente ya que incluso suele ser mayor que la reportada para la mayoría de los residuos vegetales; y se confirma con la eficiencia de remoción de 99% garantizando la eficiencia del sustrato como sorbente del contaminante en estudio, considerándolo aún más eficiente que los sustratos estudiados por Mulle *et al.*, 2007, quienes reportan que la bentónita, montmorillonita, zeolita y sus formas modificadas han sido ampliamente usadas a través del proceso de adsorción y la zeolita podría eliminar el 98% de Fluoreno, antraceno, pireno, fenantreno, benzo (a) antraceno (Lemi *et al*, 2007); incluso mayor que los estudiados por Oleszczuk *et al* (2012) los cuales reportaron eficiencia de remoción de los HAP libremente disueltos (Fenantreno, antraceno, pireno, benzo (a) pireno, benzo (g,h,i) perileno a partir de lodos de aguas residuales de 95 % empleando carbón activado. Así mismo reportan que el carbón vegetal podría reducir el 57% de HAP disueltos en lodos.

Según los estudios realizados por Reategui (2008) el sustrato que se está empleando en esta investigación, debido a ser un suelo tipo histosol, caracterizado principalmente por poseer alto contenido de materia orgánica, tiene mucha variabilidad en cuanto a la composición química y mineralógica, lo que le confiere una alta heterogeneidad, corroborando esta información con la presencia de macerales identificados y granos de vitrinita con cierta redondez y con un aspecto y color particular, indican un proceso de turbificación avanzado. A demás están presentes minerales y fragmentos pequeños de pirita, convirtiendo aún más complejo el sustrato, y los valores de Ro max reportados para la reflectancia de la vitrinita (tabla 13) evidencian con mayor certeza la maduración de la materia orgánica original.

Tabla 13 Valores de reflectancia (Ro) máximos determinado.

N°	Ro max	Rango
original	0,23+/- 0,02	Turba

5.4 Desorción.

Por otro lado, es importante mencionar que según la relación de material desorbido con respecto al adsorbido (tabla 14) se determinó la eficiencia de desorción (Ecuación 6) obteniendo un 7,18 % de eficiencia (apéndice 5) lo que indica que existe una muy baja desorción del analito por parte del sustrato y por ende aporta beneficios ya que no solamente es capaz de ser un buen sorbente si no que la relación adsorción- desorción es baja como para considerar que pueda ser de afección para el sistema natural.

Dicho proceso de desorción es posible debido al fenómeno de histéresis el cual justifica que existe un proceso que puede ser reversible debido a las fuerzas intermoleculares que están dominando el sistema, sin embargo, no se lleva a cabo con la misma fuerza y velocidad en la que se genera la sorción, precisamente porque es más fácil que exista un enlazamiento entre las moléculas, que generar la ruptura de las mismas una vez que se encuentren estables.

Este fenómeno es el que predomina en este proceso, debido a que las fuerzas de van der Waals que dominan el sistema y los enlaces químicos que se presentan son estables y para que se rompan o se desestabilicen lleva tiempo y en cierto modo deben cambiar las condiciones externas. Como por ejemplo, cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio, cambio en el pH, salinidad, temperatura entre otras.

Tabla 14 Relación de mg desorbidos respecto al adsorbido

mg adsorbidos	mg desorbidos	% de Desorción
0,06 +/- 0,01	0,0043 +/- 0,0005	7,18%

5.5 Integración de los resultados e implicaciones ambientales.

Diferentes estudios (Gregory *et al*, 2005., Cao *et al.*, 2008) han informado que la sorción de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos es proporcional al contenido de materia orgánica en el sistema agua-suelo. Además, se ha demostrado que la sorción de compuestos orgánicos hidrófobos por materia orgánica del suelo es controlada por la polaridad presente en dicha materia y de los carbonos aromáticos contenidos en ella (Abelmann *et al*, 2005). De lo anteriormente planteado y de los resultados obtenidos con los coeficientes de sorción de esta investigación se deduce que el material constituyente del sustrato empleado fue crucial para la obtención de estos valores de capacidad de sorción, debido a que el mismo por ser proveniente de sistemas de manglar presenta características asociadas a alto contenido de materia orgánica, por ejemplo Díaz (2008) reporta un contenido de COT que varía entre 0,46 y 25,58% para los suelos de distintos manglares presentes cerca de la zona de estudio; y que debido a las inundaciones por el agua de mar presenta una lenta descomposición de la misma en el suelo provocando la acumulación de turba, altas concentraciones de sulfuros en solución y alta salinidad (Díaz, 2008).

