



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Biológicas



TESIS

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo



Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

Deysi del Carmen Marín García

Director de Tesis: Dr. Randy H. Adams Schroeder

Villahermosa, Tabasco, Noviembre 2012

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIVISION ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

SEPTIEMBRE 28 DE 2012

C. DEYSI DEL CARMEN MARIN GARCIA
PAS. DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales titulado: **"EVALUACIÓN DEL IMPACTO A LA FERTILIDAD DEL SUELO VERTISOL POR LOS HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO"**, asesorado por el Dr. Randy Howard Adams Schroder, sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por la Dra. Erika Escalante Espinosa, M. en C. Carlos Alberto Torres Balcazar, Dr. Randy Howard Adams Schroder, Dr. José Roberto Hernández Barajas y Dr. Jorge Alberto Goñi Arévalo.

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

M. EN C. ROSA MARTHA PADRON LOPEZ
DIRECTORA

U. J. A. T.
DIVISION ACADÉMICAS
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



C.c.p.- Expediente del Alumno.

C.c.p.- Archivo



CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Maestría denominado: **“EVALUACIÓN DEL IMPACTO A LA FERTILIDAD DEL SUELO VERTISOL POR LOS HIDROCARBUROS DEL PETROLEO”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco el día Veintiocho de Septiembre del año 2012.

AUTORIZO



DEYSI DEL CARMEN MARÍN GARCIA

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo.

INFORME DE ORIGINALIDAD

14%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	universidadpersonal.net Internet	205 palabras — 1%
2	documents.mx Internet	169 palabras — 1%
3	www.researchgate.net Internet	142 palabras — 1%
4	idoc.pub Internet	119 palabras — 1%
5	www.buenastareas.com Internet	91 palabras — 1%
6	(2-19-15) http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI10492.pdf Internet	87 palabras — 1%
7	repositorio.uaaan.mx Internet	83 palabras — 1%
8	docplayer.es Internet	82 palabras — 1%
9	www.fao.org Internet	78 palabras — 1%

10	1library.co Internet	75 palabras — < 1%
11	tesis.ipn.mx Internet	65 palabras — < 1%
12	www.rte.espol.edu.ec Internet	63 palabras — < 1%
13	www.coursehero.com Internet	57 palabras — < 1%
14	archivos.ujat.mx Internet	49 palabras — < 1%
15	colposdigital.colpos.mx:8080 Internet	49 palabras — < 1%
16	repository.uaeh.edu.mx Internet	45 palabras — < 1%
17	ri.ujat.mx Internet	44 palabras — < 1%
18	doczz.es Internet	43 palabras — < 1%
19	internet.contenidos.inegi.org.mx Internet	43 palabras — < 1%
20	www.accefyn.org.co Internet	42 palabras — < 1%
21	bdigital.unal.edu.co Internet	40 palabras — < 1%

nancyrodriguez108.blogspot.com

22	Internet	37 palabras — < 1%
23	www.slideshare.net Internet	37 palabras — < 1%
24	helvia.uco.es Internet	36 palabras — < 1%
25	pt.scribd.com Internet	36 palabras — < 1%
26	037ef2e.netsolhost.com Internet	35 palabras — < 1%
27	kipdf.com Internet	35 palabras — < 1%
28	ciencia.lasalle.edu.co Internet	31 palabras — < 1%
29	studyres.es Internet	30 palabras — < 1%
30	link.springer.com Internet	29 palabras — < 1%
31	www.clubensayos.com Internet	28 palabras — < 1%
32	html.rincondelvago.com Internet	27 palabras — < 1%
33	uaeh.redalyc.org Internet	25 palabras — < 1%
34	gallegosleslie.blogspot.com	

Internet

23 palabras — < 1%

35 s3.amazonaws.com
Internet

21 palabras — < 1%

36 es.slideshare.net
Internet

20 palabras — < 1%

37 www.usofrenteobrero.org
Internet

19 palabras — < 1%

38 ve.scielo.org
Internet

18 palabras — < 1%

39 repositorio.unas.edu.pe
Internet

17 palabras — < 1%

40 revistas.ujat.mx
Internet

17 palabras — < 1%

41 rinacional.tecnm.mx
Internet

17 palabras — < 1%

42 fdocuments.ec
Internet

16 palabras — < 1%

43 www.universidadpersonal.net
Internet

16 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 16 PALABRAS

Dedicatoria

A Dios por darme la vida y su amor inmenso. Gracias por guiar mis pasos y haberme brindado una hermosa familia.

A mi familia, ustedes son mi pilar y ejemplo de seres humanos. Gracias por brindarme su apoyo incondicional y sobre todo por su amor. Los amo

Agradecimientos

Al Dr. Randy por brindarme la oportunidad de realizar esta investigación y formar parte de su equipo de trabajo. Gracias por todo su apoyo brindado para la realización de este trabajo y sobre todo por su calidez humana.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de posgrado.

A mi comité sinodal conformado por la Dra. Erika Escalante Espinoza, Mtro. Carlos Alberto Torres Balcázar, Dr. José Roberto Hernández Barajas y Dr. Jorge Alberto Goñi Arévalo, por sus revisiones, correcciones y comentarios que dieron mayor calidad a este trabajo. Muchas gracias por todo su apoyo brindado.

A la Mtra. Verónica por todo su apoyo. Gracias por sus sugerencias y comentarios para la realización de este trabajo pero sobre todo por su amistad invaluable.

A todas las generaciones de amigos del laboratorio: a Pakito, a Gero, a Vale, a Alex, Martha Patricia, la conta Norma, a Migue, a Bori, a Ana lo, a Antonieta, a Silvia, a Betsi, a Ana Laura, a Mariloli, al Químico (MIPA. Carlos Mario), al chico arenosol (Carlos Roberto), a Julián, a Juan Pablo, a cereza (Arturo Cerecedo) por su apoyo brindado en la realización de este trabajo pero sobre todo por su amistad. Gracias por los momentos vividos y las sonrisas compartidas, los quiero.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

CONTENIDO

Resumen	VI
Abstract	VIII
1. Introducción	1
2. Justificación	3
3. Marco teórico	4
3.1 Concepto de suelo	4
3.2 Origen del suelo	5
3.3 Formación del suelo	6
3.4 Fertilidad del suelo	8
3.4.1 Propiedades fisicoquímicas relacionadas con la fertilidad del suelo	9
3.4.1.1 Potencial de hidrógeno	9
3.4.1.2 Conductividad eléctrica	9
3.4.1.3 Materia Orgánica	9
3.4.1.4 Capacidad de campo	9
3.4.1.5 Textura	10
3.4.1.6 Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables	10
3.4.1.7 Densidad Aparente (DA)	10
3.4.1.8 Densidad Real (DR)	11
3.4.1.9 Porosidad: Espacio vacío	11
3.4.1.10 Repelencia al agua	11
3.5 Suelos del estado de Tabasco	11
3.6 Petróleo	13
3.6.1 Componentes del Petróleo	15
3.6.2 Clasificación de los hidrocarburos del petróleo	15
3.7 Contaminación del suelo por hidrocarburos del petróleo	17
4. Antecedentes	19
5. Objetivos	24
5.1 Objetivo general	24
5.2 Objetivos particulares	24
6. Hipótesis	24
7. Metodología	25

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.1 Ubicación geográfica del sitio de muestreo	25
7.2 Toma de muestra de suelo	25
7.3 Caracterización preliminar del suelo	26
7.3.1 Potencial de Hidrógeno (pH)	26
7.3.2 Conductividad eléctrica (CE)	26
7.3.3 Materia orgánica (M.O)	26
7.3.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y cationes intercambiables (CI)	26
7.3.5 Nitrógeno-fósforo (N-P)	27
7.3.6 Densidad Aparente (DA)	27
7.3.7 Densidad Real (DR)	27
7.3.8 Porosidad	27
7.3.9 Textura	28
7.3.10 Repelencia al agua	28
7.3.11 Capacidad decampo (CC)	29
7.3.12 Humedad Crítica	30
7.3.13 Toxicidad aguda (Microtox)	32
7.4 Selección de Petróleos crudos	32
7.4.1 Caracterización del petróleo	33
7.4.2 Densidad Relativa (°API)	33
7.4.3 Fraccionamiento de los hidrocarburos	33
7.5 Contaminación del suelo	34
7.6 Diseño experimental	35
7.7 Determinaciones de fertilidad sobre suelo contaminado	36
7.8 Cuantificación de hidrocarburos en el suelo contaminado	36
7.8.1 Análisis de hidrocarburos totales del petróleo: Método EPA 418.1	36
7.8.2 Análisis de hidrocarburos totales del petróleo: Método 1664-A	36
7.9 Evaluación de datos	37
8. Resultados y discusión	38
8.1 Caracterización inicial del suelo	38
8.2 Caracterización de los hidrocarburos	39
8.2.1 Determinación de densidad relativa (°API)	39
8.2.2 Fraccionamiento de los hidrocarburos del petróleo	39

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.3 Parámetros relacionados a la fertilidad en suelo contaminado	41
8.3.1 Densidad Aparente	41
8.3.2 Densidad Real	42
8.3.3 Porcentaje de Porosidad	43
8.3.4 Textura	45
8.3.5 Persistencia de la repelencia	47
8.3.6 Severidad de la repelencia	51
8.3.7 Capacidad de Campo	53
8.3.8 Humedad crítica	55
8.3.9 Toxicidad	56
8.3.10 Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) en el suelo contaminado	59
8.3.10.1 Método EPA 418.1 Infrarrojo	59
8.3.10.2 Método EPA 1664-A Soxhlet	60
8.3.10.3 Comparación de la eficiencia de extracción entre los métodos EPA 418.1 Infrarrojo y EPA 1664-A Soxhlet	61
9. Conclusiones	63
10. Literatura Citada	65
11. Anexos	72

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de la severidad de la repelencia al agua evaluada por el método del MED	29
Tabla 2. Clasificación del WDPT	29
Tabla 3. Escala de toxicidad propuesta por Cornelio (2001)	32
Tabla 4. Técnica de fraccionamiento de hidrocarburos	34
Tabla 5. Caracterización del suelo	38
Tabla 6. Grados API y densidad relativa (gravedad específica) de los hidrocarburos	39
Tabla 7. Comparación de la eficiencia de extracción entre los métodos EPA 418.1 y EPA 1664-A	61

Índice de Figuras

Figura 1. Formación del suelo	6
Figura 2. Horizonación del suelo	8
Figura 3. Ubicación del sitio de muestreo	25
Figura 4. Recolección y procesamiento de muestra	25
Figura 5. Comportamiento del suelo de acuerdo al contenido de humedad	31
Figura 6. Proceso de expansión y contracción de las arcillas	31
Figura 7. Representación de columna de fraccionamiento	34
Figura 8. a) hidrocarburo extrapesado, b) Homogeneización del suelo contaminado con hidrocarburo, c) unidades experimentales	35
Figura 9. Diseño experimental	35
Figura 10. Fraccionamiento de los hidrocarburos del petróleo	39
Figura 11. Correlación entre porcentajes alifáticos y porcentajes asfaltenos más polares	40
Figura 12. Valores promedio de densidad aparente	41
Figura 13. Valores promedios de densidad real	43
Figura 14. Valores promedios de porosidad	44
Figura 15. Resultado de los porcentajes de arena	45
Figura 16. Resultado de los porcentajes de arcillas	46
Figura 17. Resultado de los porcentajes de limo	47
Figura 18. Valores promedio de persistencia de la repelencia (WDPT)	48
Figura 19. Relación entre los valores de WDPT y la concentración de hidrocarburo	49
Figura 20. Correlación exponencial entre los valores de WDPT y el índice de intemperización (WI)	51
Figura 21. Valores promedio de severidad de repelencia	52
Figura 22. Valores promedios de capacidad de campo	54
Figura 23. Correlación logarítmica entre los porcentajes de humedad y la concentración de hidrocarburo.	55
Figura 24. Resultados de toxicidad aguda	57
Figura 25. Resultados de la determinación de HTPS por el método EPA 418.1	59
Figura 26. Resultados de la determinación de HTPS por el método EPA 1664-A	60
Figura 27. Comparación de la eficiencia en extracción de los métodos.	62

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

I. Resumen

Se evaluó el efecto de cuatro tipos de petróleos crudos de acuerdo a su densidad relativa °API (Ligero, Mediano, Pesado y Extrapesado) a cuatro diferentes concentraciones (1, 2, 4 y 8% de petróleo crudo) en parámetros relacionados con la fertilidad del suelo, la disponibilidad del agua en el suelo y con la toxicidad de los hidrocarburos del petróleo. Se empleó un suelo Vertisol de la ranchería Buena Vista del municipio de Cárdenas Tabasco, en la cuenca baja del río Blasillo. El suelo fue caracterizado y los valores se emplearon como testigo. El suelo contaminado con 8% de petróleo crudo ligero disminuyó la densidad aparente (DA) por debajo del suelo testigo (de 1.1 a 1.01 g/cm³); con los petróleos mediano y pesado se observó una disminución con el aumento de la concentración llegando a valores de 1.01 y 0.96 g/cm³ respectivamente, a la concentración del 4% de petróleo. Con los valores de densidad real (DR) solo el petróleo crudo ligero mostró una tendencia marcada de disminución conforme aumentó la concentración llegando a valores de 2.13 g/cm³ a la concentración de 8%. Las oscilaciones en los valores de densidad real y densidad aparente reflejaron un aumento en la porosidad del suelo.

La textura del suelo mostró una tendencia marcada de disminución de arcillas y aumento de arenas conforme incrementa la concentración del petróleo incrementando de 0.7% de arenas en un suelo no contaminado hasta valores del 10.8% en las muestras más contaminadas. También se observó un incremento en esta tendencia conforme aumentaba la densidad del petróleo; a la concentración del 1% de petróleo ligero el porcentaje de arenas era de 1.36% e incremento hasta 2.7% con el petróleo pesado. Los porcentajes de limo no mostraron una tendencia definida como lo fue el caso de las arenas y arcillas. Los resultados de persistencia de la repelencia al agua mostraron mayor tiempo de penetración con el aumento de la densidad y la concentración del petróleo; obteniendo valores de WDPT de 2.1 a 8.7 s con el petróleo ligero, de 11.1 a 44.9 s para el petróleo mediano, y 39.4 a 134.5 s para el petróleo pesado. Solo los suelos contaminados con petróleo pesado a concentraciones mayores del 2% resultaron con niveles de

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

persistencia fuertemente repelente al agua ($WDPT > 60$ s), por lo que se determinó su humedad crítica. La concentración de 8% del petróleo pesado presentó un contenido de humedad crítica mayor ($> 17.2\%$) que la observada en campo durante la temporada seca (14.8%), por lo que se puede suponer que estos suelos presentarían hidrofobicidad en campo. La hidrofobicidad del petróleo pesado le confirió al suelo una repelencia muy severa ($MED > 3.2$) este efecto se vio reflejado en el aumento de la capacidad de campo de 36.7% del suelo testigo hasta 41.9% con el 4% del petróleo pesado, esto debido a la falta de drenaje libre del agua en el suelo contaminado. Con respecto a la toxicidad aguda de los petróleos las muestras contaminadas no presentaron toxicidad esto puede ser atribuido a la elevada área superficial de las arcillas que le confiere una gran capacidad de absorción y adsorción, lo que induce a que el petróleo no se encuentre biodisponible en el medio ambiente y represente un posible riesgo ambiental.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

II. Abstract

The effect of four types of crude oils according to their relative density ° API (light, medium, heavy and extra heavy) to four different concentrations (1, 2, 4 and 8% crude oil) in parameters related to the soil fertility, water availability in soil and toxicity of petroleum hydrocarbons. Vertisol soil was used for the Buena Vista Rancheria of the municipality of Cardenas Tabasco, in the lower river basin Blasillo. The soil was characterized and the values were used as control. Soil contaminated with 8% of light crude oil decreased the bulk density control soil below (from 1.1 to 1.01 g/cm³), with medium and heavy crudes oils showed a decrease with increasing concentration reaching values of 1.01 and 0.96 g/cm³ respectively, at 4% concentration of oil. With particle density values only the light crude oil showed a marked trend to decrease as the concentration increased, reaching values of 2.13 g/cm³ at a concentration of 8%. The oscillations in the actual density values of apparent density and showed an increase in porosity of the soil.

Soil texture showed a decrease trend marked of clays and increase of sands increases the concentration of the oil, increasing from 0.7% of sand for a not contaminated soil until values of 10.8% in the most contaminated soil. Also observed an increase in this trend increasing the density of the oil, with concentration of 1% light oil the percentage of sands was 1.36% and increased to 2.7% with heavy oil. The silt's percentage didn't show definite trend like the case of sands and clays. The persistence results of water repellency showed major penetration time with increasing density and concentration of petroleum. With WDPT values obtained from 2.1 to 8.7 s with light oil, from 11.1 to 44.9 s for oil medium, and 39.4 to 134.5 s for heavy oil. Only soil contaminated with heavy oil at concentrations greater than 2% were found with levels of persistence strongly water repellent (WDPT > 60 s), which was determined by its critical moisture. The concentration of 8% heavy oil presented a critical moisture content increased (> 17.2%) than that observed in the field during the dry season (14.8%), so it can be assumed that these soils present in field hydrophobicity. The heavy oil

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

hydrophobicity conferred to very severe soil repellency ($MED > 3.2$) this effect was reflected in the increase of the field capacity of 36.7% of the control soil to 41.9% to 4% of heavy oil, this due lack of drainage of the free water in the contaminated soil. Regarding the acute toxicity of petroleum contaminated samples of toxicity that can be attributed to the high surface area of the clay which gives a high absorption capacity and adsorption, which induces that oil is not bioavailable the environment and represents a possible environmental risk.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

1. Introducción

En la demanda de la producción de bienes y servicios se generan residuos de distintas índoles, muchos de los cuales presentan contingencias ambientales. México enfrenta entre sus más grandes retos, el garantizar el derecho de toda persona a vivir en un medio ambiente adecuado para su desarrollo, salud y bienestar.

Uno de los problemas ambientales más importantes en el sureste de México son los derrames de petróleos crudos generando la contaminación de suelos y para los cuales la normatividad federal vigente se puede considerar incompleta en cuanto a la remediación de un sitio debido a que sólo establece como criterio a la concentración de hidrocarburos y no considera la preservación de la fertilidad del suelo.

Los suelos son clasificados de acuerdo a su composición y estructura. Esta última es dada por la proporción del tamaño de las partículas (arena, limo, arcilla y porcentaje de materia orgánica). La fertilidad del suelo puede ser evaluada de diferentes formas, una de ellas son las determinaciones analíticas consideradas en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Para las evaluaciones de fertilidad se pueden considerar las siguientes: potencial de Hidrógeno (pH), conductividad eléctrica (CE), contenido de materia orgánica (MO), cationes intercambiables (CI), capacidad de intercambio catiónico (CIC), capacidad de campo (CC), textura, densidad aparente (DA), densidad real (DR) y nitrógeno-fósforo-potasio (N-P-K). Otro análisis a considerar y que no está normado es la repelencia o hidrofobicidad por el método MED (King, 1981; modificado Adams *et al.*, 2008b).

Los hidrocarburos del petróleo son compuestos orgánicos divididos en cuatro grupos: los hidrocarburos alifáticos dentro de los cuales se encuentran los alcanos; los hidrocarburos aromáticos; los asfaltenos y los polares más resinas (Seese *et al.*, 1989). Una clasificación del petróleo crudo y en la cual nos

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

enfocaremos en este estudio es la gravedad API (American Petroleum Institute) que es una medida de densidad que describe cuan pesado o ligero es el petróleo crudo comparándolo con el agua. Para este estudio se trabajará con cuatro petróleos crudos ligero, mediano, pesado y extrapesado.

Los derrames de petróleo crudo afectan las propiedades fisicoquímicas del suelo, impactan a la fertilidad y con ello la producción primaria. Dentro de los problemas ambientales más importantes que ocasiona la contaminación de suelos por los hidrocarburos del petróleo se encuentra la toxicidad y la afectación a las características fisicoquímicas que reducen su rendimiento; el cambio físico de la estructura del suelo se debe a la aglomeración de las partículas finas, la compactación del suelo, la reducción de la porosidad y la retención de humedad (Adams *et al.*, 2008a).

Varios estudios han generado evidencias aisladas de que la remediación de suelos contaminados con petróleo crudo no ha sido efectiva en términos de restauración de la fertilidad del suelo. Los hidrocarburos del petróleo pueden interferir en el desarrollo de forrajes, cultivos y flora natural al afectar la fertilidad del suelo (Adams *et al.* 2008a).

El impacto de los hidrocarburos del petróleo a las propiedades del suelo no sólo depende de la concentración, si no también del tipo de suelo y el tipo de petróleo crudo derramado así como de las condiciones naturales del lugar. Debido a lo anterior el presente trabajo de investigación generará conocimientos sobre el grado de afectación a la fertilidad de un suelo Vertisol ocasionada por el tipo y concentración de los hidrocarburos del petróleo.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

2. Justificación

La falta de especificaciones ambientales para la restauración de suelos contaminados por derrames de petróleo crudo constituye uno de los principales factores de incertidumbre sobre la efectividad de los resultados de la remediación. Aunque muchas técnicas son efectivas en cuanto a la reducción del contaminante, no restauran las propiedades físicas y químicas del suelo a su estado inicial, impidiendo así el uso futuro del sitio (Volke y Velasco, 2002).

La Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 generaliza la concentración de hidrocarburos en suelo para todas las zonas de nuestro país. El petróleo es una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos y otros compuestos. De acuerdo a su solubilidad en solventes orgánicos se agrupan en alifáticos, aromáticos, asfaltenos y polares. La complejidad de la estructura química de cada una de las fracciones (alifáticos, aromáticos, asfaltenos y polares) determina la persistencia en el medio, lo que amerita se establezcan criterios de remediación que consideren el tipo y concentración de hidrocarburos en el suelo que permitan preservar la fertilidad de éste.

