



**Centro Universitario de la Defensa  
en la Escuela Naval Militar**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

*Optimización de la extracción sólido-líquido asistida por  
ultrasonidos para la descontaminación de suelos*

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**ALUMNO:** Carlos M<sup>a</sup> Martínez-Vara de Rey De Artaza

**DIRECTORES:** Rocío Maceiras Castro

**CURSO ACADÉMICO:** 2015-2016

Universida<sub>de</sub>Vigo





# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Optimización de la extracción sólido-líquido asistida por  
ultrasonidos para la descontaminación de suelos*

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
Intensificación en Tecnología Naval  
Cuerpo General

Universida<sub>de</sub>Vigo



## **RESUMEN**

Una de las técnicas más eficientes y más utilizadas en la extracción sólido-líquido es a través de un equipo Soxhlet. Esta técnica a pesar de ser bastante efectiva, requiere de una gran cantidad de disolvente y es un proceso lento y difícil de acelerar, aparte de necesitar de una etapa final de evaporación del disolvente. El presente proyecto planteó optimizar la extracción de hidrocarburos presentes en una muestra de suelo fértil a través del uso de un baño de ultrasonidos para acelerar la técnica de extracción sólido-líquido mediante un disolvente afín. Para llevar a cabo el estudio se escogió una muestra de suelo fértil para plantas como base para contaminar y una muestra de hidrocarburos en fase líquida como contaminante. En la experimentación se utilizó el Método de Diseño de Experimentos o Box-Behnken para construir los modelos de superficie de los ensayos y establecer los parámetros que más influencia tienen en el proceso así como su optimización. Las variables estudiadas fueron la temperatura inicial del proceso, la cantidad de disolvente respecto a la muestra contaminada y el tiempo al que se somete la muestra al baño ultrasónico. De forma comparativa, se utilizaron dos disolventes orgánicos (acetona y hexano) en cada técnica, la propuesta y la extracción a través del equipo Soxhlet. La técnica propuesta muestra que el hexano extrae una mayor cantidad de hidrocarburos que la acetona. Respecto a las variables utilizadas, se ha determinado que la más influyente es la cantidad de disolvente. La capacidad de extraer los hidrocarburos es directamente proporcional a la cantidad de disolvente presente y a la duración del ensayo hasta un cierto tiempo a partir del cual permanece constante. La temperatura óptima del proceso son 30 °C siendo aun así, poco significativa en relación a las otras dos variables estudiadas. Se concluye que el método propuesto no mejora el actual, pero es igualmente válido tras realizar un estudio fitotóxico.

## **PALABRAS CLAVE**

Extracción sólido-líquido, Soxhlet, Descontaminación, Hidrocarburos, Ultrasonidos



## **AGRADECIMIENTOS**

A mi tutora, la Dra. Rocío Maceiras Castro por su esfuerzo y dedicación durante la realización del trabajo, sin los cuales no hubiese sido capaz de llevarlo a cabo.

A los profesores de química del CUD, especialmente al Dr. Víctor Ángel Alfonsín Pérez, que siempre me ayudaron cuando tuve alguna duda.

A mis padres, porque sin ellos no sería quien soy.

Finalmente, a mi gran amigo José Manuel De pablo Cubero, Ingeniero Químico, sin el cual no hubiese tenido la fuerza y determinación para empezar y concluir el presente trabajo.



## ÍNDICE

Índice .....	1
Índice de Figuras .....	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y Objetivos .....	7
1.1 Generalidades .....	7
1.2 Definición del problema.....	8
1.3 Justificación y objetivos.....	8
1.4 Plan de trabajo.....	9
2 Estado del Arte .....	11
2.1 Teoría de la descontaminación de suelos .....	11
2.1.1 El suelo .....	11
2.1.2 Problemática de la contaminación de suelos .....	12
2.1.3 Técnicas de descontaminación.....	14
2.2 Teoría de los ultrasonidos .....	16
2.2.1 Historia de los ultrasonidos .....	16
2.2.2 Movimiento ondulatorio .....	17
2.2.3 El sonido .....	18
2.3 Antecedentes .....	20
3 Desarrollo del TFG.....	23
3.1 Materiales y métodos .....	23
3.1.1 Preparación de la muestra .....	23
3.1.2 Equipos .....	24
3.2 Procedimiento experimental .....	29
3.2.1 Obtención de la humedad .....	29
3.2.2 Extracción ultrasónica .....	29
3.2.3 Extracción Soxhlet.....	31
3.2.4 Estudio de la fitotoxicidad .....	32
4 Resultados y Discusión .....	33
4.1 Resultados .....	33
4.1.1 Extracción físico-química mediante un disolvente afín acelerado con ultrasonidos .....	33
4.1.2 Extracción físico-química mediante equipo Soxhlet .....	43
4.1.3 Comparación de las distintas técnicas .....	43
4.1.4 Optimización de la extracción sólido-líquido mediante ultrasonidos.....	45

4.1.5 Estudio fitotóxico del suelo .....	46
5 Conclusiones y Líneas Futuras .....	51
5.1 Conclusiones .....	51
5.2 Líneas futuras .....	52
6 Bibliografía.....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Plan de trabajo.....	9
Figura 2 Magnitudes del movimiento ondulatorio .....	18
Figura 3 Rangos de sonidos en función de la frecuencia .....	19
Figura 4 Baño ultrasónico .....	25
Figura 5 Esquema de un equipo de extracción Soxhlet.....	25
Figura 6 Esquema de un equipo de destilación simple.....	26
Figura 7 Estufa INDELAB.....	27
Figura 8 Equipo de filtrado al vacío.....	27
Figura 9 Centrífuga .....	28
Figura 10 Analizador de humedad .....	29
Figura 11 Descontaminación en baño ultrasónico.....	30
Figura 12 Filtrado a vacío .....	30
Figura 13 Extracción Soxhlet.....	31
Figura 14 Conjunto de destilación.....	32
Figura 15 Representación cúbica Box-Behnken .....	34
Figura 16 Diagrama de Pareto.....	37
Figura 17 Ajuste del método .....	39
Figura 18 Superficie $T^a=30^{\circ}\text{C}$ .....	39
Figura 19 Superficie $t = 60 \text{ min}$ .....	40
Figura 20 Superficie ratio 1/3.....	41
Figura 21 Ensayos acetona .....	42
Figura 22 Ensayos hexano.....	43
Figura 23 Comparativa ensayos óptimos .....	45
Figura 24 Estudio de fitotoxicidad: Día 1 .....	46
Figura 25 Estudio fitotóxico Día 3 .....	47
Figura 26 Estudio Fitotóxico Día 6 .....	49



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Contaminantes en función de su origen .....	13
Tabla 2 Contribución en porcentaje al total de los vertidos de metales en los años 80 (10).....	13
Tabla 3 Resumen de diversos estudios de extracción (4).....	21
Tabla 4 Composición y características del suelo.....	23
Tabla 5 Composición del diésel utilizado .....	24
Tabla 6 Codificación Box-Behnken .....	34
Tabla 7 Actualización valores ratio .....	35
Tabla 8 Ensayos codificados .....	35
Tabla 9 Resultados ensayos.....	36
Tabla 10 Repetición ensayos .....	37
Tabla 11 Coeficientes de regresión .....	38
Tabla 12 Ensayos de optimización de acetona.....	41
Tabla 13 Ensayos optimización hexano .....	42
Tabla 14 Resultados Soxhlet .....	43
Tabla 15 Rendimientos ensayos .....	44
Tabla 16 Resultado ultrasonido ratio 1:6 .....	46
Tabla 17 Resultado estudio fitotóxico.....	48



# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 Generalidades

La contaminación de suelos es una problemática mundial, cuya importancia se ha visto incrementada en las últimas décadas, ya que en un inicio se consideraba que el suelo poseía una capacidad de autodepuración con la que no contaban ni el aire ni el agua. A raíz de la “Carta Europea de Suelos”, desarrollada por la comunidad Europea de 1972 (1), se adquiere una conciencia social de dicha problemática, iniciándose el desarrollo y búsqueda de técnicas de descontaminación eficientes.