Lumei Yang *et al* (2012) determinaron que tanto la materia orgánica del suelo (MOS) como el mineral de arcilla juegan un papel importante en la adsorción y desorción de los HAP. Otros estudios han revelado que el contenido de carbono orgánico y la naturaleza o calidad de la materia orgánica tienen gran impacto sobre la sorción (Garbarini *et al.*, 1986). Razón por la cual muchos científicos e investigadores a nivel mundial han fijado sus esfuerzos en estudiar el comportamiento de los diferentes materiales naturales y sintéticos para los procesos de sorción; tal es el caso de Olivella *et al* (2013) quienes estudiaron a través de un modelado, la interacción entre la naturaleza hidrófoba y los grupos aromáticos presentes en la lignina y el fenantreno afirmando que el principal responsable de la adsorción del fenantreno es la lignina.

Considerando que los suelos en general presentan una amplia gama de materia orgánica constituyente, según lo referenciado por Reategui (2008), donde se evidencian los procesos

de turbificación, en los cuales la celulosa es preferencialmente degradada y removida del material vegetal, mientras que la lignina, la cual es un biopolímero aromático presente en el material leñoso preservado. Durante las etapas tempranas de la turbificación ocurre la despolimerización de polisacáridos, por los microorganismos; los constituyentes de hemicelulosa son rápidamente removidos, seguidos por la conversión de celulosa en glucosa. La lignina es más resistente pero una porción es degradada mayormente bajo condiciones aeróbicas produciendo grandes cantidades de aromáticos, fenoles, y ácidos carboxílicos (Bouska,1981; Killops y Killops, 2005).

Observaciones como las de Wang y Xing (2005) afirman que existe una mayor afinidad en biopolímeros de lignina para fenantreno en comparación con quitina y celulosa. Y tomando en cuenta que el sustrato estudiado en esta investigación, se encuentran macerales tipo vitrinita la cual es formada producto de la diagénesis de la materia orgánica, confirmando que el suelo ha incrementado sus niveles de madurez (Reategui, 2008), se puede decir que el suelo empleado para el análisis de esta investigación es lo suficientemente eficaz para la adsorción del fenantreno. Así mismo es importante destacar que Reategui (2008) reporta valores de reflectancia de vitrinita de $R_o \text{ max } 0,23 \pm 0,02$, permitiendo confirmar que el suelo ha incrementado en sus niveles de madurez.

Según Chiou *et al* (1998) los coeficientes normalizados de carbono orgánico (KOC) son mayores en materiales geológicamente maduros comparados con rocas sedimentarias con contenido de material húmico relativamente reciente. Y según los valores obtenidos de (KOC) en esta investigación se indican la potencialidad como excelente material sorbente, confirmando con el porcentaje de recuperación obtenido, lo cual implica que pueda considerarse como un remediador inmediato en los ecosistemas naturales que frecuentemente son contaminados a través de desechos orgánicos, como es el caso de las aguas afectadas principalmente por la entrada de escorrentías provenientes de desechos industriales, aguas residuales, transporte marítimo, ente otros.

Adicionalmente, Lamichhane *et al* (2016), en sus estudios determinó que la capacidad de adsorción del fenantreno aumenta al incrementar la salinidad y se corrobora con la teoría

del coeficiente de adsorción del fenantreno, ya que aumenta un 15 % cuando se sometió en contacto con una solución 0,34M de KCl (Karickhoff et al., 1979). Estudios similares como los de (Sun *et al.*, 2009) demuestran que la adsorción de fenantreno incrementa en agua salina debido a la disminución de la solubilidad a 0,97 desde 1,2 mg/L en agua dulce. Conociendo que la muestra de suelo empleada para el análisis corresponde a un ecosistema de manglar se puede inferir entonces que allí podría ocurrir una remediación “in situ” y con mayor eficiencia debido a que la salinidad favorece el proceso de adsorción, sin embargo no se puede especificar en este estudio que tan eficiente puede ser la sorción en presencia de sales ya que el análisis fue llevado a cabo con agua destilada.