Con la presente investigación se busca generar información que permita afinar los criterios de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos basados en la concentración, tipo y las características fisicoquímicas de los hidrocarburos que deterioren la fertilidad del suelo.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

3. Marco Teórico

3.1 Concepto de suelo

El suelo es un medio o la formación natural resultante de la transformación de la roca madre subyacente bajo la influencia de diversos procesos físicos, químicos y biológicos que cuando contiene cantidades apropiadas de agua, aire y nutrientes, ofrece soporte mecánico y sustento a las plantas (Fadda y Zuccardi, 1985).

Componentes del suelo

Los suelos están constituidos por cuatro elementos fundamentales:

- **Fracción orgánica:** La fracción orgánica del suelo consiste en organismos vivos, plantas secas y residuos de origen animal. Almacena elementos esenciales, estimula la estructura adecuada del suelo, es una fuente con capacidad de intercambio de cationes y regula los cambios de pH, propicia también las relaciones convenientes entre el aire y el agua en los suelos y es un enorme depósito geoquímico del carbono (Bohn *et al.*, 1993).

- **Fracción inorgánica:** Los componentes inorgánicos comprenden desde coloides diminutos ($< 2\mu\text{m}$) hasta partículas grandes de grava ($> 2\text{mm}$) y rocas, incluyendo muchos minerales primarios y secundarios. Estos compuestos inorgánicos determinan las propiedades de la mayoría de los suelos y su total adaptabilidad como medio de crecimiento para las plantas (Bohn *et al.*, 1993).

- **Aire:** Los principales gases contenidos en el suelo son el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono. El oxígeno es importante para el metabolismo de las plantas y la respiración de los microorganismos. Los suelos liberan gases, entre los cuales están H_2O y CO_2 como resultado de la descomposición orgánica, N_2 y N_2O de la desnitrificación (Bohn *et al.*, 1993).

- **Agua:** Es el componente líquido con sustancias minerales en disolución. El agua es el medio por el cual los nutrientes son absorbidos por las raíces de las plantas.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

3.2 Origen del suelo

La mayor parte de la corteza de la tierra sólida consiste de rocas. Una roca es una masa cohesiva y sólida de un mineral puro o un agregado de dos o más minerales. Un mineral es un sólido inorgánico que existe en la naturaleza, con una estructura cristalina interior y una composición química definidas (Montgomery, 2003). Las rocas están constantemente formándose, depositándose y hundiéndose hacia abajo y después volviéndose a formar una y otra vez. Esto se conoce como el ciclo de las rocas (Manahan, 2007).

Las rocas formadas debajo de la corteza terrestre dejan de ser estables cuando salen a la superficie. Las estructuras cristalinas y las valencias de los iones de los minerales contenidos en las rocas son estables a las condiciones a las que éstas se formaron. Cuando las rocas quedan expuestas en la superficie terrestre, estos estados químicos con frecuencia se vuelven inestables. Las condiciones físicas de erosión, congelamiento y descongelamiento, calentamiento y enfriamiento disgregan lentamente las rocas. Pero el cambio más grande lo provocan las nuevas condiciones químicas: exposición al agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos orgánicos (Bohn *et al.*, 1993).

El oxígeno y el silicio constituyen el 49.5% y el 25.7% de la masa de la corteza de la tierra, respectivamente. Por consiguiente, la mayoría de los minerales son silicatos como el cuarzo, SiO_2 , o la ortoclasa, KAlSi_3O_8 . Los otros elementos de la corteza de la tierra, en orden descendente de abundancia, son el aluminio (7.4%), el hierro (4.7%), el calcio (3.6%), el sodio (2.8%), el potasio (2.6%), el magnesio (2.1%) y otros (1.6%).

Los minerales secundarios se forman por la alteración de la materia mineral original. Las arcillas son minerales de silicato, que contienen normalmente aluminio, y constituyen una de las clases más importantes de minerales secundarios (Manahan, 2007).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

3.3 Formación del suelo

Cuando las rocas se rompen en pedazos más y más pequeños, se convierten en arena. La arena está compuesta de los mismos minerales que las rocas de las cuales dicha arena proviene, originando una roca triturada y no un suelo. Este sólo se forma cuando plantas y animales se asientan en la roca triturada (Fig. 1). La capa de roca disgregada empieza a ser colonizada por los seres vivos. En primer lugar, líquenes y las plantas más primitivas (musgos), que aportan la primera materia orgánica y, poco a poco, se van incorporando microorganismos, plantas mayores y algunos invertebrados (lombrices, larvas, insectos, etc.) que mezclan los componentes del suelo y lo airean. Estos absorben productos de disolución de la roca y desprenden productos de cambio como gases, soluciones, humus. Las plantas participan en la transformación química de los minerales y en la pulverización de la roca. Los animales remueven las partículas y participan indirectamente en la transformación química. De la atmósfera y de la capa acuosa subterránea proceden líquidos disolventes en continua movilidad (Fadda y Zuccardi, 1985).

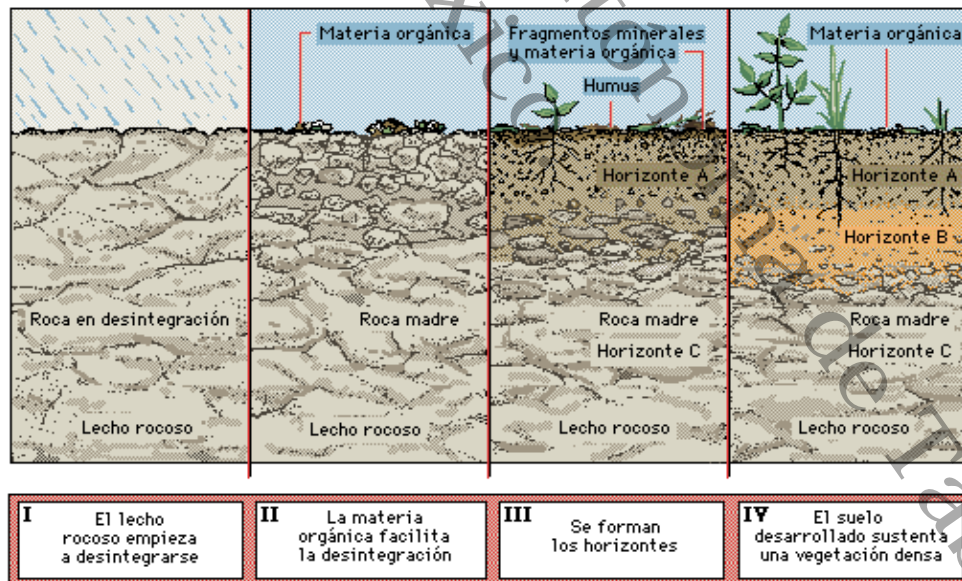


Figura 1. Formación del suelo (Fuente:<http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/suelos.html>)

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Los minerales secundarios formados, cargados negativamente, retienen por adsorción las fracciones más pequeñas de Ca, Mg, Na y K. Estas fracciones son significativas porque están sujetas a pérdidas por lixiviación adicional, contribuyen además a controlar el pH del suelo y proporcionan a las plantas y microorganismos los elementos esenciales (Bohn *et al.*, 1993).

Los suelos son unidades multifuncionales que resultan de la acción combinada de diferentes factores ecológicos de formación o factores formadores que varían de un lugar a otro y a lo largo del tiempo. Los factores identificados son los siguientes:

Roca: roca madre, material originario o material parental a partir del cual se forma el suelo.

Clima: aporta agua y energía al material originario, con lo que contribuye a su alteración.

Organismos vivos: actúan sobre el material originario contribuyendo a su disgregación y mezcla.

Geomorfología: posición que ocupa el suelo en el paisaje (sitio) y sus características.

Tiempo: la acción de los distintos factores se prolonga a lo largo de cientos o miles de años.

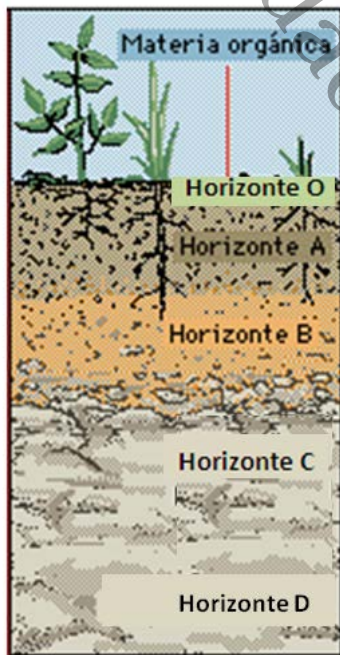
Las múltiples formas de combinarse estos factores hacen que los suelos presenten una gran variabilidad espacio-temporal (Porta *et al.*, 2010).

Horizonación del suelo

Los suelos, como sistemas ecológicos, son sistemas termodinámicos abiertos, ya que intercambian materia y energía con el exterior, lo que les permite aumentar su grado de organización (Porta *et al.*, 2010).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La horizonación hace referencia a la progresiva diferenciación de capas más o menos paralelas a la superficie del terreno, los horizontes genéticos del suelo a partir de un material originario. En cada suelo es la resultante de la acción de determinados procesos formadores y no se trata de capas depositadas una encima de otra. La existencia de horizontes constituye un indicador de que se está observando un suelo y no un material geológico (Fig. 2).



Horizonte O: Materia orgánica gruesa

Horizonte A: Materia orgánica fina, residuos parcialmente descompuestos.

Horizonte B: Materiales inorgánicos. Acumulación de elementos minerales finos por la acción percolante del agua.

Horizonte C: Fragmentos y restos de meteorización de la roca madre (piedras, rocas).

Horizonte D: Roca madre sin alterar

Figura 2. Horizonación del suelo

Fuente: <http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/suelos.html> (Modificado)

3.4 Fertilidad del suelo

La fertilidad es la cualidad que permite a un suelo proporcionar los compuestos apropiados, en las cantidades debidas y en el balance adecuado para el crecimiento de plantas específicas cuando otros factores, tales como la luz, temperatura y condiciones físicas del suelo, son favorables (NOM-021-SEMARNAT-2000).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

3.4.1 Propiedades fisicoquímicas

3.4.1.1 Potencial de hidrógeno (pH)

El pH controla las reacciones químicas y biológicas del suelo. Es importante para las plantas porque afecta directamente la disponibilidad de los nutrientes necesarios para el crecimiento eficiente de las plantas. Los suelos muy ácidos o demasiado alcalinos no favorecen la solubilidad de compuestos, restringiendo la presencia de iones de nutrientes esenciales para las plantas (Porta, 1999).

3.4.1.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se utiliza para determinar la salinidad (contenido de sales) de suelos. La presencia de sales eleva la presión osmótica y dificulta e imposibilita, en casos extremos, la absorción de agua por parte de las plantas (Cepeda, 1991). La salinidad afecta los cultivos y por ende la producción.

3.4.1.3 Materia orgánica (M.O.)

La importancia que se reconoce a la materia orgánica deriva de su intervención en procesos de tanta trascendencia para el comportamiento del suelo y crecimiento de la plantas y organismos del suelo como son: formación y estabilización de los agregados, adsorción e intercambio iónico, suministro de energía y nutrientes, capacidad de retención de humedad, diversos procesos edafogénicos y protección contra la degradación del suelo por erosión. Los aportes de materia orgánica resulta crítico para la fertilidad del suelo a largo plazo (Porta, 1999).

3.4.1.4 Capacidad de campo (CC)

La capacidad de campo estima un valor aproximado de la disponibilidad del agua en el suelo para las plantas. El aprovechamiento del agua del suelo por las plantas depende de la capacidad de éste para almacenar grandes cantidades de agua; asimismo, de un alto potencial hídrico; del crecimiento y actividad de las raíces y su exploración de un gran volumen de suelo y plantas, y del adecuado suministro de agua. Muchas condiciones del suelo y de las raíces pueden generar un bajo

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

aprovechamiento del agua y, por lo tanto, una baja eficiencia evaluada en términos de productividad (Narro, 1994).

3.4.1.5 *Textura*

Las grandes partículas del suelo, como la arena y la grava, son en su mayoría químicamente inactivas; pero las pequeñas partículas inorgánicas, componentes principales de las arcillas finas, sirven también como depósitos de los que las raíces de las plantas extraen nutrientes. El tamaño y la naturaleza de estas partículas inorgánicas diminutas determinan en gran medida la capacidad de un suelo para almacenar agua, vital para todos los procesos de crecimiento de las plantas.

3.4.1.6 *Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables*

El desarrollo de los procesos físicos, químicos y biológicos en el suelo conducen a la acumulación, en él, de sustancias nutritivas necesarias para el crecimiento y desarrollo de las plantas, tales como: nitratos, amonio, fósforo, potasio, calcio, etcétera (en forma soluble y asimilable). Pero si los nutrientes liberados no son retenidos o absorbidos por las partículas y coloides del suelo, entonces pueden ser lavados por las aguas atmosféricas y perdidos por lixiviación (Cepeda, 1991).

3.4.1.7 *Densidad aparente (DA)*

Existe una clara relación del valor de la densidad aparente con características de los suelos; entre estas destacan la textura, el contenido de materia orgánica, la porosidad, la compactación-compresión, la conductividad térmica y la resistencia del suelo a la penetración. Desde el punto de vista agrícola, los valores bajos de densidad aparente se asocian con una condición general más apropiada para los cultivos, y las características del suelo mencionadas también toman valores más favorables para las plantas cultivadas y el manejo de cultivos (Narro, 1994).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

3.4.1.8 Densidad real (DR)

La densidad real corresponde a la densidad media de la fase sólida o densidad de las partículas. Para un horizonte dado, será prácticamente constante a lo largo del tiempo al ser independiente de la estructura y variar poco la naturaleza de las partículas (Porta, 1999).

3.4.1.9 Porosidad: Espacio vacío

El volumen de la fase líquida y gaseosa define el espacio de huecos. La porosidad quiere expresar la participación de los huecos en los procesos de transferencia (Porta, 1999).

3.4.1.10 Repelencia al agua

Un suelo se considera repelente al agua si una gota de agua colocada sobre su superficie tarda más de 5 segundos en ser absorbida completamente (Jaramillo, 2006). La importancia de este parámetro es que su presencia da al suelo una serie de características poco favorables, como una difícil hidrología, susceptibilidad a la erosión y afectación en el desarrollo de la estructura del suelo (Domínguez, 2008).

3.5 Suelos del estado de Tabasco

Gran parte de los suelos en el Estado de Tabasco tuvieron su origen con la depositación de aluviones, causada por el cambio de curso que han tenido los ríos durante el Cuaternario. Otros son de origen residual y se formaron a partir de rocas sedimentarias. Los grandes depósitos aluviales del Cuaternario, han dado origen a incontables zonas pantanosas, lacustres, aluviales y litorales (INEGI, 2001).

El grupo de suelos más abundantes en el estado corresponde a los Gleysoles (GL) 22.9%, distribuidos principalmente en las grandes áreas de humedales, los Vertisoles (VR) 17.5% son un grupo de suelos importantes para las actividades agrícolas y pecuarias del Estado que ocupan un segundo sitio y seguidamente los

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Fluvisoles (FL) 10.8% en áreas cercanas a la vega de ríos y los Luvisoles (LV) 10.8% en la zona de lomeríos (Palma, 2007).

Suelo vertisol

Los vertisoles son el segundo grupo más abundantes en el estado de Tabasco ocupan un 17.5% de la extensión total, son un grupo de suelos importante para las actividades agrícolas y pecuarias del estado (Palma, 2007). Se localizan en los municipios de Huimanguillo, Cárdenas, Cunduacán, Comalcalco, Jalpa, Nacajuca, Teapa, Tacotalpa, Jalapa, Macuspana, Jonuta, Balancán y Tenosique. Son suelos cuya profundidad varía de 60 a más de 200 cm, de texturas arcillosas y que normalmente sólo presentan horizontes A y C, que se diferencian por el grado de agregación. Las características principales están determinadas por la gran cantidad de arcillas expandibles que contienen. Los procesos de expansión y contracción provocan que los primeros 80 cm de profundidad sufran un fenómeno de inversión de suelo o autoarado, por lo que los primeros horizontes del suelo se encuentran muy mezclados (Palma, 2007).

Los suelos vertisoles son pesados para el manejo agrícola, son anegados en épocas de lluvias y en la época de secas son duros y con profundas grietas, nutrimentalmente son suelos ricos y con un pH que fluctúa de ligeramente ácido a neutro, por lo que sus factores de demérito están ligados a sus características físicas más que a su fertilidad (Palma y Triano, 2006).

Vertisol éutrico (Cvkb). Son suelos con contenidos mayores de 35% de arcilla, bajo contenido de MO, deficiencias de fósforo y potasio, y pH ligeramente alcalino. Esta subunidad posee un índice bajo de infiltración, buena capacidad de retención de humedad lo que dificulta su labranza cuando está muy húmedo, cultivos sensibles a la humedad como las hortalizas no son recomendables, se recomienda realizar obras de drenaje parcelario. Dado que la capa superior es arcillosa el suelo presenta agrietamiento causando daños al sistema radicular de los cultivos. La materia orgánica se considera baja por lo que pueden presentarse

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

deficiencias de N, P y microelementos. No se recomienda la aplicación de rocas fosfatadas. El fertilizante fosfatado debe aplicarse en banda para mejorar su eficiencia (Palma y Triano, 2006).

Vertisoles peli-éutricos (Cgv). Presenta un contenido rico de MO, buen abastecimiento de K y una mayor Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) que los vertisoles éutricos. El resto de sus propiedades son muy similares (Palma y Triano, 2006).

3.6 Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos y otros compuestos. Proviene del latín *petra*, piedra y *oleum*, aceite. Es un líquido viscoso, de color pardo oscuro, olor desagradable, tóxico, irritante e inflamable. Se encuentra en yacimientos a diferentes profundidades en el interior de la tierra (Diccionario de PEMEX 1995). Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición, la temperatura y la presión a la que se encuentra (Marroquin, 2007).

Según cita la Real Academia Española de la Lengua, el petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Mediante diversas operaciones de destilación y refinado se obtienen de él distintos productos utilizables con fines energéticos o industriales, como la gasolina, la nafta, el queroseno, el gasóleo, etc.

Algunas de las propiedades de los hidrocarburos como su contenido de azufre y su densidad permiten un conocimiento básico de la calidad del crudo; estas propiedades permiten una diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de densidad API. La densidad en grados API se define a partir de la densidad relativa; da una idea de la composición de un crudo, que será más ligero cuanto mayor es su °API (Lluch, 2008).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La industria petrolera clasifica el petróleo crudo de acuerdo a la escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute) que se denomina gravedad API. Los refinadores también lo clasifican como "dulce", que significa que contiene relativamente poco azufre, o "ácido", que contiene mayores cantidades de azufre y, por lo tanto, se necesitarán más operaciones de refinamiento para cumplir las especificaciones actuales de los productos refinados.

Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en los diferentes tipos:

- Crudo liviano o ligero: tiene gravedades API mayores a 31.1 °API
- Crudo medio o mediano: tiene gravedades API entre 22.3 y 31.1 °API.
- Crudo pesado: tiene gravedades API entre 10 y 22.3 °API.
- Crudo extrapesado: gravedades API menores a 10 °API.

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la siguiente:

$$\text{Gravedad API} = \left(\frac{141.5}{SG} \right) - 131.5$$

Donde:

SG: Es la gravedad específica

Mientras menor sea la gravedad API el crudo es más pesado. Los crudos pesados son de color oscuro a negro.

La viscosidad es una medida de la resistencia interna de una sustancia a fluir. Los materiales altamente viscosos no fluyen rápidamente, mientras que los más livianos y menos viscosos, como el agua, pueden fluir fácilmente, atraídos por la gravedad. La viscosidad de un fluido tiende a decrecer conforme aumenta la temperatura a la que está expuesto. La viscosidad constituye una propiedad significativa del contaminante, ya que determina, en parte, su percolación en el suelo (Pellini, 2006).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Los crudos pesados son más viscosos que los crudos ligeros y tienen baja movilidad. Los extrapesados son materiales que se encuentran en estado sólido o semisólidos y son incapaces de fluir a condiciones ambientales (Marroquin, 2007).

3.6.1 Componentes del petróleo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos, que está constituido principalmente de carbono (76 a 87%) e hidrógeno (13 a 24%) (Marroquin, 2007). Se encuentra en estado líquido de forma natural, puede incluir compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio, arsénico y cromo. Los hidrocarburos constituyen los elementos esenciales del petróleo; sus moléculas no contienen más que carbono e hidrógeno y se dividen en varias familias químicas según su estructura. Todas estas estructuras están basadas en la tetravalencia del carbono (Wauquier, 2004).

Los metales contenidos en el petróleo crudo están presentes como metaloporfirinas y los más abundantes son las porfirinas de níquel y de vanadio. Todos los petróleos crudos contienen metales y generalmente su concentración se incrementa en los hidrocarburos pesados (Marroquin, 2007).

3.6.2 Clasificación de los hidrocarburos

Los hidrocarburos en el petróleo se agrupan generalmente en cuatro clases de acuerdo a su solubilidad en solventes orgánicos: los saturados (alcanos lineales y ramificados y cicloparafinas), los aromáticos (compuestos aromáticos mono, di y policíclicos conteniendo cadenas alquílicas y/o cicloparafinas fusionadas); las resinas o compuestos polares (piridinas, quinolinas, carbazoles, tiofenos, sulfóxidos y amidas) y los asfaltenos (agregados de poliaromáticos, ácidos nafténicos, fenoles polihídricos, ácidos grasos y metaloparafinas) (Sugiura *et al.*, 1997).

Hidrocarburos alifáticos o alcanos lineales son compuestos formados por cadenas lineales o ramificadas de carbono, que carecen de estructuras de anillos

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

de carbono, o de otro tipo de moléculas cíclicas. Los hidrocarburos alifáticos incluyen tres tipos de moléculas: parafinas (alcanos), olefinas (alquenos o alcadienos) y compuestos acetilénicos (alquinos) (Diccionario de PEMEX 1995).

Cada carbono está ligado siempre a otros cuatro átomos (carbono e hidrógeno); y su fórmula general es C_nH_{2n+2} . Cuando su estructura es de cadena recta se llaman parafinas normales o n-alcanos, y su fórmula desarrollada es $CH_3-(CH_2)_m-CH_3$. Su punto de ebullición aumenta con el número de átomos de carbono. En las cadenas más cortas, la adición de un carbono aumenta el punto de ebullición en unos $25^\circ C$, disminuyendo el incremento al aumentar la cadena (Wauquier, 2004).