Los suelos contaminados en España están regulados en la Ley 22/2011 (2) de Residuos y Suelos Contaminados y en el Real Decreto 9/2005 (3), por la que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

En dicha normativa se establece que una muestra de suelo que supere el valor 50 mg/kg de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) es un criterio suficiente para clasificarla como suelo que requiere una valoración de riesgos, aunque no significa que este valor se considere un nivel genérico de referencia (NGR). Según los anexos de dicha ley se puede declarar como suelo contaminado si el valor de THP es superior a 5000 mg/kg, a no ser que una valoración de riesgos o un bioensayo demuestran su inocuidad o impliquen un riesgo aceptable.

Actualmente se cuenta con numerosas técnicas para la remediación de suelos debido a las diferentes propiedades y características de los suelos, ya que no hay dos suelos iguales, y a los numerosos contaminantes que pueden contener dichos suelos. Por este motivo se continúa la búsqueda de técnicas y métodos que sean capaces de descontaminar suelos de diferentes características y con contaminantes de diversa índole. A parte, la búsqueda de tratamientos que impliquen menor desembolso económico es primordial, por lo tanto, se trata de encontrar alternativas más eficientes, es decir, eliminar mayores sustancias contaminantes, de la forma más económica en el menor tiempo posible. Una de las técnicas más novedosas son los ultrasonidos, los cuales se basan en ondas sonoras cuya frecuencia supera el límite perceptible por el oído humano, es decir alrededor de los 20000 Hz. Posee múltiples aplicaciones, ya sea a nivel industrial, en la extracción y control de calidad de alimentos, en medicina o fisioterapia. Aparte, algunos animales, como murciélagos o delfines lo utilizan como una especie de radar.

En el caso de la descontaminación es una técnica novedosa, de reciente aplicación (4). En los últimos años ya ha sido utilizada para mejorar la efectividad del método Soxhlet, que consiste en la

extracción de compuestos, generalmente de naturaleza lipídica contenidos en un sólido a través de un disolvente afín. La combinación con los ultrasonidos permite conducir mayores rendimientos en tiempos más cortos de extracción (5). A parte, se ha observado recientemente que los ultrasonidos son una buena alternativa para descontaminar efluentes (6), ya que un equipo de bajas frecuencias puede sanear grandes cantidades de agua en un tiempo relativamente corto, comparado con los métodos tradicionales.

Finalmente, y debido a lo expuesto anteriormente se propone como objetivo del Trabajo de Fin de Grado el estudio de los ultrasonidos aplicados a la técnica de descontaminación de suelos mediante un disolvente afín, concretamente a la eliminación de hidrocarburos contenidos en una muestra de suelo, así como su comparativa con otros métodos tradicionales de llevar a cabo dicha técnica, en especial mediante el equipo Soxhlet, para la extracción de líquidos contenidos en sólidos, buscando una comparativa entre cantidad total descontaminada y tiempo empleado para ello.

## 1.2 Definición del problema

El petróleo, conformado en un 99 % por distintos hidrocarburos, es la materia prima a partir de la cual los buques de la Armada Española y todos los vehículos de las Fuerzas Armadas, son capaces de obtener la energía motriz suficiente para la acometida de la misión encomendada. En ocasiones, el transporte, el almacenamiento y/o la manipulación de dichos hidrocarburos derivados del petróleo (gasoil, gasolina, keroseno, gas natural...) de forma incorrecta, puede generar la aparición de fugas con la consiguiente contaminación del área anexa al vertido, generando, de esta forma una superficie contaminada, que precisa de emplear técnicas avanzadas para su remediación.

Así pues, es preciso aceptar un compromiso con el medioambiente, descontaminando los suelos en vez de destruirlos cuando se produzca un vertido. Para ello, se propone la realización de este proyecto donde se busca un método para la remediación de suelos, no solo más eficiente que los actuales, sino un método que permita la remediación del suelo en menos tiempo y la posibilidad de que las bases militares puedan implementar esta técnica en futuros casos de contaminación de suelos.

Por estas razones se puede definir el problema de la siguiente manera:

*“En los recintos militares surge la necesidad de encontrar métodos de descontaminación de suelos eficientes y viables económicamente para conseguir una reducción del tiempo dedicado a ello, garantizando el compromiso con el medio ambiente en el intento de descontaminar los suelos en vez de destruirlos al producirse un vertido”*

## 1.3 Justificación y objetivos

La elección de este trabajo fin de grado se debe a que es un tema de actualidad y en fase de desarrollo, que se propone como solución a los malos hábitos y prácticas que a lo largo de la era del petróleo el ser humano ha adquirido, tanto en la sociedad civil como la militar. Además, la búsqueda de nuevas técnicas es de suma importancia hoy en día, ya que la competencia entre las empresas de ingeniería es cada vez mayor, y una pequeña variación en la eficiencia puede ser determinante.

El objetivo principal de este trabajo es, por tanto, el estudio de la capacidad de los ultrasonidos como técnica de descontaminación para remediar una muestra de suelo contaminada con hidrocarburos, observando la cantidad total de contaminante eliminado y la duración del proceso.

Por otro lado, se evaluarán distintos disolventes dentro de la misma técnica para ver cuál se adapta mejor a la muestra de suelo analizada y se analizarán las variables que influyen en el proceso. Finalmente, se comparará con el método de extracción convencional de líquidos usando un equipo Soxhlet.

## 1.4 Plan de trabajo

La presente memoria se estructura en un total de tres fases donde se pretende llegar, desde lo general a lo particular, si la descontaminación de suelos empleando el método de extracción con disolventes acelerado por ultrasonidos resulta más eficiente que el método tradicional empleado para la remediación de suelos mediante un extractor Soxhlet. La Figura 1 muestra de manera esquematizada el plan de trabajo desarrollado durante la realización del trabajo.