Por todo lo antes mencionado es importante recalcar la importancia que puede llegar a tener la implementación de materiales naturales con contenido de carbono orgánico, para la remediación de sistemas contaminados, ya que hoy en día se vive bajo un efecto antropogénico que incrementa la degradación de la naturaleza. Este estudio permitió caracterizar o definir que un suelo con alto contenido de materia orgánica y que no se encuentre en zonas protegidas o que repercutan algún daño a la naturaleza, es potencial para ser empleado como sorbentes eficientes.

Así mismo estos resultados permiten inferir que existe la posibilidad de una autorremediación de los ecosistemas de manglar del estado Falcón, en Venezuela, ya que los parámetros de salinidad y el contenido de materia orgánica abundante le confieren la cualidad de ser un sorbente casi 100% eficaz para la remoción de contaminantes del grupo de los HAP, pudiendo extrapolar dicha información a todos los ecosistemas naturales de las mismas características que sean afectados directamente por diversas fuentes antropogénicas contaminantes.

En base a todo lo antes explicado y la repercusión ambiental que trae consigo el análisis planteado para la adsorción del fenantreno, a continuación se plantean las ideas que permiten darle cierre a la presente investigación.

6. CONCLUSIONES

- Es difícil asociar el proceso de adsorción a un solo modelo en específico ya que el comportamiento para ambos modelos es no lineal, sin embargo se asume una mejor tendencia de adsorción en múltiples capas debido a la heterogeneidad del sustrato, por tal razón el modelo de Freundlich se ajusta mejor.
- A través de la isoterma lineal de Freundlich se obtuvieron los parámetros de sorción K_d y K_{oc} siendo estos $2271 \pm 105,8$ y $8198,5$ L/Kg respectivamente, indicando que el sustrato empleado es un potencial sorbente, incluso mejor que a celulosa y que algunos residuos de plantas.
- Con un $N=0,7623$ se concluye que la complejidad fisicoquímica del suelo es crucial para evaluar el fenómeno de sorción dominante en el sistema suelo-fenantreno acuoso.
- El suelo con un contenido de carbono orgánico de 27,7% fue capaz de remover en un 99,9% el fenantreno de la solución acuosa.
- La complejidad del suelo viene dada por la abundancia y madurez de la materia orgánica presente.
- Con un 7,18% de eficiencia en la desorción se justifica que el sustrato también es capaz de desorber, pero con un fenómeno de histéresis dominante, ya que es mucho menor el tiempo de desorción con respecto a la sorción.
- El suelo analizado presenta las características ideales para una sorción eficaz de contaminantes orgánicos como el fenantreno, de hecho por estar ubicado en un ecosistema natural se considera como un remediador natural “in situ”.

7. RECOMENDACIONES

- Tomar en cuenta los parámetros que afectan la sorción de los compuestos orgánicos tipo HAP, como son la solubilidad y por ende el carácter hidrófobo ya que conociendo cómo se comporta en los diferentes medios permitirá justificar adecuadamente su comportamiento en el sistema con el que interactúe.
- Conocer los constituyentes principales del sustrato con el que se vaya a trabajar, de manera tal de poder entender claramente las interacciones físicas y químicas presentes.

8. Referencias Bibliográficas.

Abelmann, K., Kleineidam, S., Knicker, H., Grathwohl, P., Kogel-Knabner, I (2005). Sorption of HOC in soils with carbonaceous contamination: influence of organic-matter composition. J. Plant Nutr. Soil Sci. 168, 293e306.

Agudo, A. (2009) Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: acercamiento a su problemática como riesgo laboral. Instituto Catalán de Oncología. España. 22-31pp

American Society for Testing and Materials (ASTMD-388-92). Standard Classification of Coals by Rank.