Los compuestos aromáticos son hidrocarburos que contienen en su molécula uno o varios núcleos de seis carbonos, cadena cerrada y forma hexagonal, los cuales poseen en su estructura tres dobles ligaduras (basadas en la molécula del benceno). Los compuestos aromáticos son más estables que otros compuestos cíclicos debido a la compartición de electrones deslocalizados por los enlaces π . Benceno, tolueno, etilbenceno y los tres xilenos (Orto-xileno, Meta-xileno, Para-xileno) conocidos colectivamente como BTEX, están entre los más solubles en el agua y son los componentes más volátiles de la gasolina convencional (Eweis *et al.*, 1998).

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos los compuestos que tiene como base más de dos anillos fusionados son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Todos los tipos de petróleo crudo y casi todos los productos derivados contienen hidrocarburos aromáticos. Son producidos en diversas operaciones industriales a altas temperaturas tales como refinamiento del petróleo, producción de coke y conservación de maderas. Para los HAP's en general, un incremento en el peso molecular y en el número de anillos en su estructura produce un decremento en la solubilidad y volatilidad e incrementa la capacidad de adsorción (Eweis *et al.*, 1998).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Asfaltenos y resinas son compuestos de alto peso molecular que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno. Los asfaltos y muchas resinas tienen una estructura compleja compuesta de cadenas de hidrocarburos, nitrógeno, azufre, y átomos de oxígeno ligados a ramificaciones de policíclicos aromáticos los cuales incluyen níquel y vanadio. Los compuestos de estos dos grupos son recalcitrantes debido a su insolubilidad y la presencia de grupos funcionales que los protegen de ataques microbianos por las extensas estructuras de anillos aromáticos. Cantidades relativas y a veces absolutas de asfaltos tienden a incrementarse durante la biodegradación de hidrocarburo del petróleo debido a su resistencia a la degradación y su creación por reacciones de condensación (Huesemann, 1994).

3.7 Contaminación del suelo por hidrocarburos del petróleo

En particular en sureste de México, debido a la intensa actividad petrolera, el problema de la contaminación de suelos por petróleo y sus derivados es de gran importancia. El petróleo crudo y sus productos refinados cambian de composición cuando se exponen al aire, agua, o luz solar. Los componentes de bajo peso molecular se volatilizan fácilmente; la cantidad de productos volatilizados varía cerca del 10% del petróleo derramado para crudo pesado y más del 75% para productos refinados (gasolina) y crudo ligero. Menos del 5% de los compuestos del crudo o productos refinados (principalmente aromáticos de bajo peso molecular) tienen alta solubilidad en agua. Los hidrocarburos expuestos a la luz solar pueden ser oxidados a compuestos polares (fotooxidación) (Albers, 1995).

El crudo pesado y algunos combustibles, debido a su alta viscosidad, tienden a moverse horizontalmente; mientras que la gasolina y aceites de baja viscosidad penetran fácilmente en el suelo (Atlas, 1984). Los tipos de suelo tienen diferente capacidad de respuesta a la acumulación de contaminantes (Gutiérrez y Zavala, 2002). Las arcillas y la materia orgánica favorecen la inmovilización de compuestos del petróleo, evitando su diseminación en la superficie o infiltración en el perfil del suelo, principalmente alifáticos, e hidrocarburos aromáticos originados

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

por la combustión incompleta del petróleo (Bohn *et al.*, 1980; Gutiérrez y Zavala, 2002).

Los alcanos son los hidrocarburos del petróleo más biodegradables. Sin embargo, los alcanos con número de carbono entre C_5 y C_{10} a altas concentraciones inhiben la degradación de muchos hidrocarburos porque como solventes rompen la membrana lipídica. Estos alcanos iniciales son altamente volátiles y pueden ser removidos primeramente del suelo a través de arrastre por aire bajo condiciones aerobias. La biodegradabilidad de los cicloalcanos tiende a decrecer con el incremento del número de anillos en su estructura, como es el caso de los HAP's (Eweis *et al.*, 1998). Los hidrocarburos aromáticos se consideran tóxicos, esencialmente por su nula solubilidad en el agua, lo que prolonga su presencia en el ambiente y su difícil biodegradación.

Los hidrocarburos intemperizados que quedan de derrames antiguos y en sitios remediados son de baja toxicidad, pero sí pueden afectar el rendimiento de forrajes y cultivos debido a que los hidrocarburos alteran las propiedades fisicoquímicas del suelo. Entre estas afectaciones se encuentra la aglomeración de partículas finas en partículas más gruesas por los hidrocarburos más asfálticos. Esto comúnmente reduce la capacidad de retener humedad en el suelo y la capacidad de retener nutrientes catiónicos. Por otra parte puede resultar en la compactación del suelo, reduciendo la penetración de las raíces, y reduciendo la porosidad del suelo, causando problemas tales como anegamiento, escurrimiento y erosión del suelo (Adams *et al.*, 2008a).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

4. Antecedentes

En el estado de Tabasco se encuentran ubicados importantes campos petroleros como Blasillo, Ogarrio, Otates y Tucán, en zonas de pastizales inundables (asociación de VR y GL) y en zonas de vega de río (asociación de FL y VR); estas zonas son aptas para la ganadería extensiva y agricultura de estación respectivamente (Olán, 2000). Éstas a menudo se ven involucradas en contingencias ambientales de los campos petroleros como derrames, fugas, explosiones. La presencia de hidrocarburos en las tierras bajas de Tabasco reduce el potencial de las mismas (Zavala, 1988).

Los hidrocarburos pueden interferir en el desarrollo de forrajes, cultivos y flora natural al afectar la fertilidad del suelo (Adams *et al.*, 2008a). El recubrimiento de las superficies del suelo con una capa delgada de hidrocarburos limita la interacción con elementos polares o iónicos en el suelo reduciendo la CC, y la CIC así como producir una repelencia al agua. Estos tipos de afectaciones son, en general, desconocidas por la comunidad normativa. Sin embargo, en los últimos años se han llevado a cabo varios estudios sobre este tema. A continuación se presentan algunos de estos estudios.

Martínez y López, 2001. Evaluó el efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso con diferentes concentraciones de gasolina, diesel y combustóleo. Trabajaron con un suelo arcilloso y evaluaron el efecto de los hidrocarburos en las propiedades del suelo como textura, pH, CE, MO, CIC, DR, DA y porosidad. Su diseño consistió en contaminar el suelo con gasolina, diesel y combustóleo a concentraciones de 100, 500, 1 000, 5 000, 10 000, 20 000, 30 000, 50 000 y 150 000 ppm. Encontraron que el suelo contaminado con gasolina y diesel mostro un incremento en los porcentajes de arenas y arcillas, disminuyendo los limos, sin embargo la clase textural no cambió. Mientras que con el combustóleo (fracción pesada), las arenas aumentaron marcadamente en tanto que el valor de las arcillas disminuyó provocando una modificación de suelo arcilloso a migajón-arcilloso. La materia orgánica presentó incrementos

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

proporcionales al contenido de hidrocarburos. La capacidad de intercambio catiónico presentó una ligera disminución conforme aumento el grado de contaminación con gasolina y diesel; se observó un ligero incremento cuando el combustible fue diesel. La densidad real y porosidad presentaron una disminución en presencia del combustible.

Zavala-Cruz *et al.*, (2005), evaluaron el efecto del petróleo sobre las propiedades de cinco unidades de suelo (antrosol, acrisol, gleysol e histosol) y la producción de biomasa seca de tres pastos tropicales empleó el pasto *Brachiaria humidicola*, *Echinochloa polystachya* y *Brachiaria mutica*. Encontrando que el petróleo afectó de manera negativa, los pastos, en la fase de establecimiento y, de manera positiva, una vez que la planta estaba mejor desarrollada. El mayor contenido de materia orgánica en los suelos con derrames de petróleo indica que esta propiedad retiene las fracciones de HTP. El incremento de Na en los Gleysoles se asocia al petróleo procedente de yacimientos localizados en domos salinos. Al derramarse en el suelo, el petróleo aporta agua salada, lo cual aumenta la concentración de sales solubles como el Na. Concluyen que es posible que los pastos alemán y egipcio hayan desarrollado mecanismos de adaptación a los suelos con moderadas concentraciones de petróleo, durante cuatro décadas, y en asociación con microorganismos de la rizósfera provoquen la disminución de HTP en todos los suelos. Por lo que dichos pastos tienen potencial en la fitoremediación de suelos con derrames de petróleo.

Rivera-Cruz *et al.*, (2005), realizaron una evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleo nuevo e intemperizado mediante ensayo con cuatro leguminosas *Crotalaria sp.*, *Leucaena sp.*, *Mimosa sp.*, *Mimosa pigra*. A las concentraciones de 150, 7 500, 25 000, 50 000, 100 000, 150 000 mg/kg de hidrocarburo nuevo y 79 457 mg/kg con hidrocarburo intemperizado. Con la finalidad de proponer la utilización de las leguminosas como bioindicadoras de la contaminación del suelo por derrames de petróleo nuevo, aquel recién extraído de un yacimiento a través de un pozo petrolero, o por petróleo intemperizado, aquel

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

expuesto a las condiciones ambientales en la superficie del suelo al menos durante 20 años. Concluyeron que el crecimiento vegetal, la biomasa, el número de nódulos y la formación de leghemoglobina dentro del nódulo fueron inhibidos por el efecto de los petróleos en el suelo. Las mayores concentraciones produjeron mayores efectos fitotóxicos. La leguminosa chipilín silvestre (*Crotalaria sp.*) fue la especie más sensible a la exposición a concentraciones $\geq 7\ 500$ ppm HTP y evidenció la mejor fitotoxicidad originada por el petróleo en el suelo, por lo que proponen que podría ser utilizada como especie fitoindicadora de suelos contaminados con petróleo. Encontraron que la altura de la planta fue severamente afectada por las tres últimas concentraciones más altas de los petróleos intemperizado (79 457 ppm HTP) y nuevo (100 000 y 150 000 ppm HTP).

Mujica *et al.*, (2006), evaluaron la respuesta del cultivo de plántulas de frijol (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) en dos suelos del estado de Monagas contaminados con petróleo, con la finalidad de contribuir a la recuperación de zonas agrícolas. Simularon una contaminación de petróleo ligero a 0, 3, 6, y 9%. Las variables fenológicas evaluadas fueron altura de planta, número de hojas, diámetro del tallo, longitud y volumen radical. Los resultados indicaron que los caracteres de crecimiento como altura de la planta, número de hojas, diámetro del tallo disminuyeron en la medida que se incrementa la concentración del hidrocarburo siendo las reducciones más drásticas a 6 y 9%. Esta disminución la atribuyen a que las películas de aceite pueden cubrir las raíces alterando la absorción de agua y nutrientes. Si los hidrocarburos logran penetrar el tejido de las plantas puede dañar la membrana de las células causando pérdidas del contenido celular, reducción del transporte de metabolitos, así como de las tasas de respiración y fotosíntesis.

Malek-Hosseini *et al.*, (2007), evaluaron el crecimiento y germinación de *Medicago sativa* (Alfalfa) en suelo contaminado con hidrocarburo ligero (40 °API). A las concentraciones de 1, 3, 5, 7 y 10% de hidrocarburo. Las variables fueron el

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

número de germinación, biomasa de raíces, el número de hojas. Los resultados indicaron que la presencia de altas concentraciones del petróleo crudo redujo el número de hojas; los valores más bajos se observaron al 10% del hidrocarburo seguido por el 7%. La distribución de raíces en el suelo decrece con el incremento de la concentración del petróleo. El número de germinación y la biomasa de raíces disminuyeron al aumentar la concentración del petróleo crudo ligero en el suelo.

Adams et al., 2008b. Evaluaron dos sitios en un ambiente tropical húmedo con respecto a la repelencia al agua causada por contaminación de hidrocarburos. Las muestras se analizaron para repelencia al agua (Método MED), hidrocarburos totales del petróleo, toxicidad aguda y capacidad de campo. En el suelo arenoso la capacidad de campo se correlacionó fuertemente a la concentración de hidrocarburos ($R=0.998$). La repelencia al agua fue correlacionada a la concentración de hidrocarburos asintóticamente y los valores que limitan el crecimiento de las plantas (severidad > 3.0) fueron observados en bajas concentraciones (2 400 mg/kg), incluso aunque la toxicidad fue por debajo del nivel umbral. El suelo biorremediado en este sitio tuvo concentraciones de hidrocarburos únicamente de 1300 mg/kg arriba del nivel umbral, pero mostro extrema repelencia al agua (severidad = 4.6-4.7). La repelencia al agua fue también medida en el suelo arcilloso, inundable. La repelencia al agua fue asociada con la concentración de los hidrocarburos totales del petróleo ($R=0.962$), pero no fue correlacionada a la capacidad de campo o toxicidad.

De los estudios mencionados algunos no especifican/caracterizan el tipo de hidrocarburo empleado para la contaminación o bien no proporcionan la caracterización del suelo. Lo cual es un punto crucial para comprender y predecir el comportamiento de los hidrocarburos en diferentes suelos. La migración de un compuesto en un medio depende de su densidad y viscosidad. La densidad determina la tendencia de la fase inmisible del contaminante, a flotar o sumergirse en la superficie del suelo, y por consiguiente la zona donde éste quedará concentrado (Volke y Velasco, 2002). La mineralogía del suelo va a

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

determinar la disponibilidad, transporte del contaminante; los hidrocarburos asociados con la fracción arena pueden ser fácilmente liberados en el medio ambiente (Ni et al., 2008), mientras que las arcillas presentes en el suelo reducen su biodisponibilidad por su elevada capacidad de absorción que permite fijar los contaminantes (Devinny y Chang, 2000).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

5. Objetivos

5.1 Objetivo General

Evaluar el efecto del tipo y concentración de los hidrocarburos del petróleo en los parámetros de fertilidad en un suelo Vertisol.

5.2 Objetivos Particulares

- Determinar el efecto del tipo de petróleo crudo en parámetros de fertilidad del suelo Vertisol.
- Determinar el efecto de la concentración de petróleo crudo en parámetros de fertilidad del suelo Vertisol.
- Evaluar cuales son los parámetros de fertilidad del suelo Vertisol más afectados por los hidrocarburos del petróleo crudo.

6. Hipótesis

Para los objetivos particulares se plantearon las siguientes hipótesis:

Hipótesis 1. A mayor concentración de petróleo crudo, mayor será el grado de afectación a la fertilidad del suelo Vertisol.

Hipótesis 2. A menor gravedad API del petróleo crudo, mayor será el grado de afectación a la fertilidad del suelo Vertisol.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7. Metodología

7.1.- Ubicación geográfica del sitio de muestreo

Se realizó un recorrido preliminar para la ubicación e identificación de un suelo Vertisol. Se identificó el suelo en la ranchería Buena Vista del municipio de Cárdenas en la cuenca baja del Río Blasillo situado en el cuadrante 15Q con coordenadas UTM 406447 E y 2001730 N (Fig. 3).

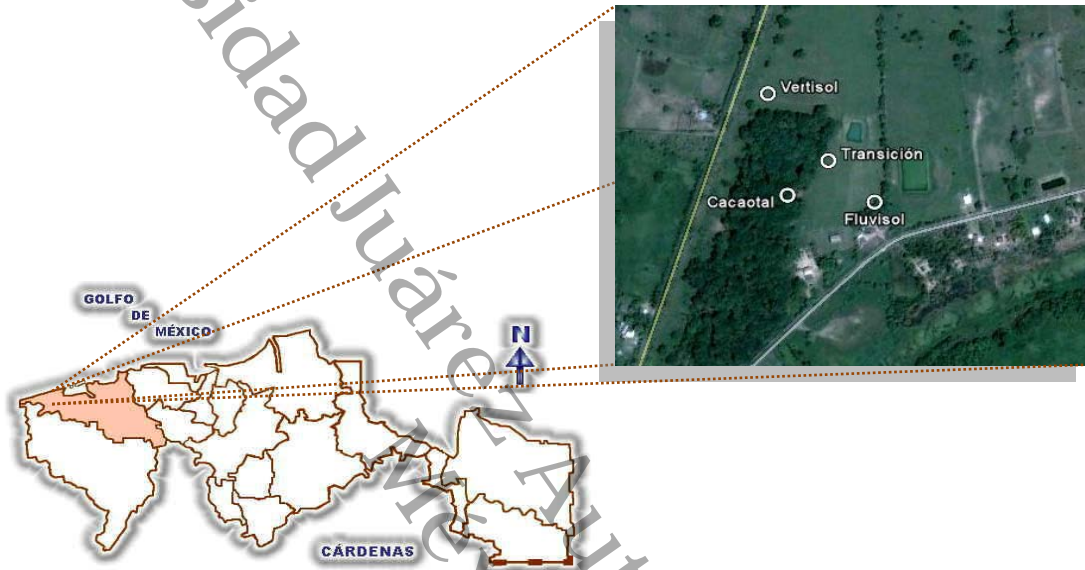


Figura 3. Ubicación del sitio de muestreo

7.2.- Toma de Muestra de Suelo

Se tomaron los primeros 30 cm del suelo superficial, aproximadamente fueron recolectados 60 kilos del sitio previamente identificado como un suelo arcilloso (Vertisol). El suelo fue procesado (secado, molido, tamizado y homogeneizado) de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 para la determinación de parámetros relacionados con la fertilidad del suelo (Fig. 4).



Figura 4. Recolecta y procesamiento de muestra

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.3.- Caracterización Preliminar del Suelo

Se tomaron tres réplicas del suelo procesado a las que se le determinaron las características fisicoquímicas; que incluyen las principales determinaciones analíticas para evaluaciones de fertilidad consideradas en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000; así como parámetros relacionados con la disponibilidad del agua (severidad y persistencia de la repelencia al agua, y el contenido de humedad crítica). También se realizó una evaluación de toxicidad aguda (Microtox).

7.3.1.- Potencial de Hidrógeno (pH)

La determinación del pH del suelo se realizó en una relación de 1:2 de suelo seco y agua desionizada a través del método AS-02, establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000, empleando un potenciómetro de la marca Thermo Scientific® Orion 3-Star Plus pH Benchtop Meter para uso estándar de laboratorio.

7.3.2.- Conductividad eléctrica (CE)

La medición de la conductividad eléctrica en el extracto de saturación se realizó empleando el método AS-18, con un conductímetro portátil marca Conductronic® modelo PC18 con una precisión de $\pm 1.5\%$, método establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

7.3.3.- Materia orgánica (MO)

El contenido de materia orgánica se determinó en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y Agua (LASPA) del Colegio de Postgraduados Campus Tabasco. El procedimiento para la determinación de materia orgánica del suelo se realizó a través del método AS-07, de Walkley y Black establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

7.3.4.- Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y cationes intercambiables (CI)

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables del suelo se realizó a través del método AS-12, con acetato de

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

seguir siguiendo los estándares de la NOM-021-SEMARNAT-2000 como manual de técnicas. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas y Agua (LASPA) del Colegio de Postgraduados Campus Tabasco.

7.3.5.- Nitrógeno-fósforo (N-P)

La determinación del nitrógeno total del suelo se realizó a través del método AS-25, por procedimientos de digestión. La determinación del fósforo se realizó a través del método AS-26, por colorimetría, ambos métodos son establecidos en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

7.3.6.- Densidad aparente (DA)

La densidad aparente se realizó siguiendo el principio del método de la NOM-021-SEMARNAT-2000; en el cual ésta se determina a partir de la masa del suelo y el volumen total, es decir el volumen de los sólidos y el volumen ocupado por el espacio poroso. Para su determinación se aforó una probeta de 25 ml con suelo procesado y se golpeó 10 veces sobre una franela, el volumen desplazado por la compactación se corrige agregando más suelo hasta el aforo para luego pesar la probeta con el aforo. La densidad aparente se calcula dividiendo la masa del suelo entre el volumen.

7.3.7.- Densidad real (DR)

La determinación de la densidad real con el picnómetro se realizó a través del método AS-04, establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000; este método se basa en el desplazamiento del aire en los poros del suelo por el agua.

7.3.8.- Porosidad

La determinación de la porosidad (%) del suelo se realizó con la siguiente fórmula que relaciona la densidad aparente y la densidad real del suelo (Aguilera, 1972).

$$\% P = 100 * \left(1 - \frac{DA}{DR}\right)$$

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.3.9.- Textura

La determinación de la textura del suelo se realizó por el procedimiento de Bouyoucos a través del método AS-09 establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000. A las muestra se les realizó un tratamiento previo a su determinación con dispersante (Hexametafosfato de Sodio). La función del hexametafosfato de sodio es acomplejar el Ca en solución y reemplazarlo por el sodio en el complejo de intercambio, dando como resultado la dispersión de las partículas y provocando el rompimiento de los agregados (Gee y Bauder, 1986).

7.3.10.- Repelencia al agua

La determinación de la repelencia al agua se evaluó de dos formas: i) la severidad de la repelencia por el método de la molaridad de la gota de etanol MED (por sus siglas en inglés, Molarity Etanol Droplet) con la metodología establecida por King en 1981 con modificación por Adams *et al.*, 2008b y ii) por la persistencia de la repelencia, es decir, el tiempo de infiltración de una gota de agua WDPT (por sus siglas en inglés, Water Drop Penetration Time).

Para la medición del MED se utilizó una muestra de suelo secada al aire. Se rellenó una caja de petri con la muestra procurando que la superficie fuera lo más uniformemente posible y se midió el tiempo de penetración de una gota de solución de etanol a diferentes molaridades, se tomaron cuatro lecturas de diferentes molaridades de etanol. Con los valores obtenidos se realizó una correlación entre el tiempo de penetración de la gota y la concentración de etanol. Por interpolación se obtuvo la concentración al que la gota de solución de etanol entraba en 10 s.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La severidad de la repelencia al agua de las muestras fue establecida de acuerdo a la escala propuesta por King (1981) (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de la severidad de la repelencia al agua evaluada por el método del MED y expresada como molaridad, propuesta por King (1981). Fuente: Jaramillo (2004).