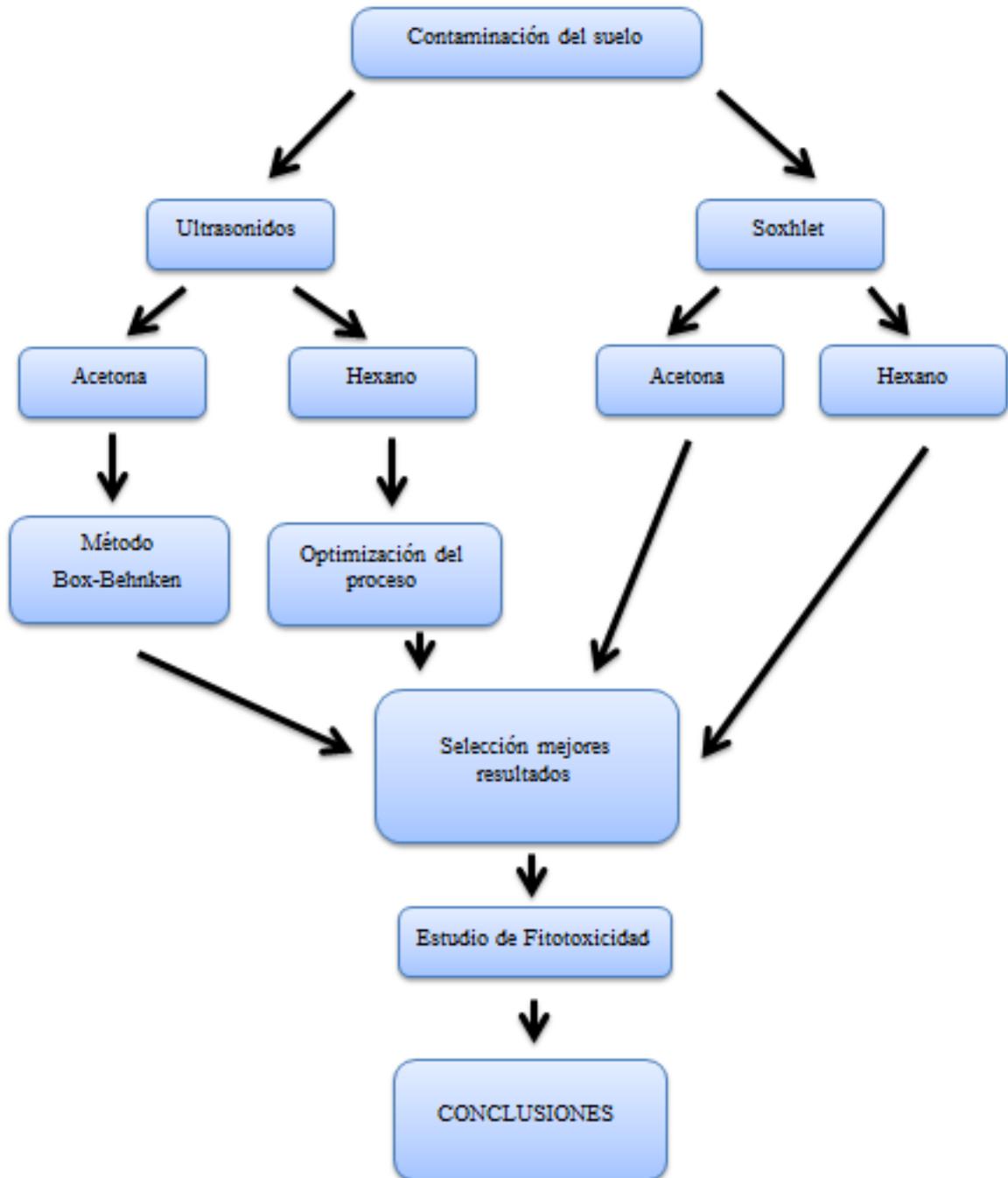


Figura 1 Plan de trabajo

A la hora de realizar este trabajo fin de grado se han seguido las fases que se detallan a continuación:

**Fase I. Generalidades**

- Análisis del tipo de contaminante
- Técnicas de remediación de suelos
- Remediación de suelos por ultrasonidos

**Fase II. Análisis experimental**

- Desarrollo del método experimental
- Descripción de las experiencias
- Análisis de los resultados obtenidos
- Estudio de la fitotoxicidad en plantas

**Fase III. Conclusiones**

- Conclusiones
- Líneas futuras

## 2 ESTADO DEL ARTE

Tras analizar el origen de la problemática de la descontaminación de suelos, en el presente epígrafe, se pretenden desgranar los elementos implicados en la descontaminación de suelos, con el objeto de contextualizar los ensayos que posteriormente se detallarán, y entender la importancia del empleo de las diferentes técnicas de descontaminación de suelos (en concreto aquellas que se basan en ultrasonidos) como solución viable en casos de vertidos accidentales y otros desastres provocados por la acción humana.

### 2.1 Teoría de la descontaminación de suelos

#### 2.1.1 *El suelo*

El suelo se forma por la interacción de los sistemas atmósfera, hidrosfera y biosfera sobre la superficie de la geosfera. Ocupa la interfase entre la geosfera y los demás sistemas, en la llamada Zona Crítica (7), la parte más dinámica de la superficie de la Tierra. Desde el punto de vista edáfico, un suelo es un cuerpo natural tridimensional formado por la continua alteración físico-química de la roca madre a lo largo del tiempo, bajo condiciones climáticas y topográficas específicas y en un entorno con organismos vivos. A lo largo de su evolución o edafogénesis, en el suelo se van formando capas verticales de material llamadas horizontes (formados por constituyentes minerales y orgánicos, agua y gases) caracterizados por propiedades físicas (estructura, textura, porosidad, capacidad de retención de agua o densidad aparente), químicas y físico-químicas (pH, potencial redox o capacidad de intercambio catiónico) que los diferencian de la roca madre original y dan lugar y distintos tipos de suelos. El perfil de suelo está formado por el conjunto de horizontes y su estudio permite conocer los procesos de formación sufridos durante su formación y clasificarlos dentro de las distintos tipos de suelos (8) establecidos.

Por lo tanto, es la meteorización química y mecánica de las rocas y la influencia de ciertos procesos microbiológicos los que producen finalmente el suelo. La meteorización está controlada esencialmente por la energía solar, que regula el ciclo del agua y alimenta los sistemas vivientes, y por circunstancias locales favorables (como la topografía) y propiedades intrínsecas de las rocas (permeabilidad, alterabilidad). Después de un largo periodo de meteorización, y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio. Pero cuando uno de los parámetros del sistema varía, el equilibrio se rompe (9).

El suelo realiza una serie de funciones de vital importancia para la vida y el ser humano de carácter medioambiental, ecológico, económico, social y cultural, que hacen de este elemento un componente fundamental del día a día de la humanidad (8):

- Proporciona los nutrientes, el agua y el soporte físico de importancia vital tanto para el crecimiento vegetal como la producción de biomasa en general.
- Es el responsable de la distribución de las aguas superficiales, sirviendo de almacenaje y recarga de las aguas subterráneas. Esto hace que sea un componente esencial del ciclo hidrológico.
- El suelo forma la primera frontera con los contaminantes filtrando, almacenando, degradando, neutralizando e inmovilizando las sustancias orgánicas e inorgánicas tóxicas, evitando que puedan alcanzar las aguas subterráneas y el aire o que se incorporen en la cadena alimenticia.
- Es parte de la reserva genética al ser el hábitat natural biológico de muchos organismos de todo tipo.
- Es una fuente de materias primas.
- Sirve de base para el desarrollo de las actividades humanas como soporte de la estructura socioeconómica, formando parte del paisaje y del patrimonio cultural (8).

### *2.1.2 Problemática de la contaminación de suelos*

La interacción con el hombre, un componente singular de la biosfera, puede romper el equilibrio del suelo, debido al empleo del mismo en agricultura, industria, minería, ganadería, etc. Este tipo de modificación negativa del suelo se denomina normalmente degradación.

Los procesos de degradación se pueden clasificar en función de su origen y del tipo de consecuencias negativas, en este caso, que provocan en las propiedades y características del suelo:

- **Biológicos:** son aquellos procesos que provocan la disminución del contenido de materia orgánica incorporada al suelo.
- **Físicos:** son los que causan el deterioro de la estructura del suelo debido a diversos factores: compactación, aumento de la densidad aparente, disminución de la permeabilidad y capacidad de retención de agua o pérdida de suelo por erosión.
- **Químicos:** son aquellos que provocan la pérdida de elementos nutrientes, acidificación, salinización, solidificación y aumento de la toxicidad en el suelo (8).

Por tanto la **contaminación** consiste en un tipo de degradación a través de la presencia en los suelos de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos (contaminantes). Para que se considere tal, el contaminante está siempre en concentraciones mayores de las habituales (anomalías) y normalmente causa un efecto adverso sobre algunos organismos (9).

Esencialmente, los contaminantes del suelo, se clasifican en dos grandes grupos, que se describen a continuación:

- **Contaminantes Geogénicos**

Son aquellos que proceden de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o del lixiviado de mineralizaciones, como por ejemplo ciertas rocas metamórficas que presentan serpentinas con alta concentración en cromo y níquel.

- **Contaminantes Antropogénicos**

Son aquellos que se producen por los residuos peligrosos, bien como resultado de actuaciones directas, como actividades agrícolas, forestales, ganaderas, agroquímicas y riego, o por acciones indirectas, como son las actividades industriales, eliminación de residuos, transporte, etc.

En el presente trabajo, como en la mayoría de los casos de contaminación de suelos, los contaminantes del suelo son de carácter antropogénico. Dentro de este tipo de contaminantes, existen una gran variedad que se clasifican en función de su origen como se observa en Tabla 1:

**Tabla 1 Contaminantes en función de su origen**

<b>Origen</b>	<b>Compuestos contaminantes</b>
<b>Metales Pesados</b>	Fe, Cr, Co, Ni
<b>Cationes</b>	Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup>
<b>Metales nativos</b>	Hg, V
<b>Oxianiones</b>	AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
<b>Halogenuros</b>	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
<b>Organocomplejos</b>	Ag, As, Hg, Se, Te, Tl

En la Tabla 2 se muestran los resultados de un balance realizado a finales de la década de los años 80, donde se estimó que la cantidad anual de vertidos de metales en suelos ascendía a unos 5 mil billones de kg. El 74 % de esta cantidad corresponde a las cenizas procedentes de la combustión de carburantes, principalmente carbón.