Amstaetter, K., Eek, E., Cornelissen, G. (2012). Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass- based quality. Chemosphere 87 573–578

Barreto, M.B. (2004) Cambios espacio temporales de la salinidad y estructura del manglar en el Golfete de Cuare, Venezuela. Acta biológica de Venezuela 24 (1),63-79

Bamidele I., Olu-Owolabi, Paul N., Diagboya, Kayode., O. Adebowale. (2015). Sorption and desorption of fluorene on five tropical soils from different climes. Geoderma 239–240 , 179–185

Baoliang, Chen., Miaoxin, Yuana., Hao, Liua,b. (2011). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. Journal of Hazardous Materials 188, 436–442

Bouska, V. (1981) Geochemistry of coal. Elsevier Scientific Publisching Company New York, P. 260

Brunauer, S., Enmett, P.H., Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Advance in Protein Chemisstry* ., 60, 309.

Cabal, B. (2009) Depuración de efluentes contaminados por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos mediante carbones activados: evaluación del proceso de adsorción. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Caccamo, J. (2007) Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de la fracción de hidrocarburos saturados. T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Cao, J., Guo, H., Zhu, H.M., Jiang, L., Yang, H., (2008). Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere* 70, 2127e2134.

Casanova, E., 2005. *Introducción a la ciencia del suelo* segunda Edición. Caracas. Universidad Central de Venezuela. 482pp

Chiou, C.T., Kile, D.E., (1998). Deviation from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Enviroment Science and Technology* 32, 338–343

Díaz, R. (2008) Estudio de la composición química y mineralógica de suelos de manglares del Parque Nacional Morrocoy. T.E.G escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Drever, J. (1997) *The Geochemistry of natural waters*. Surface and groundwater environments. Editorial Prentice Hall, 436 p.

Ferreira. T.O., Vidal-Torrado, P., Otero, X.L., Macias, F.(2007) Are mangrove forest substrates sediments or soil? A case study in southeastern Brazil. *Catena* 70, 79-91

Foo K.Y, Hameed B.H. (2009) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, 2–10

Garbarini, D. R.; Lion, L. W.(1986). Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene *Enviroment Science Technology*. 20, 1263-1269.

Gavin, James., David A. Sabatini., Cary T. Chiou., David Rutherford., Andrew C. Scott., Hrisi K. Karapanagioti (2005). Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research* 39 (2005) 549–558

Giles, C., Mc Ewan, T., Nakhua, S., Smith, D.J. (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Chem Soc.*, 3973

Glasstone, S. (1972) *Tratado de química física*. Editorial Aguilar, 7ma. Edición. Madrid, 1180 p

Gregory, S.T., Shea, D., Guthrie-Nichols, E., (2005). Impact of vegetation on sedimentary organic matter composition and polycyclic aromatic hydrocarbon attenuation. *Environment Science Technology*. 39, 5285e5292.

Guerra, J. (2013) Estudio de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy, Venezuela. T.E.G escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T. K. (2008). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environ Managt*, 1 – 7.

Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 141, 819e825.

IUPAC. “*Compendium of chemical terminology: the gold book*”, segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

Kabata- Pendias, A., Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. *CRC Press Inc*, 315 pp

Killops, S., Killops, V. (2005) *Intoduction to organic Geochemistry*. Secon Edition. Blackwell Publishing,362 p.

Karapanagioti, H.K., Sabatini, D.A., (2000). Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: different aquifer depths. *Environmente Science Technology* 34,2453–2460.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241e248.

Langmuir, D. (1997)*Aqueous Enviromental Geochemistry*. Editorial Prentice Hall.

Lemi, J., Toma sevi Canovic, M., Adamovi, M, Kova cevi., D Mili cevi, S., (2007). Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 317e323

Lumei Yang., Menggui Jin., Changshui Tonga., Shiyong Xie (2013). Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *Journal of Hazardous Materials* 244– 245, 77– 85

M.À. Olivella, P. Jové., A. Bianchi, C. Bazzicalupi L, Cano (2013). An integrated approach to understanding the sorption mechanism of phenanthrene by cork. *Chemosphere* 90, 1939–1944.

Marchand, C., Baltzer, F., Lallier-Vergés, E., Albéric, P. (2004) Pore-water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stage. *Marine geology* 208,361-381.

Malcom C., McConchie, D., Lewis, D.C., Saenger, P. (1998) Redox estratification and heavy metal partitioning in *Avicennia* dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology* 149, 147-171.