Clase de severidad	Rango de valores del MED (M)
No repelente	0
Repelencia baja	0.2 – 1.0
Repelencia moderada	1.2 – 2.2
Repelencia severa	2.4 – 3.0
Repelencia muy severa	> 3.2

El nivel de persistencia de la repelencia al agua de los valores de WDPT obtenidos de las muestras, fueron establecidos de acuerdo a la clasificación propuesta por Dekker & Jungerius (1990) (Tabla 2).

Tabla 2. Clasificación del WDPT propuesta por Dekker & Jungerius (1990).

Clase de persistencia	Nivel de persistencia de la repelencia al agua	Valores del WDPT (s)
0	No repelente al agua	< 5
1	Ligeramente repelente al agua	5 – 60
2	Fuertemente repelente al agua	60 – 600
3	Severamente repelente al agua	600 – 3600
4	Extremadamente repelente al agua	> 3600

7.3.11.- Capacidad de campo (CC)

La capacidad de campo del suelo se determinó a través del método de la columna de Colman. En el caso de las determinaciones para las muestras contaminadas, el suelo no se lograba mojar por lo cual se humedeció de manera manual, dejándolo escurrir por un periodo de 24 h y se pesó la muestra húmeda para posteriormente introducir las al horno hasta alcanzar un peso constante y por diferencia de pesos determinar el porcentaje de humedad. Cabe mencionar que en las muestras contaminadas después del periodo de 24 h se observó en algunas muestras una película de agua.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.3.12.- Humedad Crítica

El contenido de humedad crítica es el porcentaje de humedad por encima del cual el suelo no presenta repelencia al agua (Dekker y Ritsema, 1994; Lichner *et al.*, 2006). El tiempo de penetración de gotas de agua fue medido a diferentes valores de humedad del suelo para determinar los niveles de humedad crítica. En un recipiente con tapa se colocaron 100 g de muestra seca, ésta se fue humedeciendo agregando agua en forma de rocío y mezclándola hasta que quedara sin grumos para tener una buena homogenización. Se dejó de humedecer hasta que la gota penetró rápidamente (< 1 s). Se inició la medición del tiempo de penetración de la gota de agua a partir de la muestra húmeda.

Posteriormente ésta se secaba al aire por un periodo de 30 minutos y se dejaba estabilizar en los recipientes por dos horas para realizar nuevamente la medición. Se realizaron cinco mediciones del tiempo de penetración de la gota de agua a diferentes valores de humedad a cada una de las muestras. Los datos obtenidos se graficaron para obtener la correlación entre el tiempo de penetración de la gota de agua y el porcentaje de humedad de la muestra. Con la ecuación obtenida de la correlación se estimó el porcentaje de humedad al que una gota de agua penetraba en 5 s y 60 s tiempo establecido para un nivel de no repelente a ligeramente repelente al agua de acuerdo a lo propuesto por Dekker y Jungerius (1990).

Es importante destacar que los suelos arcillosos presentan procesos de expansión y contracción de las arcillas de acuerdo al contenido de humedad. Este proceso tiene un efecto significativo en la humedad crítica de los suelos; debido a la formación de grietas en el periodo de secas lo que permite al suelo humedecerse desde abajo (Fig. 5 y Fig. 6).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

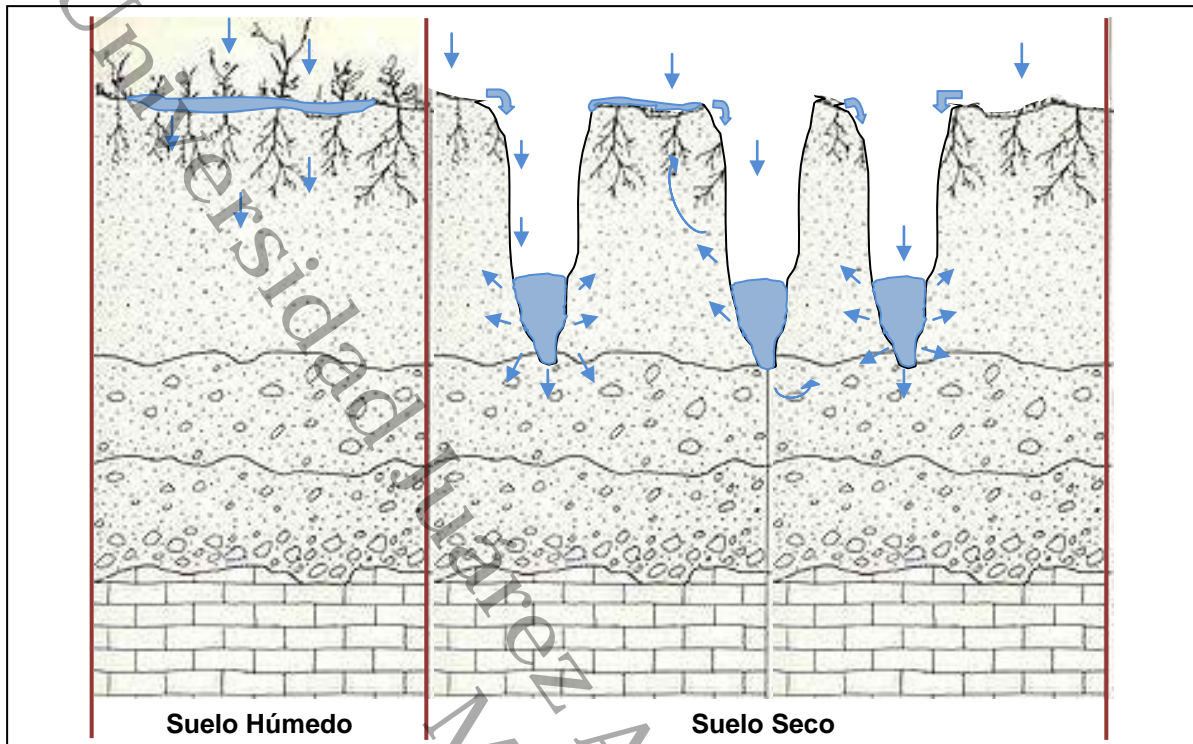


Figura 5. Comportamiento del suelo de acuerdo al contenido de humedad.

Fuente: <http://nuestrosueloclavedeluniverso.blogspot.mx/> (Modificada)

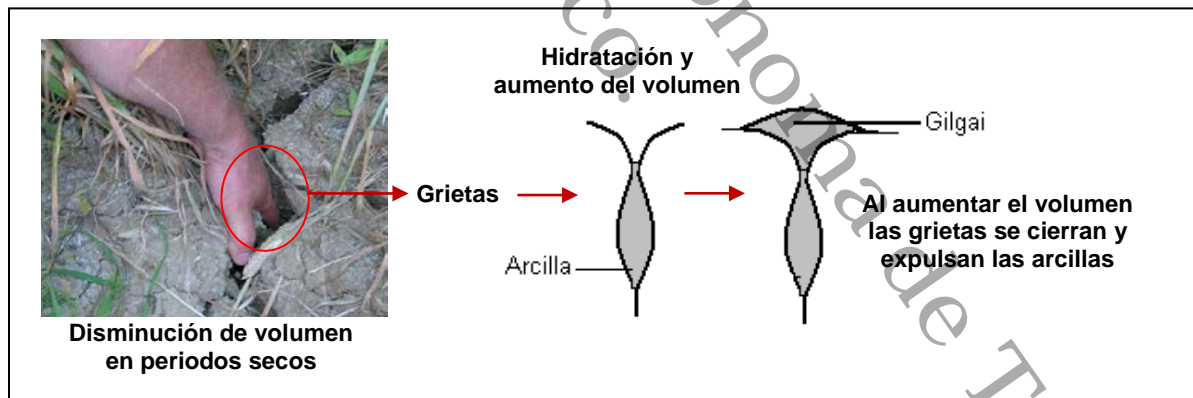


Figura 6. Proceso de expansión y contracción de las arcillas.

Fuente: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2011/10/06/140062> (Modificada)

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.3.13.- Toxicidad aguda (*Microtox*)

Este análisis se realizó con la metodología de la norma NMX-AA-112-1995-SCFI, (*Microtox*) modificado por Kanga (1998). El método emplea como organismo de prueba a bacterias marinas bioluminiscente (*Vibrio fischerii*).

Los niveles de toxicidad aguda de las muestras fueron determinadas con la escala de toxicidad realizada por Cornelio en el 2001, quien determinó a partir de un estudio de los suelos de la región de Tabasco, un nivel de toxicidad natural (umbral), a una Concentración Efectiva 50 (CE50 = 95 000 ppm), a la que le asignó un valor de 10.5 Unidades de Toxicidad (UT) y especifica la escala que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Escala de toxicidad propuesta por Cornelio (2001).

Nivel de Toxicidad	CE50 ppm	UT
No toxico/casi nulo	> 95 000	< 10.5
Indeterminado	84 700 – 95 000	10.5 – 11.8
Ligeramente Toxico	58 900 – 84 700	11.8 – 16.98
Toxico	36 000 – 58 900	16.98 – 27.78
Muy Toxico	< 36 000	> 27.78

7.4.- Selección de Petróleos Crudos

Se seleccionaron tres petróleos crudos frescos con diferentes densidades relativas ($^{\circ}$ API). El petróleo ligero de 36.6 $^{\circ}$ API se obtuvo del sitio de un derrame en la localidad de Cumuapa 2^a Sección del municipio de Cunduacán. El petróleo mediano de 27.4 $^{\circ}$ API fue colectado del Pozo Tajón 101 en el ejido Puerto Ceiba del municipio de Paraíso, Tabasco y el petróleo pesado de 15 $^{\circ}$ API fue extraído de un pozo de la unidad minera de Texistepec, Veracruz. Por otra parte se obtuvo un petróleo crudo muy intemperizado de 3.4 $^{\circ}$ API de la presa “Agua de Mina” dentro de la unidad Minera de Texistepec, Veracruz.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.4.1.- Caracterización del Petróleo

7.4.1.1.- Densidad relativa (°API)

La determinación de la densidad relativa (°API) de los hidrocarburos se realizó con el método del hidrómetro ASTM-D 1298-85, empleando hidrómetros de ICL CALIBRATION LABORATORIES, INC. Thermo-Hydrometer ASTM 54HL 29/41 °API (Hidrocarburos ligeros), Thermo-Hydrometer ASTM 53HL 19/31 °API (Hidrocarburos medianos), Thermo-Hydrometer ASTM 52HH 9/21 °API (Hidrocarburos pesados). Un caso particular fue el petróleo crudo extrapesado ya que no se realizó la medición directa por su consistencia sólida. La densidad relativa °API se determinó con un método indirecto de diluciones de diferentes proporciones del hidrocarburo extrapesado en diesel y extrapolación de datos (Morales-Bautista *et al.*, 2010) (Anexo A).

7.4.1.2.- Fraccionamiento de los hidrocarburos

La separación de las fracciones del petróleo se realizó por extracción diferencial empleando diferentes solventes para determinar la proporción de alifáticos, aromáticos, asfaltenos y polares de los diferentes hidrocarburos de acuerdo a la metodología empleada por Díaz-Ramírez (2004). Esta técnica está basada en la selectividad de un disolvente por afinidad con los diferentes tipos de compuestos presentes en una mezcla.

En la determinación hay tres componentes la fase estacionaria (gel de sílice), la fase móvil (el solvente) y el analito (el hidrocarburo). La columna se empacó con gel de sílice activada y se hizo pasar hexano hasta que la columna de sílice se convirtió en un tipo gel con apariencia transparente ver esquema de la Figura 7. Una vez lista la columna se procedió a la separación de las fracciones (Tabla 4).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

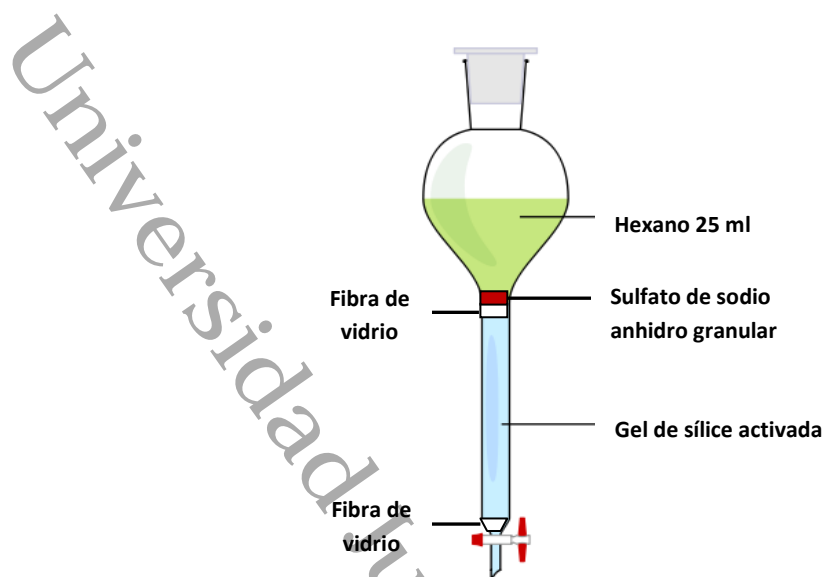


Figura 7. Representación de columna de fraccionamiento

Tabla 4. Técnica de fraccionamiento de hidrocarburos

Eluyente	Fracción Eluida	Descripción
Hexano	Alifática	Se colecta hasta que la mancha amarilla alcance la parte inferior de la columna.
Hexano : Tolueno	Aromáticos	Se colecta la mezcla con coloración amarilla.
Tolueno	Aromáticos	Se colecta hasta que la mancha amarilla desaparezca.
Tolueno : Metanol	Polares	Se recolecta la mancha de un color oscuro.
Metanol : Acetona	Polares	Elusión hasta que desaparezca el color oscuro.

7.5.- Contaminación del Suelo

El suelo procesado (secado, molido, tamizado y homogeneizado) se contaminó con cada uno de los petróleos crudos (ligero, mediano, pesado y extrapesado) a cuatro diferentes concentraciones 10 000, 20 000, 40 000 ppm y 80 000 ppm (mg de hidrocarburo/kg de suelo seco). Se pesaron 1.5 kg de suelo y se le fue agregando en peso el petróleo para cada una de las concentraciones, se utilizó una batidora marca KitchenAid modelo profesional 600 para mezclar el petróleo con el suelo (Fig. 8b), una vez mezclado se molió con un molino eléctrico para distribuir más uniformemente el petróleo, y por último se homogeneizó nuevamente en la batidora por 5 minutos.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Es importante mencionar que el hidrocarburo extrapesado ya se encontraba intemperizado al momento de contaminar el suelo; es decir, era físicamente ya un sólido (Fig. 8a) por lo cual se calentó para disminuir su viscosidad y así mezclarlo con el suelo. El suelo contaminado fue distribuido en sus respectivas unidades experimentales que consistieron en latas de aproximadamente 3 kilos (Fig. 8c).



Figura 8. a) Hidrocarburo extrapesado, b) Homogeneización del suelo contaminado con hidrocarburo, c) Unidades experimentales

7.6.- Diseño Experimental

Se contaminó un suelo Vertisol con cuatro diferentes tipos de petróleo crudo a cuatro concentraciones más un testigo sin contaminar, empleando un diseño experimental completamente aleatorizado. Se realizaron los tratamientos en tres réplicas produciendo 48 unidades experimentales más tres réplicas del testigo, resultando en 51 unidades experimentales (Fig. 9). Las unidades experimentales consistieron en latas con tapa de aproximadamente tres kilos de capacidad (Fig. 8c). Una vez establecidas las unidades experimentales se procedió a su análisis.

Vertisol					Tipo de Petróleo Crudo
	Concentración de Petróleo Crudo				
Testigo	10,000 mg/kg	20,000 mg/kg	40,000 mg/kg	80,000 mg/kg	
□ □ □	□ □ □	□ □ □	□ □ □	□ □ □	Ligero
	□ □ □	□ □ □	□ □ □	□ □ □	Mediano
	□ □ □	□ □ □	□ □ □	□ □ □	Pesado
	□ □ □	□ □ □	□ □ □	□ □ □	Extrapesado -Intemperizado
51 Unidades Experimentales					

Figura 9. Diseño experimental

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.7.- Determinaciones de Fertilidad sobre Suelo Contaminado

Al suelo contaminado se le determinaron algunos de los parámetros relacionados con la fertilidad del suelo dentro de los cuales se encuentran densidad aparente, densidad real, porosidad y textura; asimismo se determinaron parámetros relacionados con la disponibilidad del agua en el suelo como la repelencia al agua (MED 10 y WDPT), capacidad de campo y contenido de humedad crítica. Además se evaluó la toxicidad aguda del suelo contaminado.

7.8.- Cuantificación de Hidrocarburos en el Suelo Contaminado

7.8.1.- Análisis de Hidrocarburos Totales del Petróleo: Método EPA 418.1

La cuantificación de los HTP se realizó con una modificación del método infrarrojo EPA 418.1, empleando tetracloroetileno (percloroetileno) como solvente de extracción (Irwin, 1997, Mayo-López *et al.*, 2010). La lectura de absorbancia se comparó con un estándar de calibración, en este caso se realizó una curva de calibración para cada uno de los cuatro petróleos crudos (Anexo B).

7.8.2.- Análisis de Hidrocarburos Totales del Petróleo: Método 1664-A

El análisis se realizó con el método gravimétrico utilizando el equipo Soxhlet y empleando como solvente de extracción el diclorometano. En un cartucho de celulosa se agregó la muestra de suelo y sulfato de sodio anhidro en una relación 1:1 (10 g de muestra: 10 g de sulfato), posteriormente se colocó dentro del equipo Soxhlet. A la par, en un matraz de bola con fondo plano se colocaron 160 ml de diclorometano y seis perlas de vidrio para favorecer la ebullición del solvente. Se mantuvo un reflujo de 8 h a 180 °C, el solvente con el hidrocarburo diluido se recuperó de los matraces con ayuda de un rotavapor quedando sólo unos 10 ml aproximadamente, estos se traspasaron a charolas de aluminio (a peso constante) y se dejó evaporar el solvente. Por diferencia de peso de las charolas se determinó la masa del hidrocarburo.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

7.9.- Evaluación de Datos

Se realizó una evaluación estadística para determinar si existen diferencias entre los tratamientos y el suelo testigo. Para ello se analizó la normalidad de los datos obtenidos de las variables de respuesta. Los datos que cumplieron con los supuestos de la estadística paramétrica se les realizaron un análisis de varianza (ANOVA). En caso contrario se realizó el método no paramétrico de Kruskal Wallis. Esta evaluación se realizó empleando el paquete estadístico STATGRAPHICS® Plus Versión 5.1.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8. Resultados y Discusión

8.1 Caracterización Inicial del Suelo

A continuación se presenta los resultados obtenidos de la caracterización del suelo vertisol utilizado en la investigación (Tabla 5).

Tabla 5. Caracterización del suelo

Densidad Real	Densidad Aparente	pH (1:2)	Porosidad	Capacidad Campo	Conductividad Eléctrica		
g cm^{-3}			%		dS/m		
2.36 ± 0.01	1.10 ± 0.003	7.18 ± 0.06	53.30 ± 0.12	36.74 ± 1.21	0.146 ± 0.003		
Materia Orgánica	N	P Olsen	Arena	Limo	Arcilla	Textura	MED 10
%		mg kg^{-1}		%			(Mol)
3.77 ± 0.05	0.19 ± 0.01	23.38 ± 10.16	0.7 ± 0.07	39.3 ± 0.36	60 ± 0.28	Arcilloso	0
WDPT (s)	CIC	Ca^{++}	Mg^{++}	Na^+	K^+	Toxicidad UT	
		cmol kg^{-1}					
1.07 ± 0.11	31.77 ± 0.56	24.08 ± 0.87	1.62 ± 0.03	0.43 ± 0.01	0.68 ± 0.03	11.05 ± 0.93	

El valor obtenido de densidad aparente corresponde a suelos arcillosos. El suelo resultó neutro, con un alto contenido de materia orgánica ($\text{MO} > 3.6\%$), así como un alto contenido de los nutrientes fósforo (P), calcio (Ca^{++}) y potasio (K^+); mientras que, el magnesio (Mg^{++}) resultó con un contenido medio. El suelo mostró efectos despreciables de la salinidad ($\text{CE} < 1\text{dS m}^{-1}$), la capacidad de intercambio catiónico fue alta ($25 < \text{CIC} < 40 \text{ cmol (+) kg}^{-1}$), la reserva nutrimental del suelo es abundante cuando la $\text{CIC} > 25 \text{ cmol (+) kg}^{-1}$. Estas clasificaciones son de acuerdo a la Norma NOM-021-SEMARNAT-2000.

Con respecto a los parámetros relacionados con la repelencia al agua ambos valores fueron clasificados como un suelo no repelente, siendo para la persistencia de la repelencia ($\text{WDPT} < 5$) de acuerdo a clasificación propuesta por Dekker & Jungerius (1990) (Tabla 2) y para la severidad de la repelencia ($\text{MED } 10 = 0$) de acuerdo a la clasificación propuesta por King (1981) (Tabla 1).

En el ensayo de toxicidad aguda el suelo presentó un nivel de toxicidad Indeterminado de acuerdo a la escala propuesta por Cornelio (2001) (Tabla 3).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.2 Caracterización de los hidrocarburos

8.2.1 Determinación de densidad relativa (°API)

En la Tabla 6 se muestra la densidad relativa (gravedad específica), la clasificación de los tipos de petróleos crudos de acuerdo a los grados API (American Petroleum Institute) y los valores obtenidos de la determinación de densidad relativa (°API) por el método del hidrómetro ASTM-D 1298-85. Los cuatro tipos de petróleos crudos entraron dentro los rangos establecidos para cada uno, validando así el diseño experimental.

Tabla 6. Grados API y densidad relativa (gravedad específica) de los hidrocarburos.

Tipo de petróleo	Rangos °API	°API obtenidos	Densidad Relativa
Ligero	> 31.1	36.6	0.84
Mediano	22.3 – 31.1	27.4	0.89
Pesado	10.0 – 22.3	15.0	0.97
Extrapesado	< 10.0	3.4	1.05

8.2.2 Fraccionamiento de los hidrocarburos del petróleo

El fraccionamiento de los hidrocarburos se realizó por cromatografía en columna empleando diferentes solventes. En la Figura 10 se muestra las proporciones de cada una de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos, aromáticos, polares y asfaltenos) de los cuatro petróleos crudos. En el petróleo crudo ligero predominaron los compuestos alifáticos, mientras que para el petróleo extrapesado (intemperizado) predominaron más los compuestos polares.