**Tabla 2 Contribución en porcentaje al total de los vertidos de metales en los años 80 (10)**

<b>Fuente</b>	<b>Contribución (%)</b>
<b>Cenizas de combustión</b>	74
<b>Desechos urbanos</b>	9
<b>Turba</b>	6
<b>Residuos metalurgia</b>	6
<b>Residuos materia orgánica</b>	3
<b>Fertilizantes</b>	2

Así pues, a lo largo de las últimas décadas, ha aumentado la concienciación social sobre el incremento en la contaminación de los suelos y se ha entendido la importancia que tiene el suelo, al considerarlo un elemento natural dinámico y vivo que compone la interfaz entre la atmósfera, la litosfera, la biosfera y la hidrosfera, mediante un continuo intercambio de materia y energía, convirtiéndolo en una pieza clave del desarrollo de los ciclos biogeoquímicos superficiales.

Basados en este principio de importancia, nacen las técnicas de descontaminación de suelos, que se analizarán en el siguiente epígrafe, y que pretenden eliminar mediante distintos métodos todos aquellos compuestos contaminantes que se encuentran en el suelo y, de esta forma, poder recuperar el mismo.

### 2.1.3 Técnicas de descontaminación

En los últimos años se han ido desarrollando nuevas técnicas encaminadas a recuperar los suelos en vez de destruirlos. Inicialmente, los suelos contaminados eran trasladados a vertederos porque los tratamientos de recuperación no ofrecían garantías suficientes para controlar la contaminación.

Actualmente se dispone de numerosas tecnologías para la recuperación de suelos contaminados, algunas se aplican ya habitualmente y otras están en fase de desarrollo, diseñadas para aislar o destruir las sustancias contaminantes alterando su estructura química mediante procesos químicos, físicos o biológicos. La elección del método depende del tipo de suelo, el contaminante, la eficacia del tratamiento, la duración del método y el coste de llevarlo a cabo.

Dependiendo de la forma en la que se apliquen los métodos de descontaminación, estos pueden ser tratamientos *in situ*, que actúan sobre el contaminante en el lugar donde se localizan; *on site*, se excava el suelo contaminado y se realiza el tratamiento en el mismo sitio y *ex situ* donde se excava el suelo afectado y se trata en instalaciones externas que requieren el transporte del suelo contaminado. Los tratamientos *in situ* son más baratos pero también, más lentos y difíciles de llevar a la práctica por la dificultad de poner en contacto los agentes de descontaminación con la masa contaminada (8).

En los últimos años se han agrupado los diferentes tratamientos por sus características generales, formando cuatro grandes grupos. Dichos tratamientos son los físico-químicos, donde se aprovechan de factores como la gravedad o reacciones químicas para separar los suelos del contaminante; los biológicos, los cuales aprovechan agentes orgánicos; los térmicos, cuya principal característica es el uso de gradientes térmicos y los mixtos, donde se combinan tratamientos de diversa índole. En este apartado se definirán sólo los tratamientos físicos-químicos por ser en los que se basará este trabajo para eliminar los hidrocarburos del suelo.

#### 2.1.3.1 Tratamientos físico-químicos

Las técnicas de descontaminación físico-químicas tienen como finalidad, mediante la adición de ciertos productos químicos, la alteración del estado físico del contaminante presente en la muestra de suelo contaminada para convertirlas en partículas susceptibles de separación (11). Dentro de este tratamiento existen varias técnicas.

#### 2.1.3.2 Extracción

Son técnicas sencillas que normalmente se aplican *in situ* y su principal objetivo es separar los contaminantes del suelo para su posterior tratamiento depurador. Estas técnicas se aplican a suelos permeables que permiten que un agente externo penetre por los poros del suelo y que las sustancias contaminantes tengan suficiente movilidad. Dependiendo del elemento que se utilice para realizar la extracción se diferenciarán distintos métodos:

- Extracción de aire

Este método se emplea en suelos no saturados para extraer los contaminantes adsorbidos en las partículas mediante su volatilización o evaporación a través de pozos de extracción que conectan el aire con contaminantes y superficie. Allí, pueden ser tratados en plantas especializadas o degradados en la atmósfera de forma natural. El arado o el riego pueden favorecer la volatilización de los contaminantes al ser arrastrados a la superficie. Esta técnica es apta para suelos contaminados con sustancias volátiles y semivolátiles como hidrocarburos ligeros derivados del petróleo, algunos disolventes no clorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros y compuestos organoclorados volátiles. Por otro lado, no es recomendable utilizarla para hidrocarburos pesados derivados del petróleo, PCBs, dioxinas o metales. A veces, variando la temperatura del aire, normalmente aire caliente, se logra aumentar el rendimiento de dicha técnica (8).

- Extracción de agua

Esta técnica consiste en extraer el agua contaminada del suelo y del subsuelo, utilizada principalmente en acuíferos, tanto de la zona saturada como de la zona no saturada. En el caso de la zona saturada, el agua se obtiene a través del método Pump&Treat que consiste en bombearla a la superficie para su posterior tratamiento. Por otro lado, para zonas no saturadas, se inyecta agua previamente, por gravedad o a presión, ocasionando el arrastre y lavado de los contaminantes del suelo. Estos se trasladan a la zona saturada, siguiendo entonces los mismos pasos definidos con anterioridad. Dicha inyección de agua se puede ver reforzada con la adición de disolventes o compuestos químicos. Normalmente, los sistemas de Pump&Treat se utilizan para aguas subterráneas contaminadas con compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, combustibles y metales. Factores como el tipo de contaminación, el terreno o la recuperación que se desee llevar a cabo, son determinantes a la hora de elegir el tipo de extracción. Los diferentes métodos trabajan a través de pozos, zanjas de drenaje o drenes. Es necesario tener en cuenta que una vez extraída el agua, se causa una bajada significativa del nivel freático y se pueden dañar ecosistemas debido a la disminución de la humedad. Por lo tanto, esto hace que sea necesario reinfiltrar parcialmente el agua extraída una vez tratada. Este tratamiento no es el más eficiente ya que no se puede aplicar a terrenos arcillosos o fracturados ya que el agua no se descontamina totalmente para el consumo humano. A pesar de ser muy común, posee limitaciones como su elevado coste y tiempo de ejecución (8).

- Extracción de fase libre

Este tipo de extracción es aplicable en suelos contaminados con hidrocarburos en fase libre, por encima del nivel freático. Esta técnica consiste en extraer el contaminante sólo en fase libre o junto a agua, mediante pozos verticales de profundidades superiores a los 80 metros. Para los contaminantes en fase libre se utilizan normalmente equipos con bombas skimmer, los cuales deben situarse a una profundidad que se corresponda con la interfase agua-fase libre, ayudados de un filtro interno que permite el paso selectivo de sustancias orgánicas en función de su densidad. Para los sistemas de bombeo dual se utilizan dos bombas diferentes a distinta profundidad del pozo para extraer el agua y la fase libre separadamente. Para ello, se sitúa la bomba que extrae el agua por debajo de la interfase agua-fase libre y la bomba que extrae la fase libre por encima. La extracción total de fluidos, extrae una mezcla homogénea del contaminante con el agua a través de una única instalación de bombeo. Esta puede estar sumergida o realizarse desde la superficie a través de bombas de vacío. Para este tipo de extracción es necesaria una separación posterior de las dos fases.

También se puede utilizar otra técnica en zonas poco profundas o donde construir pozos conlleva una gran dificultad. Esta técnica consiste en la excavación de una zanja, generalmente emplazada a una cota más baja que la zona a descontaminar. Desde esta profundidad se recupera la mezcla de agua y fase libre para un posterior bombeo dual de ambas fases por separado o conjunto hacia la superficie. Esta técnica requiere que se separe posteriormente. Si existe la presencia de compuestos orgánicos volátiles susceptibles de contaminar la atmósfera, se deberían extraer previamente por aire como paso previo al bombeo.

La fase libre extraída con esta técnica puede ser recuperada como hidrocarburo y reutilizarse en refinerías o como combustible siempre y cuando tenga la calidad suficiente (8).

- Extracción de fases densas

Algunos contaminantes como los disolventes clorados, algunos PCBs, fenantreno, naftaleno y los fenoles se acumulan por debajo del nivel freático al ser más densos que el agua, en la zona de contacto con los materiales menos permeables subyacentes. Estas sustancias son poco solubles y difíciles de degradar por lo que pueden generar plumas de contaminación que ocupan grandes volúmenes. Su extracción se realiza a través de pozos, a veces inyectando disolventes en la zona contaminada que

favorezcan la circulación de los contaminantes hacia el pozo, y dependiendo del método de extracción pueden ser extraídas en solitario con bombas de skimmer, mezcladas con el agua, disminuyendo el rendimiento, o por bombeo dual de ambas fases por separado. El consumo energético para dicho bombeo es elevado (8).