Martínez, N.; Grau, A.; Boix, A. & Maupeey, P. (1998) *Termodinámica y cinética de sistemas de alimento entorno*. Universidad Politécnica de Valencia. 375p.

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

Mastandrea, C., Chiziola, C., Ludueña, B., Snchez, H., Alvarez, H., Gutierrez, A. (2005) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Riesgo para la Salud y marcadores Biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, Vol 39. 27-36 p

Mckee, K.L.(1993) Soil physicochemical patterns and Mangrove species distribution-reciprocal effects?. *Journal of Ecology* 81,477-487

Méndez, J. (2006) Petrología: rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. *PDVSA-INTEVEP*, 353 p

Muller, S., Totsche, K.U., Kogel-Knabner, I., 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 918e931.

Oleszczuk, P., Hale, S.E., Lehmann, J., Cornelissen, G., (2012). Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresour. Technology.* 111, 84e91.

Olguín, E., Hernandez, M., Sanchez, G. (2007) Contaminación de manglares por Hidrocarburos y estrategias de Biorremediación, Fitorremediación y Restauración, Unidad de Biotecnología Ambiental. Instituto de Ecología, *Rev. Int. Contaminación Ambiente*.

Orozco, C., Perez, A., Nieves, G., Rodriguez, F., Alfayate, J. (2004) *Contaminación Ambiental una vision desde la química*, Ediciones Paraninfo. 63-64 p.

Otero, X.L., Ferreira, T.O., Vidal-Torrado, P., Macias, F.(2006) Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos islan, Cananeia-Brazil). *Applied Geochemistry* 21,2171-2186.

Ovin, M. (2003) *Depuración de efluentes Industriales con Carbon active. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente*. T.E.G, Universidad de Oviedo, España.

Peña, E., Morales, J., Labastida, C., Capella, S. (2003) Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos por Cromatografía de Gases: Aplicación a Organismos Marinos. *Rev. Int. Contaminación Ambiente*.19 (1) 13-23

Pino, V. (2002) Extracción y pre-concentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de La Laguna. España.81-82pp

Rivera, F. (2011). *Estudio del Fenómeno de sorción de fenol por la turba de de la laguna Paso Real localizada en el estado Mérida*. T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Reategui, K. (2008) *Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbón en distintos estados de madurez*. Tesis Doctoral Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Rojas, L., Fuentes, M., Dak, S., Escalona, A., Ramirez, A. (2012) Presencia y fuentes de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. Universidad de Oriente, núcleo Sucre, Cumana.

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*.T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Salloum, M. J.; Chefetz, B.; Hatcher, P. G.(2002). Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environment Science Technology*., 36, 1953-1958.

Seunghun Kang and Boashan Xing. (2005). Phenanthrene Sorption to Sequentially Extracted Soil Humic Acids and Humins. *Environment Science Technology*. 39, 134-140

Shaw, D. (1970) *Introducción a la química de superficies y coloides*. Editorial Alambra.121-134

Shanti Lamichhane , K.C. Bal Krishna, Ranjan Sarukkalige (2016) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere* 148 336-353

Soil Survey Staff, (2003) *Keys to soil Taxonomy*, 9.ed. United States Department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service. U.S. Gov. Print. Office Washington, D.C. 332pp.

Douglas A. Skoog., Donald M. West., F. James Holler., Stanley R. Crouch.(2005) *Principios de Química Analítica*. Editorial Thomson, 8^{va} edición.

Sybil Kleidam., Hermann-Gener., Bertrand Ligouis., and Peter Cratwohl (1999). Organic Matter Facies and Equilibrium Sorption of Phenanthrene. *Environment Science Technology*. 33, 1637-1644

Tibor, R. (1979) *Físico-química de superficies*. Departamento de asuntos científicos de la Secretaría General de la Organización de Estados Americanos.

Vera, L., Cazares, E., Covar, R, Camacho, E. (2001) Metodología en línea para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares en aguas a nivel de ultratrazas. Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. *Rev. Int. Contaminación Ambiente*. 18 (1) 516.

Vives, I., Grimalt, J. y Guitart, R. (2001) Los hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Apuntes de ciencia y tecnología*, 3: 45-51pp.

Weber W.J, Huang Weilin, Hong Yu. (1997). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soil and sediments 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 31 149-165.