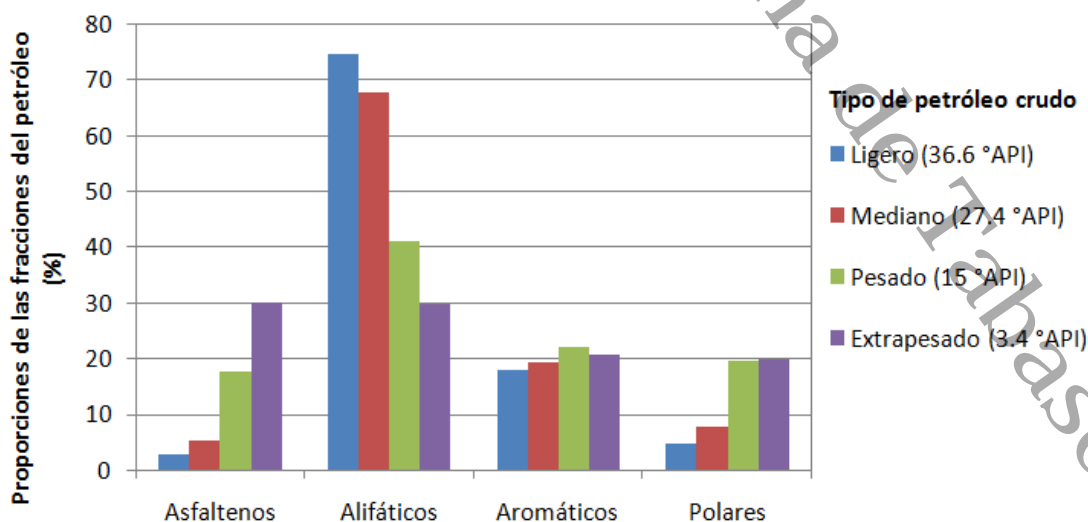


Figura 10. Fraccionamiento de los hidrocarburos del petróleo

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Al disminuir la densidad relativa ($^{\circ}$ API) en el petróleo ligero los compuestos alifáticos disminuyeron de manera proporcional al aumento de los asfaltenos, esta misma tendencia de aumento siguen los compuestos polares a partir de un valor de 15° API, después de éste se mantiene constante. Los componentes aromáticos se mantuvieron constantes oscilando en 17.82% a 22.02%.

Para confirmar esa proporcionalidad de aumento-disminución de las fracciones se graficaron de manera individual los componentes asfaltenos y polares con respecto a los alifáticos, obteniendo para ambos un valor de coeficiente de correlación lineal de 0.978. Sin embargo la suma de ambos componentes con respecto a los alifáticos da un mejor coeficiente de correlación ($R=0.998$) (Fig. 11).

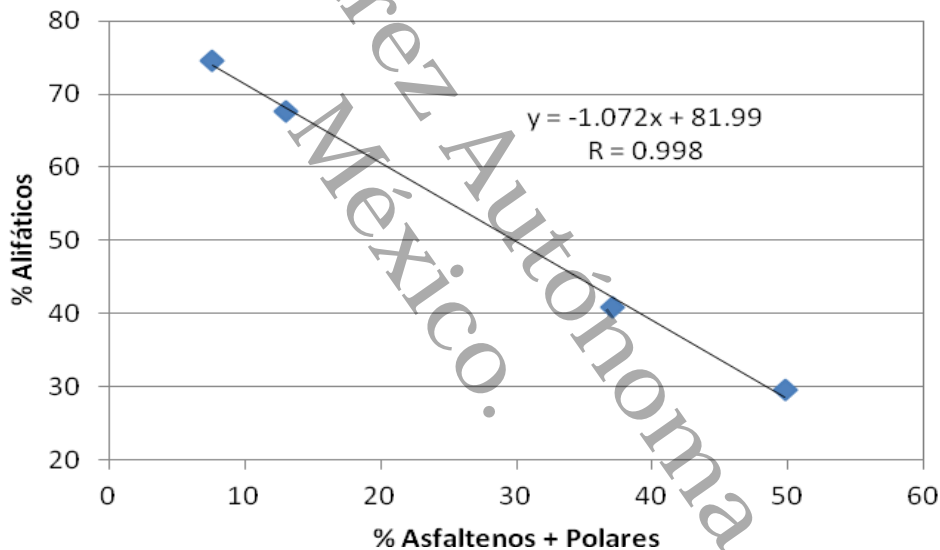


Figura 11. Correlación entre porcentajes alifáticos y porcentajes asfaltenos más polares

Los petróleos más pesados ($>$ densidad relativa) son de menor $^{\circ}$ API y su contenido de compuestos polares son mayores. Malek-Hosseini *et al.*, (2007) menciona que el crudo pesado tiene mayor proporción de resinas y asfaltenos que el crudo ligero, y que estos compuestos no son biodegradables por los microorganismos y las plantas, permaneciendo en el suelo durante muchos años.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.3 Parámetros relacionados a la fertilidad en suelo contaminado

8.3.1 Densidad aparente

La densidad aparente inicial del suelo fue de 1.10 g/cm³. Los valores obtenidos con los suelos contaminados mostraron diferencias altamente significativas (ANOVA, P<0.001) entre los diferentes petróleos y concentraciones; siendo el petróleo mediano y pesado, así como la concentración de 20 000 ppm del petróleo extrapesado y de 80 000 ppm del petróleo ligero los que disminuyeron la densidad por debajo del suelo testigo (Fig. 12). En general se observó una tendencia de disminución de la densidad aparente conforme aumentó la concentración de los petróleos para la mayoría de los casos.

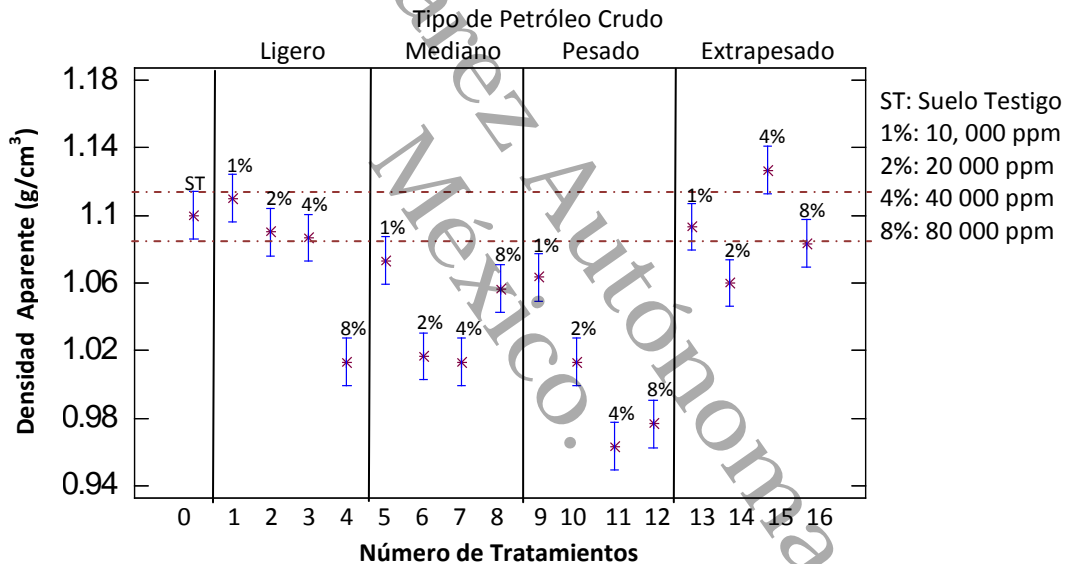


Figura 12. Valores promedio de densidad aparente. Valores fuera del rango del suelo testigo (ST) son estadísticamente diferentes.

En la determinación de este parámetro se considera a las partículas del suelo tanto como al aire en los espacios porosos. El aumento del espacio poroso se le puede atribuir a la viscosidad de los hidrocarburos del petróleo ya que estos favorece la aglomeración de partículas (Martínez y López 2001; Torres *et al.*, 2007; Adams *et al.*, 2008a); así como la menor densidad de los petróleos con respecto al suelo, al aumentar la concentración de los hidrocarburos totales del petróleo la densidad aparente disminuyó. La densidad aparente en el petróleo

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

extrapesado no mostró una tendencia definida, esto debido a la mayor viscosidad del petróleo que no permite ser bien mezclado con el suelo, esta falta de homogeneidad se podría estar reflejando con las variaciones de la densidad.

La disminución de la densidad aparente significa que está disminuyendo la masa del suelo, y se presenta un incremento en la porosidad. Desde el punto de vista agrícola, los valores bajos de densidad aparente se asocian con una condición general más apropiada para los cultivos (Narro, 1994). Sin embargo, los suelos presentan compactación como resultado de pisoteo de animales y personas. La compactación se puede intensificar cuando se presentan hidrocarburos residuales en el suelo, estas estructuras químicas presentan “terminales pegajosas” las cuales incrementan su viscosidad y adherencia al suelo reduciendo la capacidad de éste para retornar a su estado normal (Adams *et al.*, 2008a).

8.3.2 Densidad Real

En la caracterización inicial el suelo tuvo una densidad real de 2.36 g/cm^3 . Los valores de la densidad real del suelo contaminado mostraron una marcada tendencia general de disminución conforme aumentaba la concentración de los petróleos (ANOVA $P < 0.001$). Esta disminución se puede atribuir a la menor densidad de los diferentes petróleos con respecto a la densidad del suelo. El método se basa en el desplazamiento del aire contenido en los poros del suelo por el agua, con el objetivo de medir solo el volumen de las partículas minerales; por lo que otro factor que pudiera estar influyendo en la disminución de la densidad real es la interferencia del carácter hidrofóbico de los hidrocarburos del petróleo; es decir, la repelencia al agua, lo que provoca que no haya un desplazamiento completo del aire en el espacio vacío (causando un atrapamiento de aire), con lo cual se estaría sobre estimando el valor de las partículas minerales, ya que al volumen de éstas se suma el volumen de aire no desplazado (Guzmán, 2011). Las diferentes viscosidades de los hidrocarburos del petróleo determinan la fluidez de estos; entre menor sea la viscosidad más fluido serán los hidrocarburos del petróleo lo que condiciona el recubrimiento más uniforme de las partículas del suelo.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Con las concentraciones de 10 000 y 20 000 ppm del petróleo mediano y pesado se observa un ligero incremento en la densidad real; sin embargo no son diferentes al suelo testigo de acuerdo al contraste múltiple de rango de Tukey (Fig. 13).

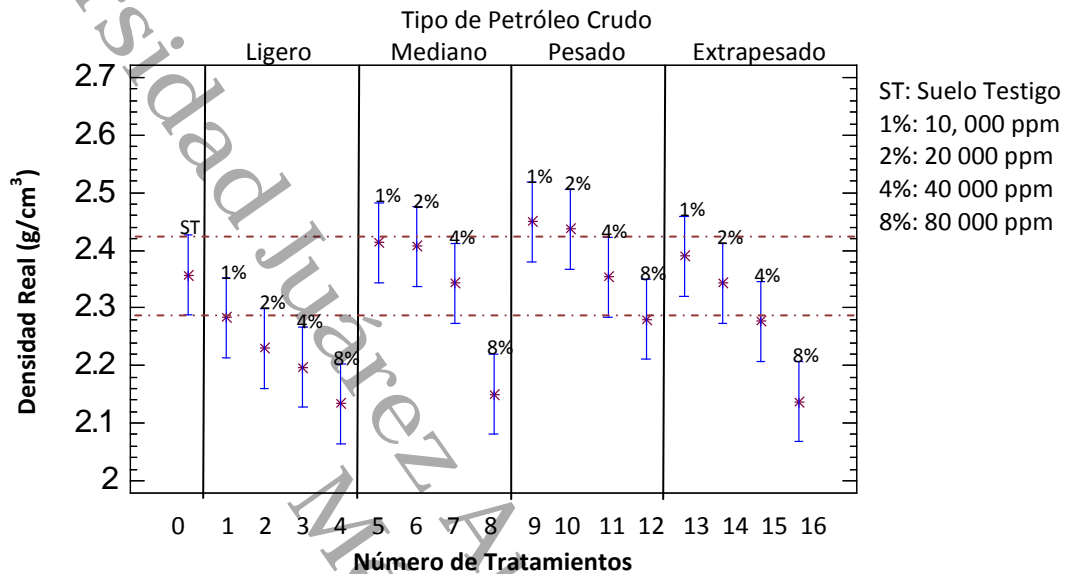


Figura 13. Valores promedio de densidad real. Valores fuera del rango del suelo testigo (ST) son estadísticamente diferentes.

8.3.3 Porosidad (%)

La determinación de la porosidad (%) se calculó de acuerdo a la relación entre la densidad real y densidad aparente del suelo (Aguilera, 1972). Los porcentajes de la porosidad del suelo contaminado con los petróleos mostraron diferencias estadísticas significativas (ANOVA, $P < 0.001$) (Fig. 14).

Los porcentajes de porosidad con el petróleo pesado a las cuatro diferentes concentraciones; así como, las concentraciones de 20 000 y 40 000 ppm del petróleo mediano aumentaron por arriba del testigo y sólo el petróleo extrapesado a la concentración de 80 000 ppm la disminuyó por debajo del testigo.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

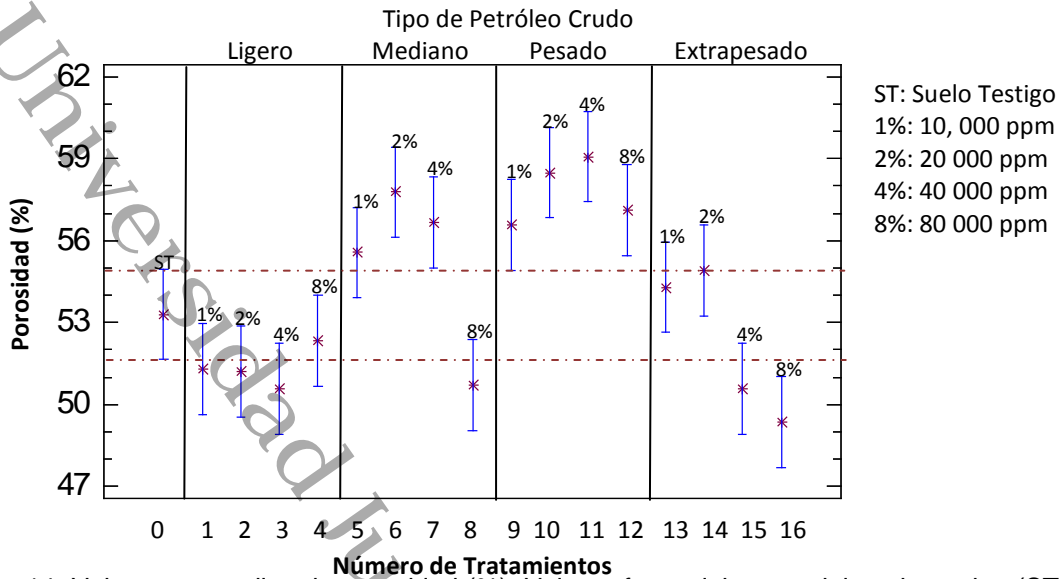


Figura 14. Valores promedio de porosidad (%). Valores fuera del rango del suelo testigo (ST) son estadísticamente diferentes.

La variabilidad de la densidad aparente y la densidad real se ven reflejadas directamente en la porosidad; por lo que podría interpretarse que el petróleo le está confiriendo al suelo un efecto positivo al incrementar la porosidad y con ello favoreciendo la aireación interna del suelo, el desarrollo de las raíces y la capacidad de la planta para obtener agua y nutrientes (Porta, 1999; Narro, 1994). Pero esto es poco probable. Este efecto puede ser debido a las interferencias en las determinaciones de densidad real y densidad aparente producidas por los mismos petróleos tales como la menor densidad con respecto a la densidad del suelo, las diferentes viscosidades, el carácter hidrofóbico, el atrapamiento del aire en los poros del suelo, así como la interferencia entre las fuerzas de adhesión-cohesión-tensión superficial del agua lo que origina espacios vacíos y ocasiona una disminución en la densidad.

En general las densidades del suelo (aparente y real) tendieron a mantenerse o bajar por debajo del suelo testigo con la presencia de los diferentes tipos de petróleos (Figura 12 y 13) el efecto fue más marcado con el petróleo mediano y pesado; lo cual es reflejado con un aumento de la porosidad del suelo. Cabe mencionar que estos análisis están basados en suelos libres de contaminación por lo que en una situación real es probable que no se presente este efecto. Sino que

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

por el contrario la presencia de los hidrocarburos residuales del petróleo en el suelo, aumentan la adherencia y reducen la capacidad del suelo para retornar a su estado normal al momento de una compactación (Adams *et al.*, 2008a); interfieren en los procesos de transferencia de CO₂ y el O₂ (Porta, 1999) a través de él; y reducen las cavidades formadas por la fauna del suelo (lombrices), impidiendo así la penetración y desarrollo de raíces, reduciendo con ello la producción primaria.

8.3.4 Textura

La proporción porcentual de arena en la mayoría de los casos fue incrementando conforme aumentó la concentración del petróleo mostrando diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) con respecto al suelo testigo. Los petróleos ligero y mediano a la concentración de 10 000 ppm; así como, los petróleos ligero y extrapesado a la concentración de 20 000 ppm no son diferentes del suelo testigo de acuerdo al contraste múltiple de rango de Tukey. Mientras que a 10 000 ppm para los petróleos mediano y pesado éste incrementa su valor por arriba del testigo acentuando más este incremento conforme aumentó la concentración (Fig. 15).

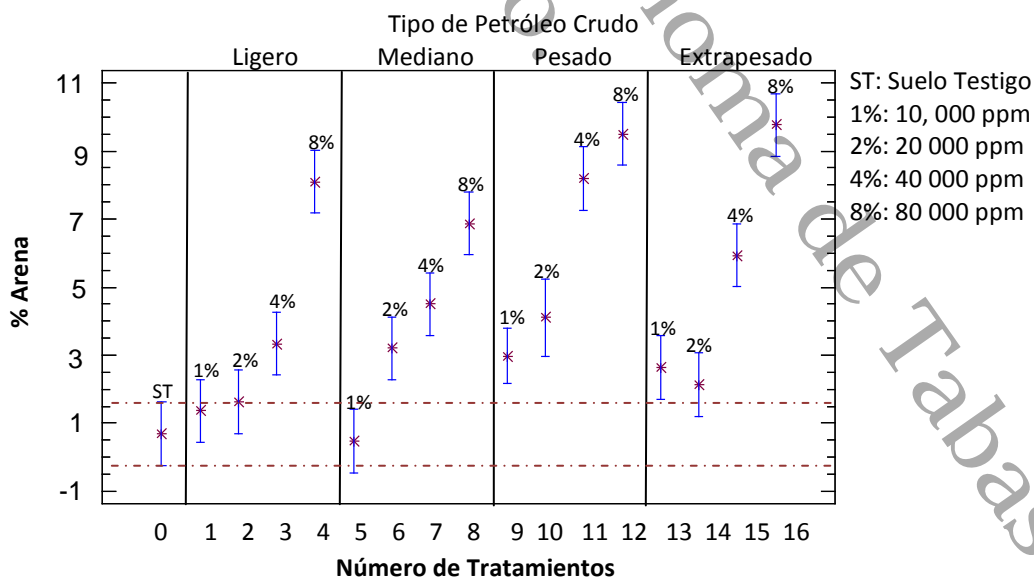


Figura 15. Resultado de los porcentajes de arena.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La proporción porcentual de las arcillas mostró una tendencia general de disminución conforme incrementó la concentración. Este mismo efecto observó Martínez en el 2001 con un suelo contaminado con petróleo crudo pesado (combustóleo) en donde los valores de las arenas aumentaron en tanto que el valor de las arcillas disminuyó. El porcentaje de arcilla de los diferentes petróleos disminuyó por debajo del suelo testigo conservando esta tendencia de disminución conforme aumentaba la concentración (Fig. 16).