- Extracción con disolventes y ácidos

Este tratamiento, aplicado *ex situ*, es en el que se basará principalmente este trabajo. Consiste en la extracción de los contaminantes mediante la mezcla en un tanque del suelo con un disolvente orgánico (acetona, hexano, metanol, éter dimetílico y trietilamina), dependiendo de las características del suelo. La finalidad del disolvente es arrastrar los contaminantes y posteriormente se separa del suelo por evaporación, o destilación, lo que permite que el disolvente orgánico empleado pueda ser reutilizado. A su vez, el suelo tratado se lava para arrastrar cualquier resto que pueda quedar del disolvente.

Con esta técnica se obtienen muy buenos resultados para eliminar compuestos orgánicos como PCBs, COVs, disolventes halogenados, hidrocarburos derivados del petróleo y compuestos organometálicos, aunque se debe tener en cuenta la posible toxicidad del disolvente empleado y los residuos de su posterior tratamiento para ser reutilizado.

De igual forma se utiliza el ácido clorhídrico para extraer metales pesados de suelos contaminados. El suelo, previamente tamizado para eliminar las gravas, se mezcla con el ácido y cuando finaliza el tiempo de extracción, el suelo se lava con agua para eliminar los restos de ácido y metales. La disolución extractante se puede reutilizar usando hidróxido sódico o cal, ya que actúan como agentes precipitantes de metales. Después del tratamiento, se debe neutralizar cualquier resto de ácido en el suelo con la adición de cal o fertilizantes (8).

## **2.2 Teoría de los ultrasonidos**

La aplicación de los ultrasonidos en numerosos campos crece día a día. En el siguiente apartado se exponen los principios físicos básicos en los cuales se basa esta tecnología y sus principios de utilización.

### *2.2.1 Historia de los ultrasonidos*

La aplicación del sonido en numerosos campos, ha sido comúnmente utilizada a lo largo de la historia de la humanidad. Inicialmente el sonido se utilizaba como control de calidad, donde factores como la robustez o la calidad de los materiales se determinaban golpeando los materiales con piedras. Esta primera aplicación del sonido se considera la precursora de los ultrasonidos.

En 1880 fueron los hermanos Curie los que, a través de la piezoelectricidad, implantaron las bases de los ultrasonidos. Posteriormente Liman y Vigota llevaron a cabo diversos experimentos conocidos como efecto piezoeléctrico inverso, que se orienta de una forma más precisa a los ultrasonidos (12).

También en esa misma década, Galton investigó los límites de la audición humana, fijando las frecuencias máximas y llegando a la conclusión de que los sonidos con frecuencias inaudibles para el ser humano, eran absorbidos en gran parte por el aire en comparación con aquellos sonidos que si eran audibles por el ser humano.

Es a raíz de estos descubrimientos cuando se empieza a investigar en temas más encaminados a la producción de ultrasonidos. Inicialmente, en 1928, el estudio de defectos en objetos metálicos mediante ondas ultrasónicas para la detección de los mismos fue realizado por Sergei Y. Sokolov, científico ruso, considerado el padre de los ensayos ultrasónicos (13). A pesar de no disponer de la tecnología necesaria, a finales de los años 20, fue capaz de demostrar que las ondas de sonido podían usarse como una nueva forma de microscopio a través de la reflexión.

Más adelante, con el desarrollo de las nuevas tecnologías se alcanzan las altas frecuencias requeridas para el microscopio de Sokolov, utilizándose en sistemas de radares y navegación submarina. En esos años, la década de los 30, Mulhauser utilizó dos transductores con el fin de detectar defectos en sólidos. Firestone (1940) y Simons (1945) también realizan ensayos en el mismo ámbito usando la técnica de eco-frecuencia (13).

En el ámbito de la marina, es en 1942 cuando Firestone aplica por primera vez el principio del sonar, para la localización de buques y medir profundidades marinas, así como la detección de heterogeneidades de los materiales mediante una señal reflejada. Posteriormente, a partir de 1945, los ensayos por ultrasonido comienzan a tener una aceptación general entre la comunidad científica, debido a la demanda urgente de ensayos no destructivos (13).

La compañía americana Branson Ultrasonic, dedicada a la fabricación de autómatas que, tras ser fundada tras la II Guerra Mundial, fue pionera en la producción de los primeros equipos de limpieza por ultrasonidos. El diseño actual de los equipos apenas varía de los diseñados por esta empresa hace más de 60 años.

Ya en la actualidad, debido a los numerosos avances en la tecnología y equipos, se ha podido desarrollar este método como una herramienta rápida y confiable para un extenso campo de aplicaciones, como por ejemplo la descontaminación o la limpieza de materiales (14).

### *2.2.2 Movimiento ondulatorio*

El movimiento ondulatorio consiste básicamente en la transmisión de energía a través de la propagación de una onda por un medio material o en el vacío sin que exista transmisión de materia. Existen diferentes tipos de onda en función de las características que se tengan en cuenta. En nuestro caso, el sonido necesita un medio elástico para su propagación, por lo tanto sus ondas son consideradas como ondas mecánicas.

#### **2.2.2.1 Características de una onda mecánica**

Una onda mecánica es una perturbación que necesita un medio elástico, ya sea sólido, líquido o gaseoso, para propagarse. Las partículas del medio oscilan alrededor de un punto fijo, por lo que no existe transporte neto de materia a través del medio. La amplitud del movimiento disminuye a medida que se aleja del foco, por eso es necesario aplicar un impulso de igual intensidad que el anterior para mantener la periodicidad de la onda. Por lo tanto se define el Periodo (T) como el tiempo que tarda en completarse un ciclo o vibración. Así mismo, la Frecuencia (f) es la cantidad de vibraciones por unidad de tiempo.

Esta última magnitud por la velocidad de transmisión del sonido tiene como resultante el espacio recorrido, o en caso de movimientos ondulatorios, la longitud de onda ( $\lambda$ ), que es el espacio que recorre una onda del inicio al final de una oscilación completa. La longitud de onda para vibraciones armónicas se obtiene a partir de la ecuación:

$$\lambda = v * T \quad (1)$$

En la Figura 2 se puede observar una gráfica que recoge las magnitudes definidas anteriormente:

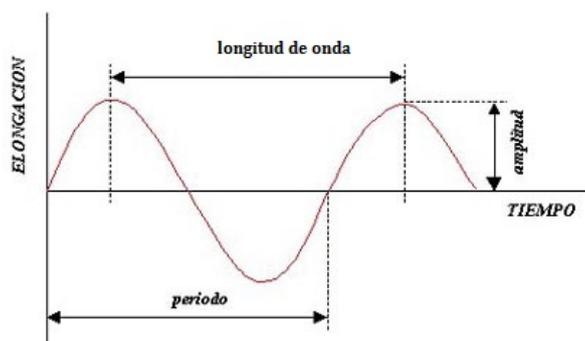


Figura 2 Magnitudes del movimiento ondulatorio

### Tipos de ondas:

- *Una onda longitudinal*, conocida también como onda de presión o compresión, es una onda mecánica en la que la dirección de propagación de la onda es paralela a la dirección del movimiento de oscilación de las partículas del medio.
- *Una onda transversal* es una onda caracterizada por cierta magnitud vectorial que oscila de forma perpendicular a la dirección de propagación. En el caso de una onda mecánica de desplazamiento se considera que la onda es transversal cuando las vibraciones de las partículas debido a la onda son perpendiculares a la dirección de propagación.
- *Onda de superficie o de Raleigh* es un caso especial del tipo de onda mencionado previamente. Dichas ondas se transmiten a lo largo de la superficie del material. Su principal diferencia es que se propaga en superficies de materiales gruesos con una penetración equivalente a una longitud de onda. Como combinación de las ondas transversales y longitudinales, el movimiento de las partículas forma una elipse, siendo el eje de mayor longitud perpendicular a la dirección de propagación de onda y el eje de menor longitud paralelo a la dirección de propagación (15).