Walter J. Weber Jr, Weilin Huang, Hong Yu, (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 31 , 149–165

Xiao, X., Liu, D., Yan, Y., Wu, Z., Wu, Z. (2015) Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene,

phenantrene, and pyrene adsorption. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000 (2015) 1–8

Zemin Xi., Baoliang,Chen (2013) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. *Environment Science Technology*. 39, 134-140

Zeledon, Z., Lao, C., de las Heras, M., Sole, M.(2006)Removal of PAHs from water using immature coal (leonardite).*Chemosphere* 67 505–512

9. APENDICES.

Apendice 1

Tabla 15 Valores obtenidos del equipo de HPLC para las soluciones de fenantreno

Concentración mg/L	Tiempo (min)	Área	Altura
Patrón 0,1	6,22	250	15
Patrón 0,26	6,22	321,7	27,1
Patrón 0,7	6,23	537,8	45,2
Patrón 1,2	6,22	1014,5	85,4
Sol acuosa 0,26	6,156	49,7	4,2
Sol acuosa 0,26	6,153	64,4	5,5
Sol acuosa 0,7	6,13	135,6	14,4
Sol acuosa 1,2	6,135	317,9	26,3
Sol acuosa 1,2	6,143	290,4	29,1
Sol de desorción 1,2	6,129	46,4	3,9
Sol de desorción 1,2	6,142	57,5	4,8
Sol de desorción 1,2	6,11	50,7	4,2

Apéndice 2

Fórmulas empleadas para cálculo del error de la pendiente

- $$S_{xx} = \sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{N} \quad S_{yy} = \sum Y_i^2 - \frac{(\sum Y_i)^2}{N} \quad S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

Donde x_i y y_i = coordenadas, N = número de datos usados

- La Desviación standard de la regresión o el error estándar del cálculo de los resultados residuales

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

- La desviación standard de la pendiente S_m

$$S_m = S_r / \sqrt{S_{xx}}$$

- La desviación standard de los resultados analíticos

$$S_c = \frac{S_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{Y}_c - \bar{Y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$

- Sumas y Restas $y = a + b - c \quad S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$

- Multiplicaciones y divisiones $y = a \times b / c \quad \frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$

a , b y c son variables experimentales cuyas desviaciones estándar son S_a , S_b y S_c , respectivamente.

Tabla 16 Valores representativos para curva de calibración e Isotermas de sorción.

Sol +/- Error	Área +/- Error	Ceq +/- Error	mg Eq +/- Error	mg ini +/- Error	mg ads +/- Error	g suelo +/- Error	g/Kg adsorbidos +/- Error
0,260 +/- 0,001	49,50+/-0,01	0,052 +/-0,09	$1,352 \times 10^{-3}$ +/- 5,6	0,0208 +/-0,005	0,017 +/- 5,60	0,0732 +/- 0,0001	227+/- 288
0,260 +/- 0,001	64,40+/-0,01	0,07 +/- 0,09	$2,824 \times 10^{-3}$ +/- 2,7	0,0208 +/- 0,005	0,015 +/-2,70	0,0721 +/- 0,0001	211+/- 151
0,700 +/- 0,003	135,60+/-0,12	0,15 +/- 0,12	$9,88 \times 10^{-3}$ +/- 0,97	0,056 +/-0,004	0,044 +/-0,97	0,0729 +/- 0,0001	598 +/- 21
1,2 +/- 0,01	326,60+/-0,09	0,38 +/- 0,09	0,0290+/- 0,24	0,096 +/- 0,009	0,065 +/- 0,24	0,0752 +/- 0,0001	866 +/- 4
1,2 +/- 0,01	317,90+/-0,09	0,37 +/- 0,09	0,0281+/- 0,25	0,096 +/- 0,009	0,066 +/-0,25	0,0719 +/- 0,0001	918 +/- 4
1,2 +/- 0,01	290,40+/-0,09	0,34+/- 0,09	0,0254 +/- 0,27	0,096 +/- 0,009	0,067 +/- 0,27	0,0733 +/- 0,0001	936+/- 4