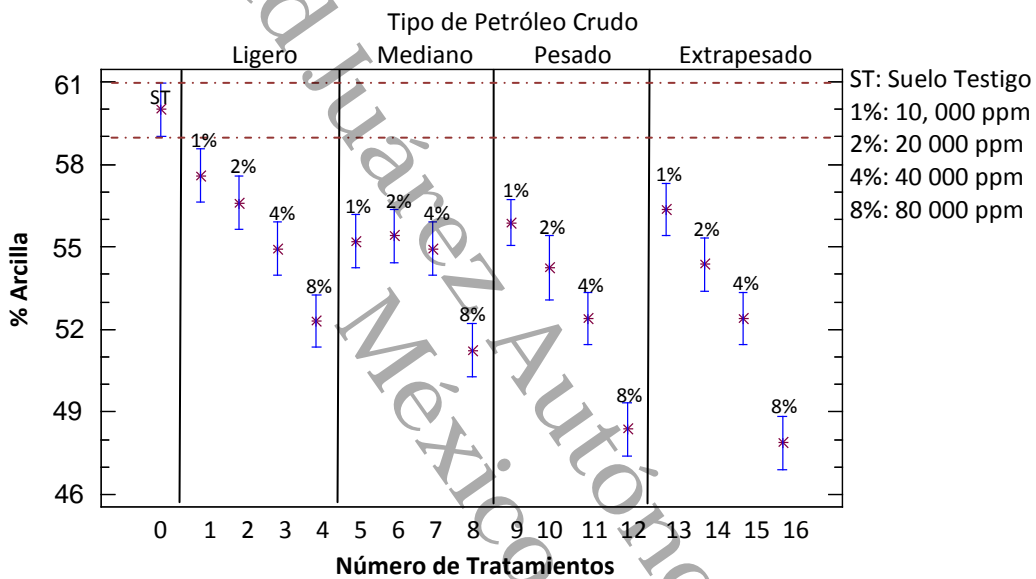


Figura 16. Resultado de los porcentajes de arcillas

En general, se observa un efecto de aumento-disminución de las arenas y arcillas respectivamente conforme aumenta la concentración. Los porcentajes de limo incrementaron; sin embargo no se observa una tendencia definida como en el caso de las arenas y arcillas (Fig. 17), es probable que los porcentajes de limo se vean compensados por las arcillas que se aglomeran a un tamaño similar a éste y por eso no se ve la variación tan marcada. A la misma vez que parte de arcillas y limo se aglomeran hasta adquirir un tamaño de arena.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

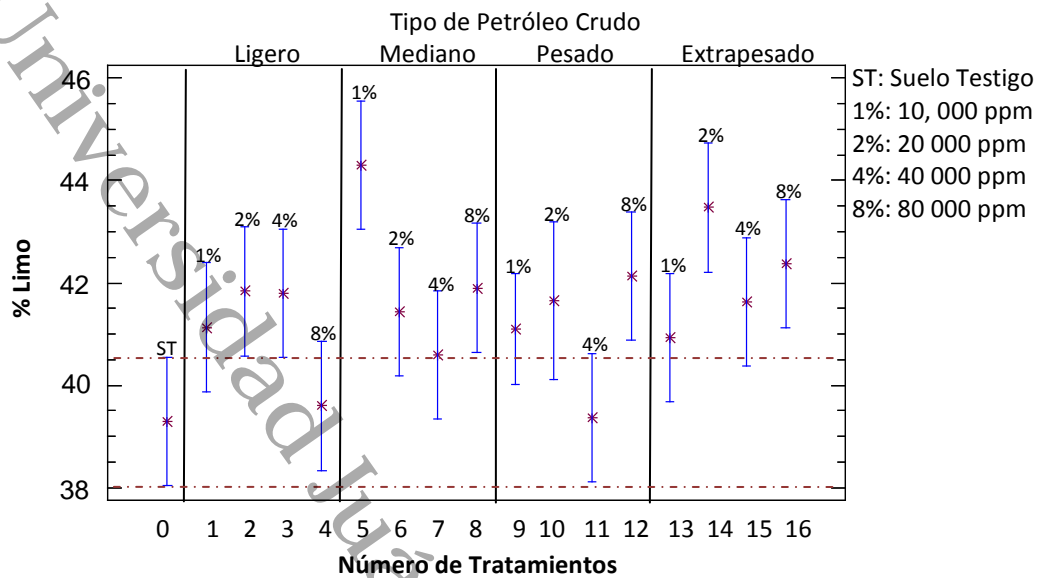


Figura 17. Resultado de los porcentajes de limo

Es importante señalar que no están cambiando las fracciones minerales sino que la viscosidad de los hidrocarburos del petróleo aumenta su adherencia al suelo lo que puede estar ocasionando el aglomeramiento de las partículas más pequeñas (arcillas y limos) en partículas de mayor tamaño que estuviera sedimentándose como arenas lo que sobreestima su cantidad.

Adams *et al.*, (2008a) obtuvieron datos en donde se evidenció que la fracción pesada actúa como aglomerante, pegando las partículas finas en el suelo (arcillas) en partículas más gruesas (tamaño de arena).

8.3.5 Persistencia de la repelencia

La persistencia de la repelencia al agua en el suelo se evaluó con la medición de WDPT (Water Drop Penetration Time); es decir, el tiempo de penetración de una gota de agua en el suelo. Un suelo se considera repelente al agua si una gota de agua colocada sobre su superficie tarda más de 5 segundos en ser absorbida completamente (Jaramillo, 2006). El WDPT medido para los diferentes tratamientos fue altamente significativo ($P=0.0001$); de acuerdo a la clasificación de Dekker & Jungerius (Tabla 2) para este tipo de suelo arcilloso puede soportar

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

una concentración de 20 000 ppm de un petróleo crudo ligero sin causar problemas de repelencia, a mayores concentraciones de hasta 80 000 ppm el suelo se vuelve ligeramente repelente al agua. Para el caso del petróleo mediano las cuatro diferentes concentraciones hacen al suelo ligeramente repelente al agua; sin embargo, se observa la tendencia que al aumentar la concentración los valores se van acercando al límite para un suelo fuertemente repelente. Con el petróleo pesado sólo la concentración de 10 000 ppm mostró una ligera repelencia mientras que con las demás concentraciones resultó fuertemente repelente (Fig. 18).

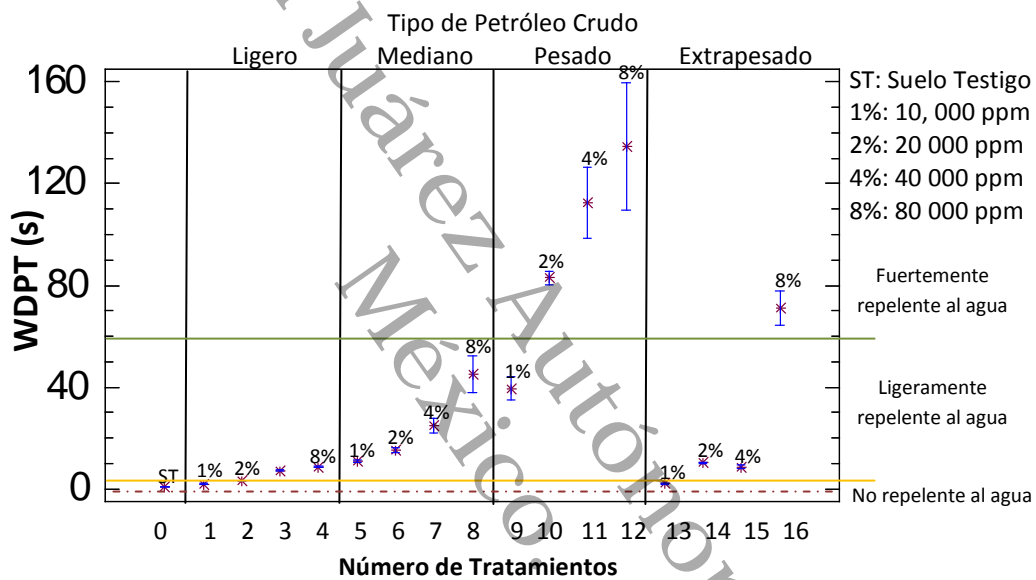


Figura 18. Valores promedio de persistencia de la repelencia (WDPT)

El petróleo extrapesado no muestra un comportamiento definido en comparación con los demás petróleos crudos; es probable que debido a su viscosidad el petróleo no logre mezclarse bien con el suelo y esta heterogeneidad sea reflejada en varios resultados. Es importante mencionar que el petróleo extrapesado ya se encontraba intemperizado al momento de contaminar el suelo; es decir, era físicamente ya un sólido por lo cual se calentó para disminuir su viscosidad y tratar de mezclar lo mejor posible con el suelo. Los petróleos crudos que comúnmente presentan contingencias ambientales son de fracción ligera, mediana y pesada (ejemplo: gasolina, gasóleo y combustóleo); estos al tener mayor fluidez logran

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

recubrir mejor las partículas del suelo, así mismo una mejor distribución permitiendo ser absorbidos/adsorbidos por las arcillas y la materia orgánica. Los hidrocarburos remanentes de estas fracciones son los que se van intemperizando y afectan a la fertilidad del suelo con la compactación, la reducción de retención de humedad y/o nutrientes, un bajo aprovechamiento del agua, y por lo tanto un bajo rendimiento de forrajes y cultivos (Zavala *et al.*, 2005; Adams *et al.*, 2008a).

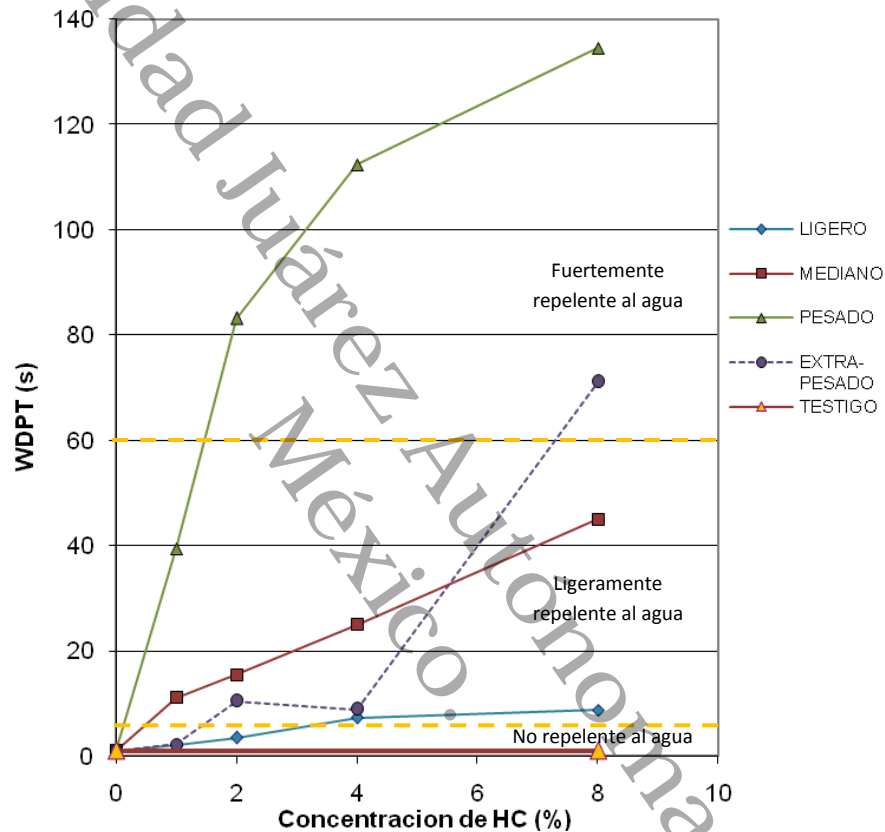


Figura 19. Relación entre los valores de WDPT y la concentración de hidrocarburos.

En la Figura 19 se presenta el efecto que tiene los diferentes petróleos crudos en la persistencia de la repelencia al agua. El petróleo ligero a altas concentraciones (40 000 y 80 000 ppm) le confiere al suelo una ligera repelencia al agua; sin embargo, los hidrocarburos del petróleo de la fracción ligera son muy volátiles y no perduran en un ambiente tropical (Eweis *et al.*, 1999; Adams *et al.*, 2008a). El petróleo mediano a la concentración de 10 000 ppm incrementó en aproximadamente 10.4 veces el valor del WDPT del suelo testigo y 5.4 veces el

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

valor con respecto al petróleo ligero (WDPT de 2.06 ± 0.09 s a 11.14 ± 1.01 s). Convirtiendo al suelo de no repelente a ligeramente repelente al agua en todas las concentraciones. El cambio de la magnitud del petróleo mediano con respecto al petróleo ligero se mantuvo constante conforme aumentaba la concentración (Aprox. 5 veces). Los compuestos de bajo peso molecular de esta fracción son de rápida biodegradación por lo que su afectación es de corta duración, la degradación de los alcanos produce compuestos oxidados los cuales son menos volátiles y permanecen como hidrocarburos residuales en el suelo (Eweis *et al.*, 1999). La concentración de 10 000 ppm del petróleo pesado incrementó 36.8 veces el valor del WDPT del suelo testigo confiriéndole al suelo una ligera repelencia al agua; las demás concentraciones convirtieron al suelo a fuertemente repelente al agua, incrementando hasta 125 veces el valor de WDPT del suelo testigo a la concentración de 80 000 ppm.

Adams *et al.*, (2012c Inédito) realizaron una caracterización por FTIR de seis petróleos crudos con diferentes grados API, en la caracterización predominaron tres grupos funcionales polares (sulfonilo, éter, grupo aromático carbonilo) en los aceites pesados. La abundancia relativa de los grupos funcionales fue normalizada (en base por ciento con respecto a la altura del pico de la absorbancia del grupo saturado a ~ 1376 nm) y sumadas para producir un Índice de Intemperización (Weathering Index, WI). Se obtuvo una regresión lineal entre el WI y la gravedad específica de los petróleos crudos con una excelente correlación ($R=0.998$) con la siguiente ecuación $y=2.0526x-0.1337$. Esta ecuación permite determinar el WI del petróleo crudo y estimar la abundancia relativa de los grupos polares que impactan a la fertilidad del suelo, a partir de un solo dato la gravedad específica del petróleo. Esta ecuación fue empleada para calcular el WI de los cuatro diferentes petróleos crudos y graficado con los valores del WDPT de los petróleos ligero, mediano y pesado (Fig. 20).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

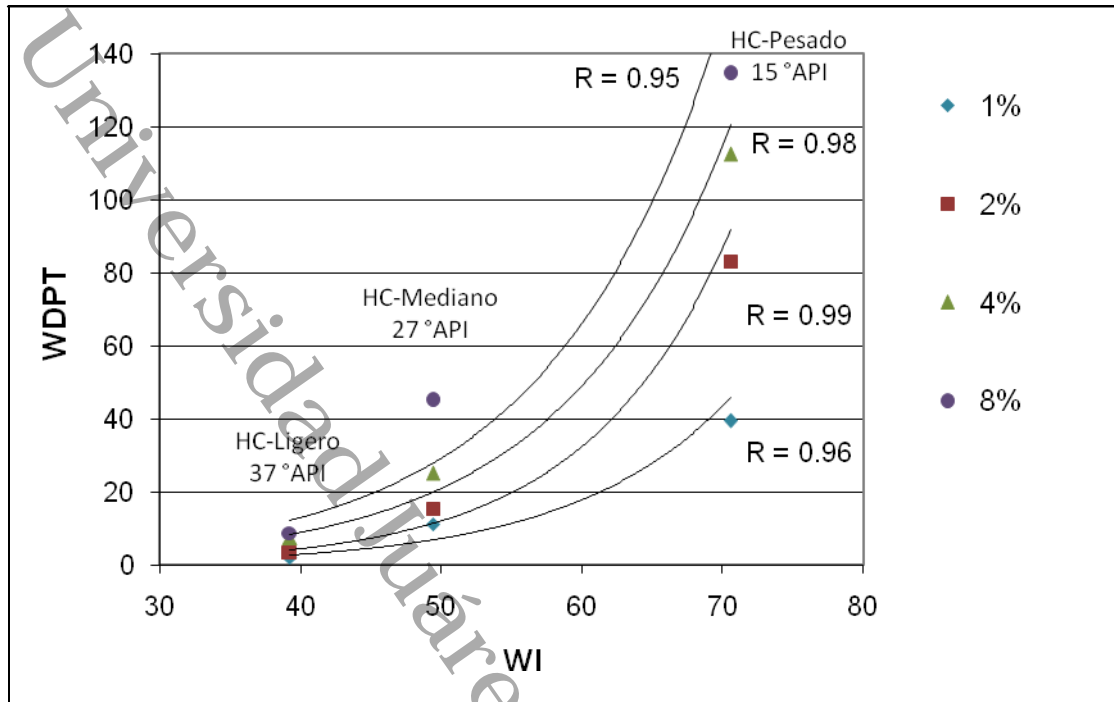


Figura 20. Correlación exponencial entre los valores de WDPT y el índice de impenetración (WI)

Los valores de WDPT mostraron un aumento exponencial de la repelencia al agua con el aumento de los valores del WI con un valor del coeficiente de correlación mayor a 0.9. Se puede observar que al aumentar la concentración del petróleo (en %) los valores de WDPT aumentan, en el petróleo ligero ese aumento es de 4 veces el valor de WDPT que van de 2.06 ± 0.09 s al 1% hasta 8.72 ± 0.38 s al 8%. Se puede observar que al disminuir la densidad relativa de los petróleos crudos ($^{\circ}$ API) aumenta el índice de impenetración (WI) y a la par de este aumenta exponencialmente la repelencia al suelo (WDPT).

8.3.6 Severidad de la repelencia

La severidad de la repelencia al agua es el grado de resistencia que opone el suelo al humedecimiento por el agua, durante un tiempo limitado de contacto entre las fases sólida y líquida (Roy y McGill, 2002). Este análisis se determinó con el Método MED 10; las cuatro concentraciones del petróleo pesado ocasionaron en el suelo una repelencia muy severa al agua (MED >3.2); mientras que, para el petróleo mediano se observó este mismo efecto sólo con las concentraciones de

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

40 000 y 80 000 ppm y en el petróleo extrapesado sólo con la concentración de 80 000 ppm (Fig. 21). En los petróleos mediano y extrapesado se observó una tendencia marcada de incremento del grado de severidad conforme aumentó la concentración del petróleo, esta clasificación es de acuerdo a la escala propuesta por King (1981), Tabla 1.

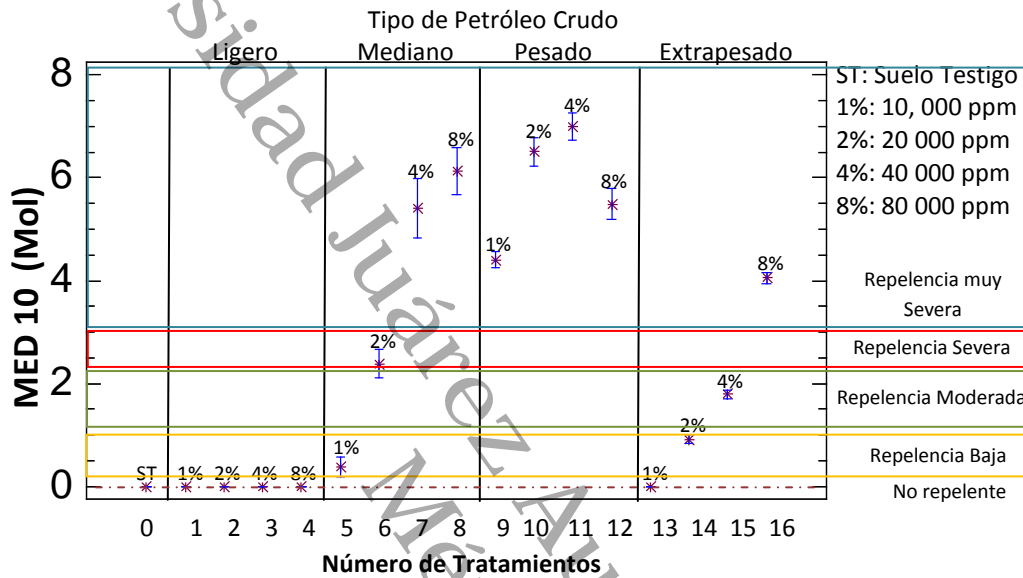


Figura 21. Valores promedio de severidad de repelencia

El petróleo ligero resultó ligeramente repelente al agua en las concentraciones de 40 000 y 80 000 ppm con respecto a la escala de los valores de WDPT por lo que en los valores de severidad de la repelencia del MED 10 resultó no repelente siendo igual al suelo testigo de acuerdo al contraste múltiple de rango de Tukey.

Los diferentes tipos de petróleos crudos impactaron en distinto grado la repelencia del suelo al agua y en general se observó que dicho impacto incrementó conforme incrementaba la concentración de los petróleos en el suelo. Cabe mencionar que estos efectos no se pueden generalizar para los diferentes suelos; la respuesta del suelo a los contaminantes depende del tipo de suelo y la naturaleza de los contaminantes (Singh *et al.*, 2008), estos datos son específicos para el tipo de suelo empleado en este estudio; sin embargo, éste mismo comportamiento se podría esperar en suelos con características similares al suelo arcilloso empleado.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

En el 2011, Ávila realizó un trabajo bajo las mismas condiciones (mismos petróleos crudos y concentraciones) pero empleando un suelo arenoso, a diferencia del suelo arcilloso el efecto en la severidad de repelencia (MED10) fue apreciable a partir de la concentración de 10 000 ppm considerándose un suelo con una repelencia muy severa (MED > 3.2) para todos los petróleos crudos y sus respectivas concentraciones. Esto puede ser atribuido a las diferencias del área superficial de los minerales (arena y arcillas); los suelos arenosos son muy sensibles a cambios pequeños tales como la concentración de petróleo, la temperatura ambiente y la humedad en comparación con un suelo que posea un área superficial mayor (Ávila, 2011). Ejemplo de ello son los HAP en un suelo arcilloso, los minerales de la arcilla contribuyen sustancialmente al comportamiento de absorción de estos, mientras que los HAP asociados con la fracción de arena pueden ser fácilmente liberados en el medio ambiente, por lo que se puede suponer potencialmente un mayor riesgo ambiental (Ni *et al.*, 2008) al quedar disponibles al medio y a la biota.

El fenómeno de la repelencia al agua reduce la capacidad del suelo para absorber y retener agua, estos pueden tener efectos adversos sobre el crecimiento de las plantas (Li *et al.*, 1997). Asimismo induce el flujo preferencial, promueve la escorrentía superficial y la erosión del suelo (Wahl, 2008).

8.3.7 Capacidad de Campo

La capacidad de campo es el contenido de humedad del suelo al cual el drenaje interno ha cesado completamente (Guzmán, 2011). Este parámetro se evaluó por el método de la columna de Colman. Los porcentajes de la capacidad de campo para el suelo contaminado con el petróleo pesado a las concentraciones de 20 000 y 40 000 ppm mostraron diferencias estadísticas altamente significativas ($P < 0.0001$) con respecto al suelo testigo (Fig. 22).

El porcentaje de la capacidad de campo del suelo contaminado con el petróleo ligero, mediano y extrapesado, a las diferentes concentraciones; así como, la

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

concentración de 10 000 ppm del petróleo pesado no son diferentes estadísticamente al suelo testigo de acuerdo al análisis múltiple de rango de Tukey. Sin embargo esto no es indicativo de que no haya un efecto por parte de los petróleos crudos. Esta escasa variabilidad de la CC se puede atribuir al efecto de repelencia (carácter hidrofóbico de los hidrocarburos del petróleo) en el suelo impidiendo el escurrimiento normal del agua, lo que estaría interfiriendo en la determinación del parámetro; el cual se basa en la retención de la humedad de una columna de suelo saturado a la que se deja drenar libremente bajo la acción de la fuerza de gravedad hasta alcanzar el equilibrio (Aguilar, 1988).