### 2.2.3 El sonido

El sonido es definido de dos maneras diferentes, dependiendo de sus aplicaciones. Los fisiólogos definen el sonido por las sensaciones auditivas producidas, es decir, por las perturbaciones longitudinales en el aire. Para ellos, el sonido no existe en un planeta distante. En cambio, en física, se define como las perturbaciones por sí mismas y no por las sensaciones producidas. Por tanto, se puede definir el sonido como una onda mecánica longitudinal que se propaga a través de un medio elástico.

Que exista o no el sonido depende de dos factores fundamentalmente. Estos factores son una fuente de vibración mecánica y un medio elástico a través del cual se propague la perturbación (16).

### 2.2.3.1 Características físicas

El oído humano es capaz de percibir sonidos cuyas frecuencias se encuentran en un intervalo que va desde los 20 Hz a los 20.000 Hz, es decir, el espectro audible. Tras percibir dichas frecuencias, el oído las transforma en sensaciones auditivas. Estos límites varían en función de factores biológicos como la edad, algunas enfermedades, o malformaciones del oído.

Los infrasonidos son aquellos cuyas frecuencias son inferiores al valor umbral de 20 Hz, mientras que los ultrasonidos se encuentran sobre los 20.000 Hz. Dentro del espectro audible se diferencian tres zonas distintas, la Zona de frecuencias bajas (20 Hz a 256 Hz), la Zona de frecuencias medias (256 Hz a 2 kHz) y la Zona de frecuencias altas (2 kHz a 20 kHz).

A continuación se definirán varias características que son parte intrínseca del sonido. La altura de un sonido está directamente relacionada con la frecuencia. Pues mientras mayor sea la altura, mayor será la frecuencia, y viceversa. Mientras que el timbre es la propiedad que permite al oído humano distinguir dos sonidos de la misma frecuencia e intensidad (amplitud) emitidos por distintos focos, es decir, depende del número, intensidad y frecuencia de los armónicos que acompañan al sonido fundamental.

La inmensa cantidad de sonidos perceptibles por el oído, está directamente relacionada con la intensidad, que es la energía que se propaga en el medio y que puede ser medida, como la intensidad acústica o intensidad sonora. Por otro lado, la intensidad acústica es la cantidad de energía transportada por una onda sonora en la unidad de tiempo y de superficie, o la potencia por unidad de superficie, la cual se mide en  $\text{watt/m}^2$ . En cambio, la intensidad sonora se mide en decibel (dB) y es definida con una escala logarítmica debido al gran intervalo de intensidades a las cuales el oído humano es sensible y a que la sensación de fuerza sonora tiene una dependencia logarítmica con la intensidad. El decibel es la mínima variación de intensidad sonora que percibe el oído humano (17).

### 2.2.3.2 Ultrasonido

Los ultrasonidos son aquellas frecuencias inaudibles para el ser humano estableciéndose como frecuencia límite o umbral los 20 kHz. Son ondas mecánicas, es decir no ionizantes y su rango de uso oscila mayormente entre los 0,5 y 25 MHz. En la Figura 3 se pueden observar los rangos en los que se divide el sonido en función de su frecuencia.

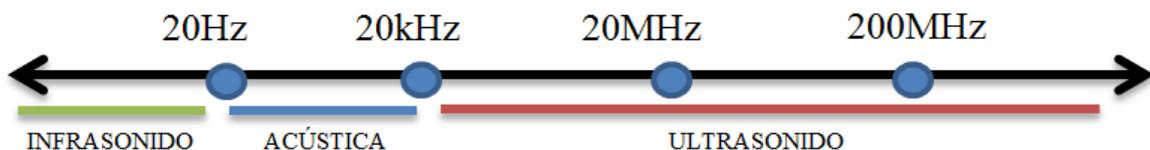


Figura 3 Rangos de sonidos en función de la frecuencia

La propiedad que promueve en la actualidad el uso de los ultrasonidos es el fenómeno básico de la transformación de pulsos eléctricos en vibraciones mecánicas y viceversa. Esta conversión de energía se realiza a través de dos fenómenos físicos, el efecto piezoeléctrico y el efecto magnetoestrictivo.

### 2.2.3.3 Piezoelectricidad y magnetoestrictión

El efecto piezoeléctrico, es un fenómeno físico consistente en una diferencia de potencial (voltaje) entre ciertas caras de algunos cristales cuando estos se someten a una deformación mecánica. Este efecto funciona también a la inversa: cuando se aplica un campo eléctrico a ciertas caras de una formación cristalina, esta experimenta distorsiones mecánicas (efecto piezo-eléctrico inverso). Pierre

Curie y su hermano Jacques descubrieron este fenómeno en el cuarzo y la sal de Rochelle en 1880 y lo denominaron 'efecto piezoeléctrico' (18) (del griego piezein, 'presionar'). Al comprimirse el cristal, los átomos ionizados (cargados) de cada celda que forman el cristal se desplazan, provocando la polarización eléctrica de ella. Por la regularidad de la estructura cristalina, y como los efectos se expanden a todas las celdas del cristal, las cargas se suman, produciéndose una acumulación de la carga eléctrica. Esto conlleva a una diferencia de potencial eléctrico entre determinadas caras del cristal que puede ser de muchos voltios. En el caso inverso, cuando el campo eléctrico es externo, los iones de cada celda son desplazados por las fuerzas electrostáticas llegando a producir una deformación mecánica (14).

Por otro lado, se conoce como efecto magnetoestrictivo al fenómeno que produce ondas ultrasónicas a través de la acción de campos magnéticos que someten a los materiales ferroeléctricos produciendo en su interior contracciones y expansiones. Al igual que el efecto piezoeléctrico es recíproco, por tanto al estar bajo la influencia de ultrasonidos, los materiales sufrirán deformaciones.

Estos materiales están compuestos por un gran número de moléculas que deben ser polarizadas y se deformarán generando ondas mecánicas cuando se les aplique un voltaje. Cuando se les aplica corriente eléctrica, las moléculas se polarizarán según la carga aplicada. La carga eléctrica debe ser alterna por tanto, cada vez que la carga sea nula, el material aumentará y disminuirá su tamaño generando así vibraciones (14).

#### **2.2.3.4 Aplicación de los ultrasonidos para acelerar las técnicas de descontaminación**

El uso de los ultrasonidos como medio para acelerar las técnicas de extracción mediante disolventes en suelos se debe a los efectos que causa en los líquidos presentes así como en el suelo, ya que favorece la desadsorción y aumenta la porosidad del suelo. La desadsorción es el fenómeno por el que las moléculas de un fluido, inicialmente retenidas sobre la superficie de un sólido, abandonan la misma para incorporarse a la fase fluida en contacto con ella.

En el baño ultrasónico, las ondas sonoras generan ondas de presión al transmitirse a través de un disolvente generando diferentes efectos en medios heterogéneos. En primer lugar, las altas temperaturas en puntos localizados favorece la ruptura de enlaces físicos entre el contaminante y la superficie absorbente (suelo). Posteriormente, la cavitación acústica produce burbujas a alta velocidad debido a las ondas de alta presión que generan la erosión del contaminante, dando lugar a las cavidades. Finalmente, los ultrasonidos producen vértices acústicos transmitidos por altas frecuencias tanto en los poros de las partículas del sólido (aumentando su porosidad) como en la superficie sólido-líquida (favoreciendo la desadsorción). Este fenómeno produce el aumento de la temperatura que favorece la solubilidad en el espacio de la explosión y un incremento de la presión que provoca que el disolvente penetre mejor en el sólido, mezclándose más rápido con el contaminante (19). Por lo tanto, los ultrasonidos, no solo favorecen la desadsorción sino que también pueden modificar el contaminante remanente en la muestra de sólido.