Cada variable significa: Ceq= concentración en el equilibrio (mg/L); mg Eq= miligramos en equilibrio; mg ini= miligramos iniciales;mg ads= miligramos adsorbidos; g suelo= gramos de suelo; g/kg adsorbidos= gramos /kilogramos adsorbidos

Tabla 17 de Valores para cálculo de errores de la pendiente por mínimos cuadrados

	X	Y	X ²	Y ²	XY
	0,1	27,3	0,01	745,29	2,73
	0,26	321,7	0,0676	103490,89	83,642
	0,7	537,8	0,49	289228,84	376,46
	1,2	1014,5	1,44	1029210,25	1217,4
Σ	2,26	1901,3	2,0076	1422675,22	1680,232
x	0,56	475,325	0,5019	355668,80	420,058

Tabla 18 Propagación del error para la pendiente de la recta con mínimos cuadrados.

Concentración (mg/L)	Q (mg/kg)	Ce	S _{xx} total	S _{yy} total	S _{xy} total	Sr total	Sm total	Sb total	Sc
0,1	-	-	0,7307	518939,8	605,997	90,455	105,8	74,967	1,98
0,1	-	-							0,122
0,26	227,5485481	0,05179308							0,0952
0,26	211,3521539	0,06951887							0,0949
0,7	597,6686835	0,15537441							0,121
1,2	866,2881538	0,38568914							0,088
1,2	917,7208789	0,37519836							0,087
1,2	936,3843239	0,34203786							0,086

Cada variable representa lo siguiente: S_{xx}, S_{yy} y S_{xy} representan la suma de todos los cuadrados residuales de todos los puntos; Sm= la desviación estándar de la pendiente; Sr= desviación estándar de la regresión; Sb=desviación estándar de la prdenada en el origen; Sc= desviación estándar de los resultados analíticos.
(Tomado del Skoog.,2005)

Apendice 3

Modelo de cálculos para los mg de fenantreno

Teniendo en cuenta la ecuación de la pendiente de la recta, de la isoterma de Freundlich de carácter lineal se toman los siguientes datos:

mg/L Adsorbida $\rightarrow \frac{y-6,7489}{829,34}$ de esta fórmula se sustituyen los valores obtenidos de la tabla con las áreas reportadas por el equipo de HPCL

$$X = \frac{49,7-6,7489}{829,34} = 0,05178 \quad \text{Los } \mathbf{mg \text{ iniciales}}$$
 corresponden a $\rightarrow \text{ppm} \times \text{vol.}$

$$0,26 \text{ mg/L} \times 0,08 \text{ L} = \mathbf{0,0208 \text{ mg/L}}$$

Mientras que los **mg en equilibrio** corresponden a $\rightarrow C_{eq} \times \text{vol}$ y sustituyendo con los valores obtenidos de la tabla xx con el vol usado (0,08L), tenemos: $0,05178 \times 0,08 = \mathbf{0,004143mg}$

Por su parte los **mg adsor**, están representados por la diferencia de $\rightarrow \text{mg ini} - \text{mg eq}$, quedando $0,0208 - 0,004143 = \mathbf{0,0166mg}$

Los **g/Kg ads** se obtienen a partir de $\text{mg ads} / \text{g turba} \times 1000$: $0,0166 / 0,732 = \mathbf{226,77g/kg}$

Apendice 4

Tabla 19 Datos de Isoterma Logarítmica de Freundlich

Concentraciones (mg/L)	Eje X ($\ln C_{eq}$)	Eje Y ($\ln x/m$)
0,26	-2,96049876	5,42736361
0,26	-2,66615703	5,35352572
0,7	-1,86191751	6,39303656
1,2	-0,95272358	6,76421759
1,2	-0,98030043	6,82189329
1,2	-1,07283384	6,84202599

Tabla 20 Datos de Isoterma Logarítmica de Langmuir

Concentraciones (mg/L)	$1/x/m$	$1/C_{eq}$
0,26	0,00439467	19,3075992
0,26	0,00473144	14,3845834
0,7	0,00167317	6,43606618
1,2	0,00115435	2,59276165
1,2	0,00108966	2,66525685
1,2	0,00106794	2,92365293

Apendice 5

Tabla 21 valores de desorción.

Solución mg/L	mg desorbidos +/- Desv estandar
1,2	0.0043+/- 0,0005