Al término de las 24 horas de escurrimiento de las muestras, se observó un sobrenadante de agua principalmente en el suelo contaminado con petróleo pesado (repelencia muy severa), el cual al momento de pesar la muestra húmeda para posteriormente colocarlo en el horno hasta alcanzar peso constante, se estaría sobrestimando la capacidad de campo. El crecimiento y la actividad de las raíces dependen de la capacidad del suelo para almacenar agua por lo que ésta condición puede generar un bajo aprovechamiento del agua, y por lo tanto una baja eficiencia evaluada en términos de productividad (Narro, 1994).

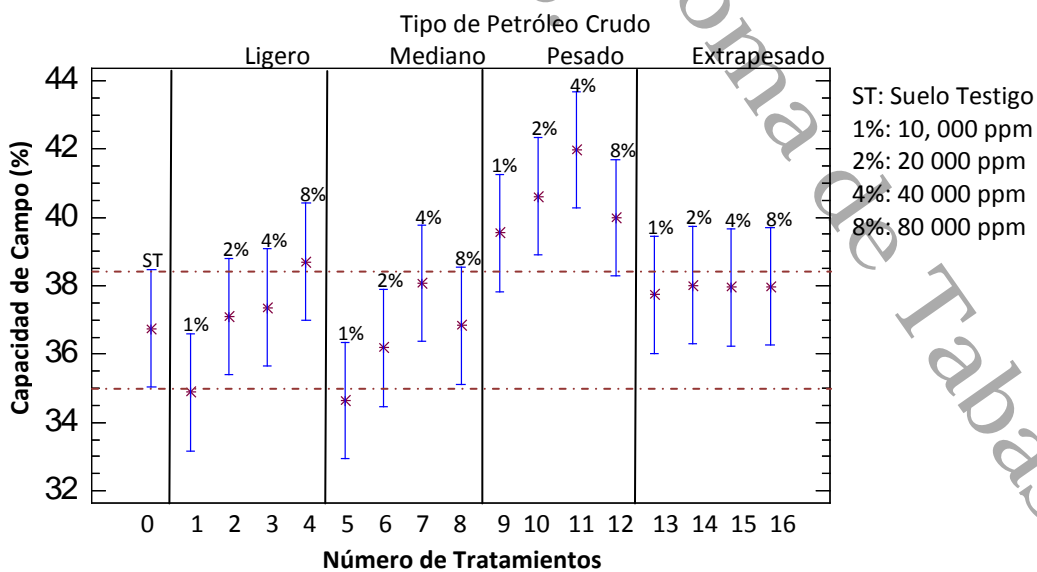


Figura 22. Valores promedio de capacidad de campo (%). Valores fuera del rango del suelo testigo (ST) son estadísticamente diferentes.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.3.8 Humedad Crítica

El contenido de humedad crítica es el porcentaje de humedad por encima del cual el suelo no presenta repelencia al agua (Dekker y Ritsema, 1994; Lichner *et al.*, 2006). Se determinó la humedad crítica a las muestras que mostraron una repelencia severa al agua, tal fue el caso del petróleo pesado y la concentración de 80 000 ppm del petróleo extrapesado. A continuación se muestran los resultados (Fig. 23).

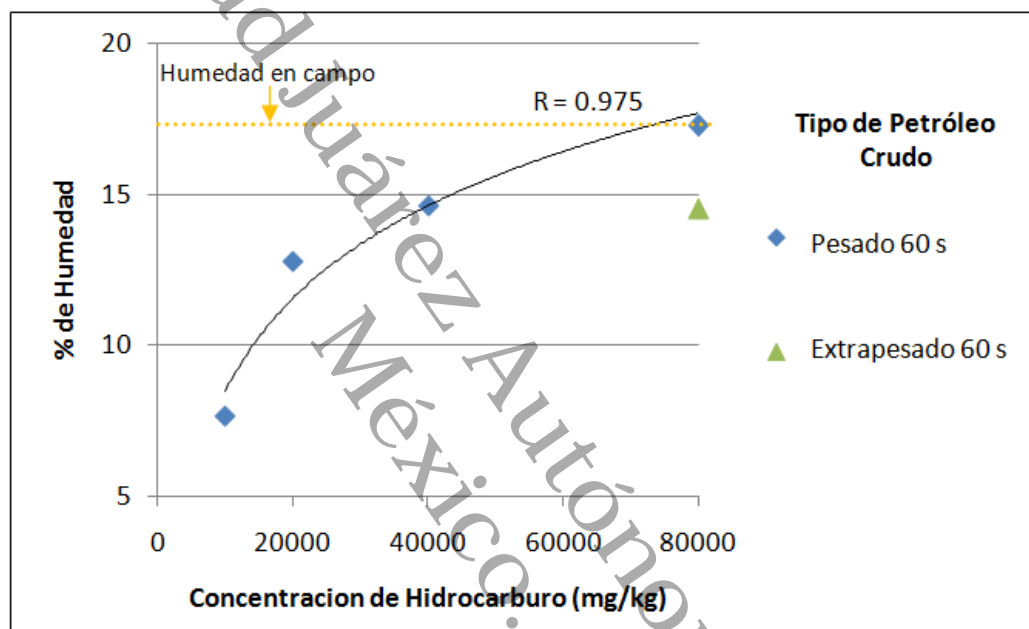


Figura 23. Correlación logarítmica entre los porcentajes de humedad y la concentración de hidrocarburo.

Aunque el suelo contaminado mostró un nivel de repelencia muy severo al agua, en campo es posible que no represente un problema debido a dos razones. Una de ellas es que la humedad en campo del suelo vertisol en la estación de secas (mes de mayo) es de por lo menos 17% de humedad; para que el suelo contaminado presente repelencia en campo tendría que llegar por debajo del 17% de humedad para una concentración de 80 000 ppm del petróleo pesado y 8% de humedad para una concentración de 10 000 ppm; este porcentaje de humedad es el que se requiere para que el agua entre en 60 s y se considere repelente (Fig. 23).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Es importante mencionar que el valor de humedad en campo del suelo vertisol se estimó a partir del dato de humedad en campo de un suelo fluvisol en el mes de mayo (17% humedad). Por la diferencia en el porcentaje de arcillas el vertisol, va a tener aún mayor capacidad de retener agua por lo que su valor estaría por arriba del valor del suelo fluvisol.

La segunda razón por la cual es posible que el suelo no presente problema de repelencia en campo es debida a los procesos de expansión y contracción de las arcillas. En la temporada de secas se forman grietas permitiendo que cuando llueva el agua escurra hacia su interior y empiece a humedecer al suelo desde abajo donde el suelo es más húmedo (Fig. 5).

Cuando el suelo esta húmedo las arcillas se encuentran expandidas a un nivel de humedad lo suficientemente alto como para no presentar repelencia, y en la temporada de secas las arcillas se contraen y forman grietas lo que favorece que cuando llueva estas se llenen y humedezcan el suelo. Aunque este fuera repelente en la parte superficial, el suelo no se verá afectado en su disponibilidad del agua.

Cuando las arcillas se hidratan aumentan su volumen, las grietas se cierran y expulsan a las arcillas del interior al exterior; es decir, mantienen un constante reciclado interno del material del suelo, lo que favorece la dilución natural del contaminante en cuestión y con ello reduce su impacto sobre él (Fig. 6).

8.3.9 Toxicidad

Los niveles de toxicidad aguda de las muestras contaminadas fueron determinados con la escala propuesta por Cornelio en el 2001 (Tabla 3). Las muestras que no presentaron un valor del coeficiente de correlación mayor a 0.9 en la relación dosis-respuesta se consideraron no tóxicas y por consiguiente se les asignó el valor de 10.5 UT.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

En la Figura 24 se muestran los valores obtenidos de las unidades de toxicidad de las muestras. Estadísticamente no existen diferencias significativas (Kruskal Wallis, $P=0.559$); el suelo testigo obtuvo un nivel de toxicidad Indeterminado (11.05 UT), mientras que el suelo contaminado con los cuatro petróleos crudos mostraron un nivel de toxicidad No tóxico/casi nulo (< 10.5 UT).

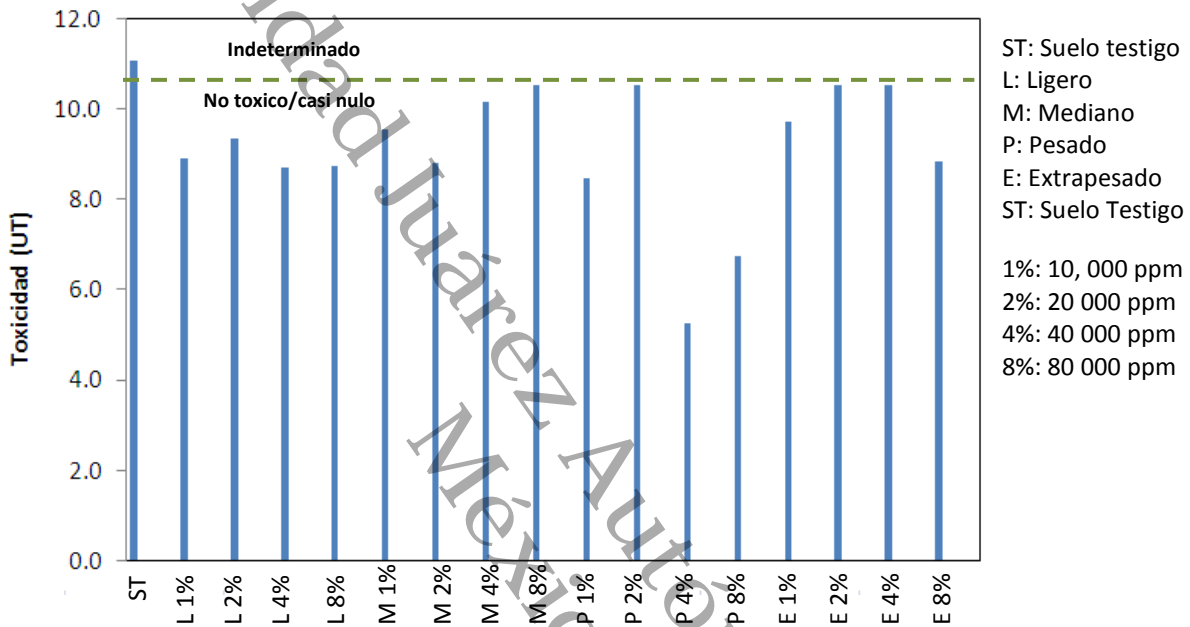


Figura 24. Resultados de toxicidad aguda

Un rasgo característico de los suelos vertisoles es que está dominado por el comportamiento de la mineralogía de montmorillonita (Silicatos laminares 2:1) en los ciclos de humedecimiento y secado. Estos minerales de arcilla debido a su elevada área superficial, poseen una gran capacidad tanto de absorción y adsorción (Masomeh *et al.*, 2010; Bohn *et al.*, 1993; Reddi y Inyang, 2000). Con la presencia de petróleo crudo en el suelo la adsorción puede ocurrir a través de una unión física o química entre las partículas del suelo y los hidrocarburos del petróleo (Saeid *et al.*, 2006). Es probable que no se haya presentado un efecto de toxicidad aguda en las muestras contaminadas con petróleo crudo debido a esta capacidad de las arcillas; Fine (1997) menciona que las fracciones del petróleo se alojan como gotas en los poros o pueden ser sorbidas por la materia orgánica y la

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

arcilla; lo que provoca que el petróleo se encuentre no biodisponible en el medio ambiente y no presente un posible riesgo ambiental.

El contenido de materia orgánica es el factor del suelo más directamente relacionado con la sorción de muchos compuestos orgánicos; nuestro suelo en particular obtuvo 3.77% MO. El área superficial y la capacidad de adsorción de la MO son mayores que la de los minerales de silicatos laminares (Bohn *et al.*, 1993). El mayor contenido de materia orgánica en los suelos con derrames de petróleo indica que esta propiedad retiene fracciones de hidrocarburos totales del petróleo (Fine *et al.* 1997; Zavala *et al.*, 2005).

La toxicidad de los hidrocarburos es muy variable. Los hidrocarburos de la fracción ligera (C5 –C10) a altas concentraciones inhiben la degradación de muchos hidrocarburos por que como solventes rompen la membrana lipídica (Eweis *et al.*, 1999; Adams *et al.*, 2008a); además estos compuestos son muy volátiles. Sin embargo, a la concentración de 80 000 ppm del petróleo ligero en el suelo arcilloso empleado en el estudio no mostró toxicidad aguda (UT < 10.5).

En el 2006, Saeid *et al.*, evaluó la adsorción de sustancias orgánicas de un petróleo ligero (gasolina) por las arcillas de bentonita (montmorillonita), las investigaciones indican que los cationes de amonio cuaternario como hexadeciltrimetil - amonio (HDTMA) interactúan con las arcillas de bentonita natural y reemplazan los cationes intercambiables inorgánicos en sus partículas. Como resultado del mayor tamaño de los cationes HDTMA, la distancia interlaminar (o unidad de espesor de partículas) de los minerales aumenta y el espacio adicional que se produce en las partículas, facilita la atracción de otros compuestos orgánicos del tipo BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno, la fracción aromática peligrosa de las gasolinas (Petróleo crudo ligero).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.3.10 Determinación de HTP en el suelo contaminado

8.3.10.1 Método EPA 418.1 Infrarrojo

Se realizó la determinación de hidrocarburos totales del petróleo mediante el método EPA 418.1 (modificado) el cual emplea como solvente de extracción el tetracloroetileno. El método se basa en el hecho de que los enlaces químicos tienen frecuencia de vibraciones específicas, y estas son medidas en la región de infrarrojo del espectro electromagnético. Para el caso de los HTP, mide la absorción producida por los cambios de vibración-rotación de los enlaces C-H de los hidrocarburos (Fernández *et al.*, 2006; Irwin, 1997). En la Figura 25 se muestran las concentraciones de HTP obtenidas del suelo contaminado.

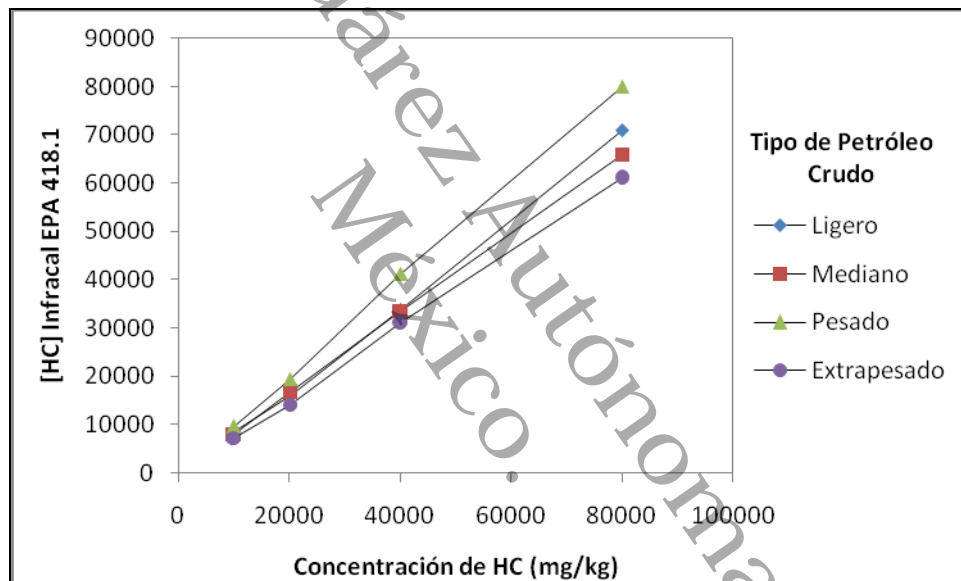


Figura 25. Resultados de la determinación de HTP por el método de EPA 418.1 (Modificado)

El petróleo pesado tuvo las concentraciones más cercanas a las esperadas; los valores bajos en el petróleo ligero y el petróleo mediano se pueden atribuir al mayor contenido de compuestos volátiles (75% y 68% de alifáticos respectivamente). Durante el proceso de contaminación del suelo estos compuestos pudieron haber tenido pérdidas por volatilización favorecidas por el uso de la batidora y el molido de la muestra. El petróleo extrapesado tuvo las concentraciones más bajas esto puede deberse a la heterogeneidad de la muestra y a pérdidas de petróleo por su adherencia a los equipos (molino).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

8.3.10.2 Método EPA 1664-A Soxhlet

La extracción Soxhlet es un procedimiento para la extracción de compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles de sólidos, como suelos, lodos y residuos. El solvente debe tener una alta volatilidad porque debe ser removido al final de la extracción para concentrar el analito de interés (Weisman, 1998) por lo cual se empleó como solvente de extracción al diclorometano para las determinaciones de HTP.

En la Figura 26 se muestran las concentraciones obtenidas de los petróleos crudos en el suelo contaminado.

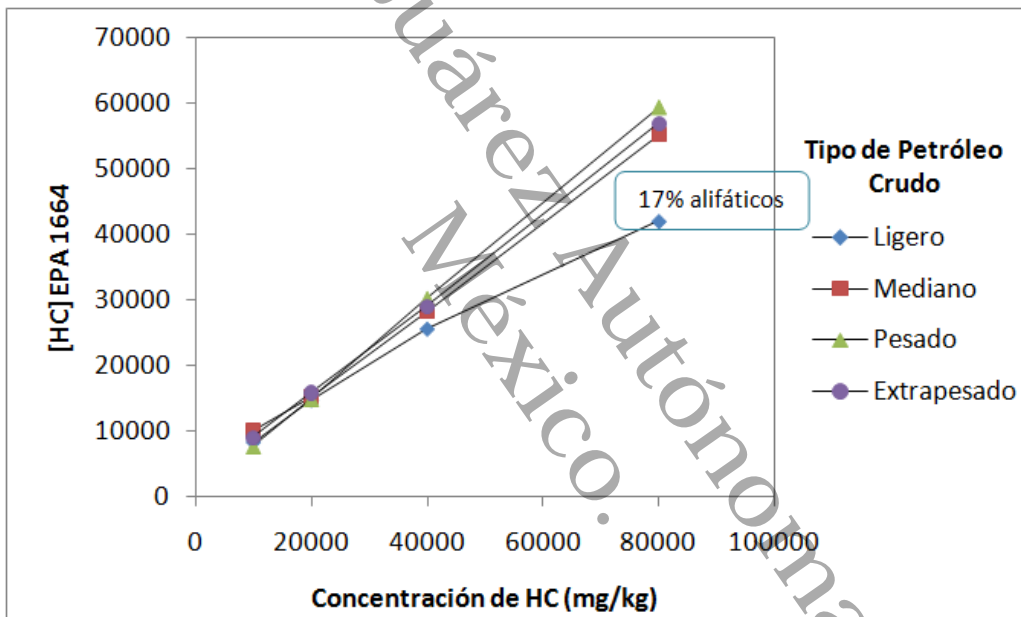


Figura 26. Resultados de la determinación de HTP por el método EPA 1664-A

Se puede observar que el petróleo ligero tuvo las concentraciones más bajas con el método EPA 1664-A. Esto se puede atribuir a que el método es empleado para compuestos no volátiles y semivolátiles, en el caso del petróleo ligero tiene el mayor porcentaje de compuestos alifáticos (75%) que tienen una alta volatilidad. Al recuperar el solvente de extracción se calienta y se deja evaporar favoreciendo al mismo tiempo la volatilización de estos compuestos.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La cuantificación de los hidrocarburos del petróleo fue más eficiente a la concentración de 10 000 ppm. Se observa que al incrementar la concentración del petróleo la eficiencia de extracción del método va disminuyendo; es decir, las concentraciones obtenidas no llegan a las concentraciones con que se contaminó el suelo.

8.3.10.3 Comparación de la eficiencia de extracción entre los métodos EPA 418.1 Infrarrojo y EPA 1664-A Soxhlet

Para fines de comparar la eficiencia se calculó el error relativo y la eficiencia de extracción de las diferentes concentraciones de los hidrocarburos del petróleo obtenidas por ambos métodos con respecto a las concentraciones esperadas (Tabla 7).

Tabla 7. Comparación de la eficiencia de extracción entre los métodos EPA 418.1 (Modificado) y EPA 1664-A

Hidrocarburo	[HC]	ER Infracal	Eficiencia	ER Soxhlet	Eficiencia
Ligero	10 000	16.38	83.62	17.78	82.22
	20 000	20.40	79.60	26.72	73.28
	40 000	15.42	84.58	36.06	63.94
	80 000	11.23	88.77	47.41	52.59
Mediano	10 000	19.33	80.67	1.02	101.02
	20 000	16.79	83.21	23.95	76.05
	40 000	16.21	83.79	29.39	70.61
	80 000	17.53	82.47	30.99	69.01
Pesado	10 000	5.44	94.56	23.09	76.91
	20 000	2.56	97.44	25.34	74.66
	40 000	3.26	103.26	24.35	75.65
	80 000	0.01	99.99	25.77	74.23
Extrapesado	10 000	27.61	72.39	9.64	90.36
	20 000	29.15	70.85	20.62	79.38
	40 000	22.61	77.39	27.24	72.76
	80 000	23.72	76.28	28.82	71.18

En los cuadros se observan los errores relativos más bajos; el método infrarrojo (EPA 418.1) fue el que menor error obtuvo en comparación con el Soxhlet (EPA 1664-A) esto es reflejado como una mayor eficiencia de extracción del método infrarrojo (Fig. 27).

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La eficiencia de extracción del método infrarrojo varía para cada uno de los diferentes petróleos crudos; siendo el petróleo pesado el más exacto esto puede ser atribuido a la baja volatilidad de sus componentes. Para el petróleo ligero y mediano la eficiencia fue del 83% aproximadamente; esto se puede deber a la volatilización de los compuestos alifáticos. El petróleo extrapesado obtuvo la menor eficiencia (74%) con el infrarrojo pero muy cercana al Soxhlet (78%). Estos valores bajos pueden ser atribuidos a la heterogeneidad de la muestra y la pérdida de hidrocarburos al momento de contaminar por su adherencia a los materiales.