### **2.3 Antecedentes**

El presente trabajo está centrado en la eliminación de hidrocarburos de suelos caracterizados por su elevada fertilidad y mediante la ayuda de los ultrasonidos como medio para acelerar el proceso. El uso de los ultrasonidos se ha aplicado desde hace un tiempo en numerosos trabajos y habitualmente es comparada con la extracción con Soxhlet. El uso de los ultrasonidos para la extracción se caracteriza fundamentalmente por su simplicidad y bajo coste (19). En la eliminación de hidrocarburos de diferentes tipos de suelos, se han venido realizando, en los últimos años con mayor empeño, una serie de experiencias en busca de un método eficiente. Actualmente, el extractor Soxhlet, es de los equipos

más utilizados, siendo su característica más notable, la sustracción de un líquido distribuido por un sólido mediante un disolvente. En el caso de los ultrasonidos, ya han sido utilizados para descontaminación de aguas, como acelerante en otros experimentos y como medio para poder recabar información de suelos u otros materiales no visibles al ojo humano.

En la Tabla 3 se puede ver a modo de resumen los ensayos centrados en este campo, especificando el sistema de extracción de los hidrocarburos, disolvente utilizado y duración a la que se sometió el suelo a la técnica de extracción. Como se puede observar, el Soxhlet es uno de los métodos más utilizados aunque en la mayor parte de los casos requiere elevados tiempos (desde 18 a 24 horas). Debido a las diferentes propiedades de los suelos, varios disolventes son usados en los diferentes sistemas de extracción, aunque los elegidos en gran parte de los experimentos son el diclorometano y el hexano, aprovechando sus cualidades como disolventes, ya que se mezclan bien con disolventes orgánicos apolares como el benceno, entre otros. En un estudio realizado en 2011 sobre la extracción de hidrocarburos en suelos con características físicas y químicas diferentes se concluyó a través de la extracción Soxhlet, que en suelos fértiles, el diclorometano y el hexano ofrecen buenos rendimientos (4).

**Tabla 3 Resumen de diversos estudios de extracción (4)**

<b>Tipo de estudio</b>	<b>Sistema de extracción</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Tiempo(h)</b>
<b>Biorremediación (20)</b>	Soxhlet	Diclorometano	24
<b>Análisis de TPH (21)</b>	Ultrasonido	Diclorometano y Freón-113	5
<b>Biodegradación (22)</b>	Agitación mecánica	Diclorometano	0,5
<b>Degradación de asfáltenos (23)</b>	Agitación con barra magnética.	n-heptano	18
<b>Identificación de compuestos (24)</b>	Soxhlet	Diclorometano:metanol(2:1)	8
<b>Precipitación de asfaltenos (25)</b>	Reflujo y agitación	n-heptano	0,33-10
<b>Análisis de THP (26)</b>	Agitación orbital	Diclorometano	4
<b>Análisis de THP (27)</b>	Soxhlet	Diclorometano	8
<b>Evaluación de suelos contaminados (28)</b>	Soxhlet	Diclorometano	8
<b>Biodegradación (29)</b>	Agitación mecánica	Acetona:Diclorometano(1:1)	0,5
<b>Análisis de THP (30)</b>	Soxhlet	Hexano	4
<b>THP en sedimentos (31)</b>	Soxhlet	Hexano	4
<b>Fitorremediación (32)</b>	Agitación mecánica	Diclorometano	0,5
<b>Remediación (33)</b>	Soxhlet	Freón	Ns
<b>Análisis de THP (34)</b>	Ultrasonido	Hexano	0,42
<b>Análisis de THP (34)</b>	Soxhlet	Hexano	8
<b>Biodegradación (35)</b>	Soxhlet	Diclorometano	8



## 3 DESARROLLO DEL TFG

### 3.1 Materiales y métodos

#### 3.1.1 Preparación de la muestra

Para la realización del estudio se ha propuesto comparar la eliminación de hidrocarburos líquidos, de una muestra de tierra, mediante dos diferentes formas de llevar a cabo la técnica de extracción mediante un disolvente afín. Estas dos formas son, en primer lugar, mediante un equipo Soxhlet, el método tradicional para este tipo de contaminantes y en segundo lugar, mediante la propuesta en este trabajo para comparar la efectividad de cada una. Esta segunda forma se llevará a cabo al “Baño María” en un equipo de ultrasonidos para acelerar el proceso.

Inicialmente se preparó la tierra que posteriormente sería utilizada en pequeñas muestras para llevar a cabo las diferentes experiencias. La tierra utilizada se trata de tierra comercial de la marca “COMPO SANA” cuyo contenido básico es: Turba, Perlita, AGROSIL<sup>®</sup>, cal y elementos nutrientes. Como se puede observar en la Tabla 4 sus principales características son una elevada fertilidad y la cantidad de nutrientes solubles que posee.

**Tabla 4 Composición y características del suelo**

<b>Compuestos y Características</b>	<b>Cantidad</b>
<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	5,0-6,5
<b>Contenido en sal (KCl) g/L</b>	<3
<b>Contenido en abono (nutrientes solubles)</b>	200-450 mg/L Nitrógeno (N) 200-500 mg/L Fosfato (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 300-550 mg/L Óxido de potasio (K <sub>2</sub> O)

Para contaminarla se utilizó un diésel elaborado por el AF Morales Yedra (36), con las características mostradas en Tabla 5:

Tabla 5 Composición del diésel utilizado

Compuesto	mg/L
<b>Hidrocarburos totales</b>	524,1 *10 <sup>3</sup>
<b>Benceno</b>	125
<b>Naftaleno</b>	50
<b>Fenantreno</b>	41
<b>Acenafteno</b>	33
<b>Pireno</b>	28
<b>Fluoreno</b>	18
<b>Antraceno</b>	7
<b>Criseno</b>	6
<b>Benzantraceno</b>	1

A través de una balanza del laboratorio de la marca BLAUSCAL serie AH (precisión =  $\pm 0,0$  1g), se depositan 316,79 gramos de tierra en un recipiente de plástico. A continuación, se mezclan con 31,6 gramos del diésel mencionado previamente, es decir, un 10 % de la masa total. Para realizar dicha mezcla, se efectuará con especial precaución añadiéndola poco a poco, haciendo que los hidrocarburos se distribuyan de manera homogénea en la tierra. Durante las semanas que han durado las experiencias, se ha tenido que repetir dicho proceso en varias ocasiones más, al no ser suficiente la cantidad de la muestra inicial y evitar las posibles pérdidas de hidrocarburos por volatilización.

Una vez que la muestra estaba homogenizada, y envolviéndola en papel film transparente, se deposita en el recipiente de plástico y se deja durante 24 horas en una nevera a una temperatura igual a 4°C. Paralelamente, se deposita en un recipiente de iguales características, una cantidad simbólica de tierra sin contaminar, y se introduce en la nevera. El propósito de esta segunda muestra es la de tener una muestra con la misma temperatura y humedad que la tierra contaminada para calcular dicha humedad cada día que se efectúe una experiencia a través de la termobalanza para calcular los kilogramos de masa seca.

### 3.1.2 Equipos

Debido a la índole del proyecto es necesario especificar los equipos y el material utilizado durante la elaboración de los diferentes experimentos, ya que los procedimientos seguidos tienen un efecto directo sobre los resultados obtenidos. Algunos de los equipos se han utilizado en varios experimentos, mientras que otros, concretamente la centrífuga y el equipo de filtración a vacío, que desarrollan la misma función, se han usado simultáneamente para acelerar el proceso de obtención del componente líquido de varias experiencias realizadas a la vez.

#### 3.1.2.1 Baño ultrasónico

Para la someter la muestra a la radiación ultrasónica se ha utilizado el equipo de limpieza ultrasónica Elmasonic 300H. El aparato trabaja con unas características fijas y otras modificables en función de la experiencia a realizar. Trabaja a una frecuencia fija de 37 kHz y a una potencia de 1500 W. Es capaz de alcanzar una máxima potencia ultrasónica de 1200 W. A parte, el equipo permite seleccionar la temperatura y el tiempo de trabajo. Posee dos funciones básicas, una para producir los ultrasonidos, y otra para desgasificar el líquido introducido. Además el equipo cuenta con una cuba de

28 L de capacidad de acero inoxidable resistente a la erosión por cavitación. Es necesaria una tensión de red de 220 V y debido a su volumen, alrededor de los 0,05 m<sup>3</sup>, y su peso, 11 kg, no requiere un amplio espacio en instalaciones militares para su uso. En la Figura 4 se puede observar el modelo de bañera ultrasónica utilizada en la elaboración del trabajo.

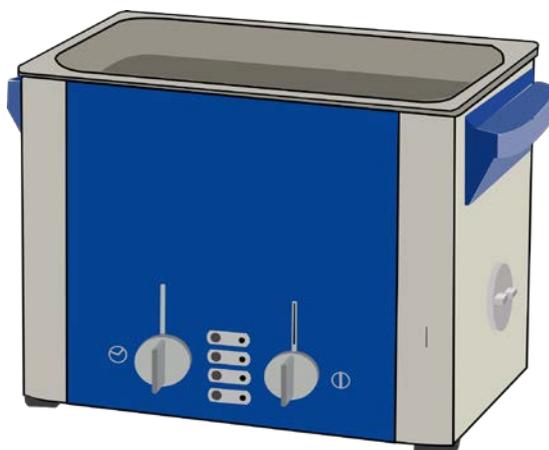


Figura 4 Baño ultrasónico

### 3.1.2.2 Equipo de Extracción Soxhlet

El equipo de extracción Soxhlet fue utilizado para comparar con el método evaluado en este trabajo, es decir la extracción química acelerada por ultrasonidos. Su uso es habitual para la extracción de un líquido contenido en un sólido. Básicamente el proceso consiste en una continua evaporación y condensación de un disolvente en un circuito cerrado. Tras la condensación, el disolvente se mezcla con la muestra depositada en un cartucho, arrastrando el líquido contenido en el sólido al disolvente. La secuencia se repite hasta que el disolvente no sea capaz de extraer más líquido. En la Figura 5 se observa una esquematización del proceso llevado a cabo para realizar la descontaminación.

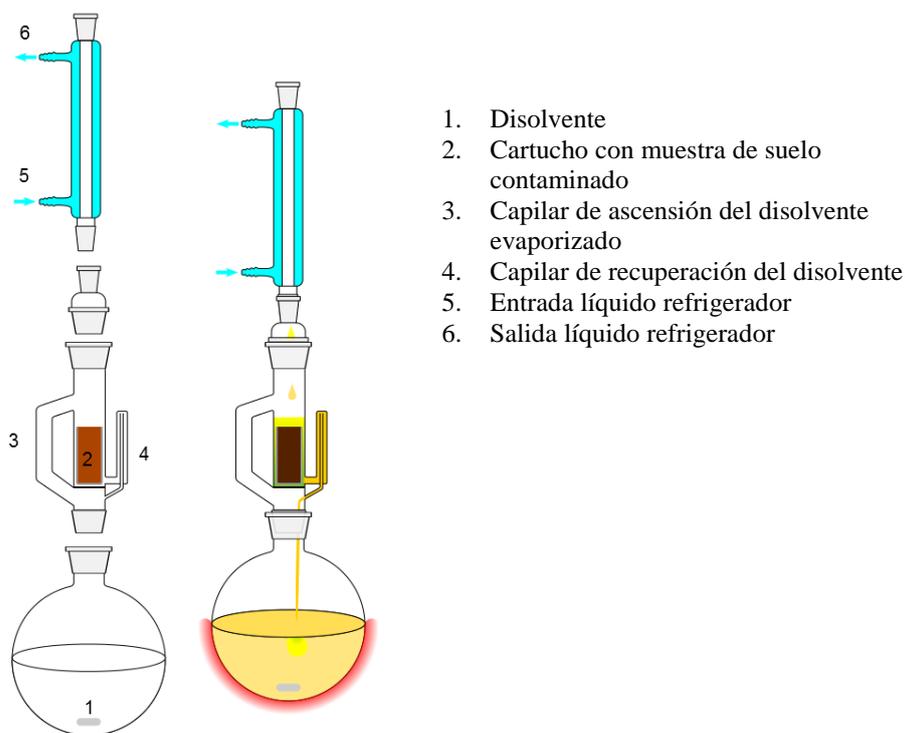


Figura 5 Esquema de un equipo de extracción Soxhlet

### 3.1.2.3 Equipo de destilación

En todos los experimentos realizados ha sido necesaria la eliminación del disolvente, una vez finalizado el proceso de extracción, con el fin de determinar la cantidad de hidrocarburos obtenida del proceso de descontaminación. Aprovechando los diferentes puntos de ebullición de los líquidos, se aumenta la temperatura hasta alcanzar el punto de ebullición del disolvente. Cuando la cantidad de disolvente empleada es elevada se elimina la mayor parte del disolvente mediante un equipo de destilación. Esto se debe a que agiliza el proceso y de esta forma se puede recuperar el disolvente para poder ser reutilizado. En este trabajo se ha utilizado el equipo de destilación para experimentos en los cuales la cantidad de disolvente era igual o mayor a 90 gramos, es decir para las dos experiencias con el equipo de extracción Soxhlet y para aquellos experimentos con relación muestra/disolvente igual a 1/3.

En la Figura 6 se observa de forma esquematizada el proceso de destilación utilizado para recuperar los disolventes.

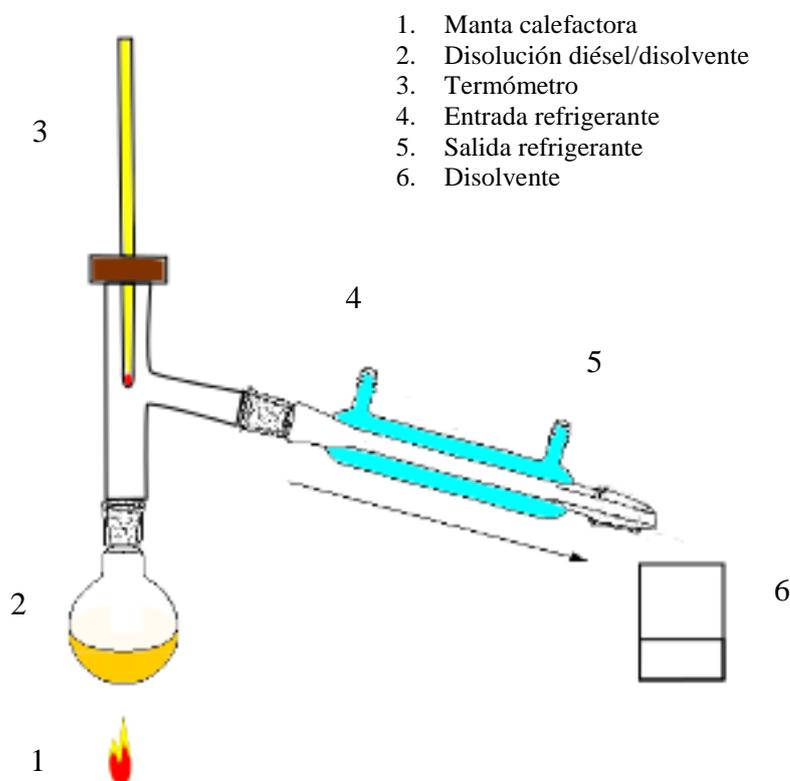


Figura 6 Esquema de un equipo de destilación simple

### 3.1.2.4 Estufa

Como ya se ha especificado en el punto anterior, es necesario separar el disolvente de los hidrocarburos. Para ello, aparte del equipo destilador también se puede utilizar una estufa aunque es recomendable hacerlo solo para volúmenes pequeños. Este equipo permite seleccionar la temperatura y el tiempo de funcionamiento. El equipo seleccionado en la elaboración del proyecto ha sido la “*Estufa de desecación digital*” de la casa INDELAB, representado en la Figura 7. Este equipo se utilizó como medio final para evaporar los remanentes de disolvente presentes en las muestras de hidrocarburos, hasta que se alcanzase un peso constante. Para los ensayos la temperatura de trabajo utilizada fue en torno a los 70 °C.



Figura 7 Estufa INDELAB

### 3.1.2.5 Equipo de filtrado a vacío

Antes de separar el disolvente de los hidrocarburos extraídos, es necesario retirar el sólido. Para ello se ha utilizado siempre salvo en contadas ocasiones, un equipo de filtración a vacío. El conjunto es muy sencillo y está formado por un matraz Kitasato, que será el que contenga al líquido una vez filtrado, un embudo Büchner donde se introduce la mezcla sólido-líquido a filtrar, papel de filtro para evitar que sustancias sólidas pero de tamaño muy pequeño puedan pasar y todo ello conectado a una trompa de vacío. Este conjunto está representado esquemáticamente en la