Con el método EPA 1664-A (Soxhlet) en general se observa que a la concentración de 10 000 ppm los cuatro petróleos obtuvieron los errores relativos más bajos; conforme incrementó la concentración, el error relativo también aumentó; es decir, la eficiencia de extracción por el soxhlet fue disminuyendo. Esto puede ser atribuido a la saturación del solvente y a que el tiempo de recirculado no haya sido suficiente para remover todos los hidrocarburos del petróleo de las partículas del suelo principalmente arcillas y la menor eficiencia en el petróleo ligero se deba a los compuestos volátiles, a mayor concentración del petróleo ligero la pérdida por volatilización aumentó como se observa en la Figura 27.

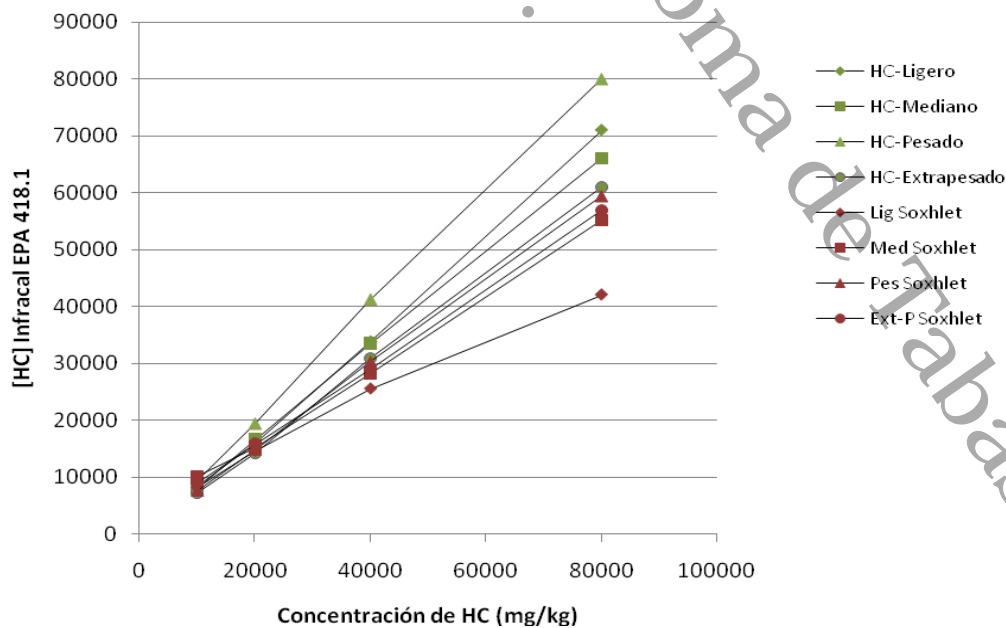


Figura 27. Comparación de la eficiencia de extracción de los métodos.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

9. Conclusiones

En la caracterización de los petróleos crudos se observó que al disminuir los grados API el porcentaje de los compuestos asfaltenos y polares aumentan proporcionalmente a la disminución de los compuestos alifáticos. Con respecto a la fertilidad del suelo los parámetros que resultaron más afectados por los petróleos crudos fueron la textura, la densidad aparente y la capacidad de campo.

El valor de los porcentajes de la arena aumentó conforme el petróleo era más denso y al incremento de la concentración de este; caso contrario fueron las arcillas en donde la tendencia mostrada fue una disminución de los porcentajes. Siendo los petróleos pesado y extrapesado los que mostraron más marcada esta tendencia. La viscosidad de los hidrocarburos del petróleo aumenta su adherencia al suelo lo que puede estar ocasionando el aglomeramiento de las partículas más pequeñas reflejando un aumento de los porcentajes de arena; este aglomeramiento aumenta los espacios porosos en el suelo a lo que se le atribuye la disminución de la densidad aparente del suelo, siendo más marcado con el petróleo pesado. El carácter hidrofóbico de los compuestos no polares de los hidrocarburos del petróleo no permitió el drenaje libre del agua reflejando un aumento en la capacidad de campo con el petróleo pesado. El suelo contaminado con el petróleo pesado y la concentración más alta del petróleo extrapesado mostraron una fuerte repelencia al agua. Sin embargo los porcentajes de humedad para que estos suelos contaminados presenten problemas de repelencia en campo, están por debajo del porcentaje de humedad del suelo en un periodo de secas por lo que puede no presentar problemas de repelencia al agua.

No se presentó toxicidad aguda en el suelo contaminado esto debido al área superficial y la elevada capacidad de adsorción de las arcillas que no permitieron que el petróleo se encontrara biodisponible.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

La cuantificación de los hidrocarburos del petróleo en el suelo tuvo valores más altos de eficiencia con el método EPA 418.1 (modificado). Teniendo una mayor eficiencia con el petróleo pesado.

Los cuatro tipos de petróleo crudo y las cuatro diferentes concentraciones evaluadas impactaron en diferentes grados a los parámetros relacionados con la fertilidad del suelo siendo el petróleo pesado el que mostró un mayor impacto.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

10. Literatura Citada

Adams R.H., J. Zavala C., F. Morales G. 2008a. Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico. II: Afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*, Vol. 33. N° 7. Pp. 483-489.

Adams R.H., F.J. Guzmán Osorio, J. Zavala Cruz. 2008b. Water repellency in oil contaminated Sandy and clayey soils. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 5 (4), 445-454, Autumn 2008.

Adams S.R.A., Morales-Bautista C.M., Torres-Torres J. G. 2012c (Inédito). Characterization of Fresh and Weathered Petroleum from Southern México for Potential Impacts to Soil Fertility.

Morales-Bautista CM, Adams RH, Guzmán-Osorio FJ, Marín-García, DC (2010). Método Modificado para la Determinación de la Gravedad API de Hidrocarburos del Petróleo en Suelo Contaminado. 45º Congreso Mexicano de Química. Riviera Maya, 18 al 22 de septiembre, 2011.

Aguilera, N., Domínguez, I. (1988) Metodología de análisis físico-químicos de suelos, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias Biológicas, México.

Aguilera H., Nicolás y Domínguez R., V. Irma. 1972. Metodología de análisis Físico-Químicos de suelos. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias Biológicas.

Albers, P., 1995. Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. En Hoffman (Ed). *Handbook of Ecotoxicology*, Lewis Publishers, U.S.A., pp. 330-355.

Atlas, R. M. (1981). Petroleum degradation of Petroleum hydrocarbons: Environmental Perspective. *Microbiological reviews*. 45(1): 180-209.

Ávila, A.C.R. 2011. Efectos de los hidrocarburos del petróleo en la fertilidad y toxicidad del suelo arenoso. Tesis de Licenciatura DACBiol-UJAT.

Bohn H. L., McNeal, B. L., O'Connor G. A. (1993). Química del suelo. 1ra ed. Limusa. Grupo Noriega Editores. México. 17 pp

Bohn, H. L., Prosofsky, G. K. and Eckhardt, J. G. (1980). Hydrocarbons adsorption by soils as the stationary phase of gas-solid chromatography. *Journal Environ. Qual.* 9:563-565.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Cepeda D., J.M. 1991. Química de suelos. 2da. edición. Edit. Trillas. México D.F.

Cornelio G., Y. de J. 2001. Evaluación preliminar de toxicidad por plaguicidas (Mancozeb) en aguas y sedimentos en zonas plataneras del río Teapa; Tabasco, México. Tesis de licenciatura. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Deviny, J.S. y Chang, S., 2000. Bioaugmentation for soil bioremediation. En Wise, Trantolo, Cichon, Inyang and Stottmeister (Eds). Bioremediation of contaminated soils, Marcel Dekker, U.S.A., pp. 465-488.

Díaz-Ramírez, I.J. 2004. Biodegradación de hidrocarburos por cultivos mixtos definidos aislados de la rizósfera de *Cyperus Laxus* Lam. Tesis de Doctorado UAM-Iztapalapa.

Domínguez, R.V.I. 2008. Estudio del tratamiento de recortes de perforación mediante un sistema de desorción térmica a baja temperatura. Tesis Maestría DACBiol-UJAT.

Environmental Protection Agency (EPA) (1999). Method # 418.1 Petroleum Hydrocarbons (Spectrophotometric, Infrared).

Eweis, J.B., S.J. Ergas, D.P.Y. Chang, y E.D. Schroeder (1998). Bioremediation principles. Series in water resources and environmental engineering. Mc Graw Hill. New York, 263 p.

Fadda S. Guillermo y Ramón B. Zuccardi (1985). Bosquejo agrologico de la provincia de Tucumán: Introducción a la edafología. ISSN 0325-2523. Facultad de Agronomía y Zootecnia.

Fine, P., E.R. Graber y B. Yaron. 1997. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. Soil Tech. 10: 133-153.

Gee, G.W. ; J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. En: A. Klute (ed.) Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. p. 383-411.

Gutiérrez C.M.C, Zavala C.J. (2002). Rasgos hidromórficos de suelos tropicales contaminados con hidrocarburos. Terra Latinoamericana 20(2): 101-111.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Guzmán, O.F.J. 2010. Escalamiento industrial de la técnica estabilización químico-biológica para la remediación de suelo contaminado con hidrocarburos. Tesis Maestría DACBiol-UJAT.

Huesemann, H. M. (1994) Guidelines for land-treating petroleum hydrocarbon contaminated soils. *J. Soil Contam.* 3: 299-318.

INEGI, 2001. Síntesis de información geográfica del estado de Tabasco. Instituto Nacional de Geografía e Informática. México D.F.90p y Anexo Cartográfico.

Irwin, R.J. 1997. Environmental Contaminants Encyclopedia, total petroleum hydrocarbons (TPH). National Park Service. Water Resource Divisions, Water Operations Branchs. Fort Collins, Colorado.

Jaramillo, D. F. 2006. Repelencia al agua en suelos: Una Síntesis. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* 30 (115): 215-232.

Kanga L. K. 1998. Evaluación de técnicas para el manejo de humedad en celdas de biorremediación para la restauración de sitios impactados por hidrocarburos en el sureste de México. Tesis de licenciatura. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

King, P.M. 1981. Comparison of methods for measuring severity of water repellence of Sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. *Aust. J. Soil Res.* 19:275-285.

Li X, Feng Y, Sawatsky N (1997). Importance of soil-water relationships in assessing the endpoint of biorremediated soil. I. Plant growth. *Plant Soil* 192: 219-226.

Lluch Urpí José. 2008. Tecnología y margen de refinado del petróleo. Ed. Díaz de Santos. Pp:464.

Malek-Hosseini, S., Savaghebi-Firoozabadi, G., Azizi, M., Kalantari, F. and Minai-Tehrani, D. 2007. Study of growth and germination of *Medicago sativa* (Alfalfa) in light crude oil-contaminated soil. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3(1): 46-52, 2007.

Manahan Stanley E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. Universidad Autónoma de Tabasco. Reverté Ediciones. México D.F. pps 306-312.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Marroquín, S.G.J. 2007. Formación de sedimentos durante el hidrotreamiento catalítico de crudos pesados. Tesis de Doctorado IPN.

Martínez M., V.E y López S., F. 2001. Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. Terra, Vol. 19. Nº1. Instituto Mexicano del petróleo. Pps 09-17.

Masomeh S. M., Saeed B., Morteza T. and Ali N. 2010. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. Science and Research Branch of Tehran, Islamic Azad University, Tehran, Iran 2010. Journal of Applied Chemical Researches.

Tila M. Mayo-López, Randy H. Adams, Verónica I. Domínguez-Rodríguez and Francisco J. Guzmán-Osorio, 2010. Organic amendment optimization for treatment of hydrocarbon contaminated soil using the chemical-biological stabilization process. African Journal of Biotechnology Vol. 9(40), pp.7079-7085

Montgomery, Carla W. 2003. Environmental Geology. 6ª ed., McGraw-Hill, Nueva York, EEUA.

Mujica, B.C.F., Méndez, N.J.R., Pino, M.F.B. 2006. Crecimiento de plántulas de frijol (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) en dos suelos contaminados con petróleo.

Narro Farías E. 1994. Física de suelos: con enfoque agrícola. Ed. Trillas. España. pp:195.

Ni, J.Z., Luo, Y.M., Wei, R.R., & Li, X.H. (2008). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size separates and density fractions of typical agricultural soils in the Yangtze River Delta, east China. European Journal of Soil Science, 59(6), 1020-1026.

Norma Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI Análisis de agua y sedimentos-evaluación de toxicidad aguda con *Photobacterium Phosphoreum*-Método de Prueba.

Olán, C.D. 2000. Estimación de niveles permisibles de hidrocarburos totales de petróleo, poliaromáticos carcinogénicos y metales, en el activo cinco presidentes, Tabasco. Tesis de Licenciatura DACBiol-UJAT.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Palma-López D.J., J. Cisneros D., E. Moreno C. y J.A. Rincón-Ramírez. 2007. Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable. Colegio de Postgraduados-ISPOTAB-FUPROTAB. Villahermosa, Tabasco, México.

Palma-López D.J. y A. Triano S. (Comps.) 2006. Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco, Vol. II. Ed. COLEGIO DE POSTGRADUADOS-ISPOTAB. Villahermosa Tabasco, México. 160 Pág.

Pellini L., 2006. Biorremediación estimulada por efluentes cloacales tratados de suelos contaminados con hidrocarburos. Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue. <http://www.tesis.bioetica.org/lp1.htm>

Pemex Refinación (1995). Diccionario de términos de PEMEX. Extraído el día 17 de noviembre de 2010 desde <http://www.energiauacm.org.mx/pdf/DICREF.PDF>.

Porta C., Jaime. López A., Marta y Roquero D., Carlos. 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 2^{da} edición. Edit. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.

Porta, J., López-Acevedo, M., y M. Poch, R. 2010. Introducción a la Edafología. Uso y protección del suelo. 2da edición Mundi-Prensa. Pp 535.

Reddi L.N. and Inyang H.I. (2000). Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications. Marcel Dekker, N.Y. 494 p.

Rivera-Cruz, María del Carmen y Trujillo-Narcia, Antonio (2005). Estudio de toxicidad vegetal en suelos con petróleos nuevo e intemperizado. INCI, jul. 2004, vol.29, no.7, p.369-376. ISSN 0378-1844.

Roy, J. L. and W. B. McGill. 2002. Assessing Soil Water Repellency Using the Molarity of Ethanol Droplet (MED) Test. Soil Sci. 167:8397.

Saeid Gitipour, Akbar Baghvand and Saeid Givehchi , 2006. Adsorption and Permeability of Contaminated Clay Soils to Hydrocarbons. Pakistan Journal of Biological Sciences, 9 (3): 336-340.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario Oficial, martes 31 de Diciembre de 2002. México, D.F. México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales. Diario oficial de la federación, 29/03/2005. México, D.F.

Sugiura, K, Ishihara, M., Shimauchi, T., Harayama, S., 1997. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil, *Environ. Sci. Technol.*, 31: 45-51.

S. K. Singh, R. K. Srivastava, and S. John. 2008. Settlement Characteristics of Clayey Soils Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. *Soil & Sediment Contamination*, 17:290–300, 2008.

Torres LG, Climent M, Saquelares J, Bandala ER, Urquiza G, Iturbe R. (2007) Characterization and treatability of a contaminated soil from an oil exproation zone. *Int. J. Env. Sci. Tech.* 4:311-322.

Vaquera HY, Domínguez EJM (2005). Derrames de petróleo en suelos y Adaptación de pastos tropicales en el active cinco presidentes, Tabasco. *Terra* 23:293-302.

Volke Sepúlveda T. y Velasco Trejo J. A. 2002. Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología. Pp: 16, 61.

Volke S.L.T. y Velasco T.A.J. 2003. Biodegradación de hidrocarburos del petróleo en suelos intemperizados mediante composteo. Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA). México, D.F. 33 p.

Wahl, N. A. (2008). Variability of water repellency in sandy forest soils under broadleaves and conifers in north-western Jutland/Denmark. *Soil and Water Research*, 3(Special Issue 1), S155-S164.

Wauquier J., P. (2004). El refinó del petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. 1ra ed. Díaz de Santos. Madrid, España. 1-15 pp.

Weisman, W. (1998). Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media, Ed. Amherst Scientific Publishers, Vol. I, pp.3-6, 16-18.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Zavala, C. J. 1988. Regionalización Natural de la zona Petrolera de Tabasco. INIREB-División Regional Tabasco, Gobierno del Estado de Tabasco. México, 182p.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

11. Anexos

Anexo A. Determinación de la densidad relativa (°API) del petróleo crudo extrapesado por diluciones con diesel.

Formula:

$$(\% \text{ HC Ext})(\text{°API HC-Ext})+(\% \text{ diesel})(\text{°API diesel})=(\% \text{ Mezcla})(\text{°API Mezcla})$$

Despejando los grados API del hidrocarburo la formula queda de la siguiente manera:

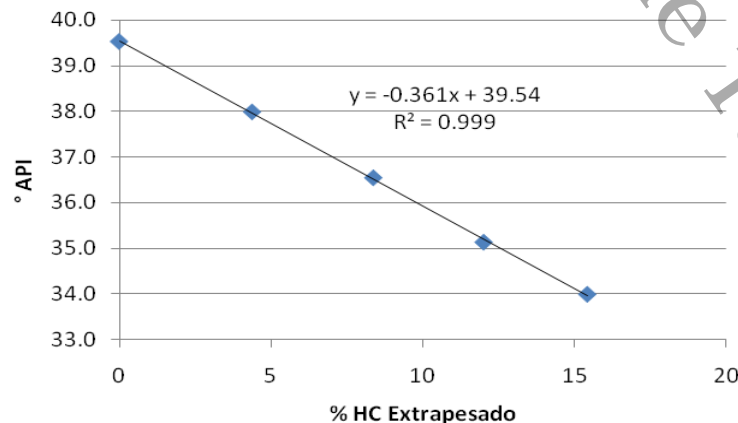
$$(\text{°API HC Ext}) = (\% \text{ Mezcla})(\text{°API Mezcla}) - (\% \text{ diesel})(\text{°API diesel}) / (\% \text{ HC Ext})$$

Grados °API del diesel: 39.5

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos de grados API del petróleo extrapesado a partir de las diluciones con diesel.

% HC Extrapesado	°API	GE
0	39.5	0.83
4.38	38.0	0.83
8.37	36.6	0.84
12.00	35.1	0.85
15.41	34.0	0.85
100	3.4	1.05

Los datos se graficaron y con la ecuación de la regresión lineal se estimó el valor de grados API cuando el porcentaje del petróleo crudo fuera el 100%.

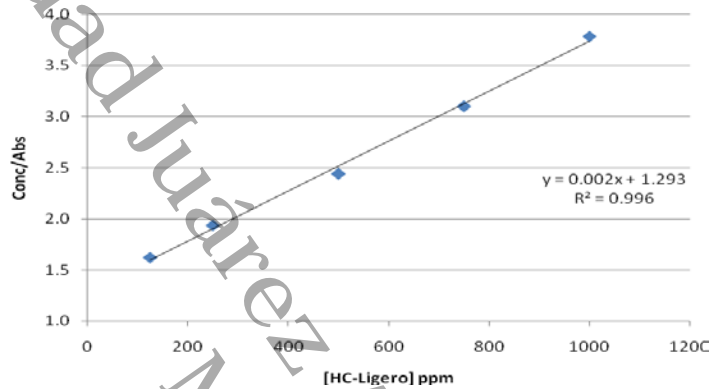


Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Anexo B. Curvas de Calibración de los Petróleos Crudos

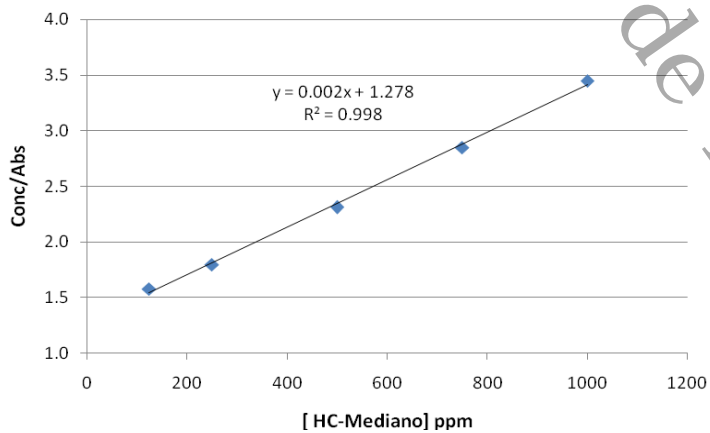
Curva de calibración del Petróleo ligero

[HC] ppm	Abs	Conc/Abs
125	77	1.623
250	129	1.938
500	205	2.439
750	242	3.099
1000	264	3.788



Curva de calibración del Petróleo mediano

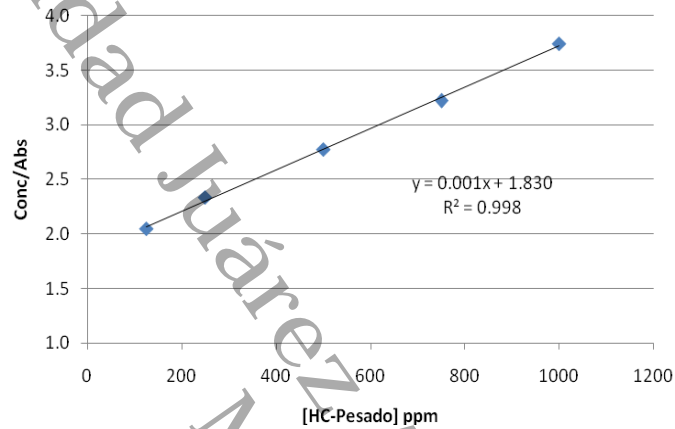
[HC] ppm	Abs	Conc/Abs
125	79	1.58
250	139	1.80
500	216	2.31
750	263	2.85
1000	290	3.45



Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo

Curva de calibración del Petróleo pesado

[HC] ppm	Abs	Conc/Abs
125	61	2.05
250	107	2.34
500	180	2.78
750	233	3.22
1000	267	3.75



Curva de calibración del Petróleo extrapesado

[HC] ppm	Abs	Conc/Abs
125	57	2.19
250	105	2.38
500	182	2.75
750	238	3.15
1000	279	3.58

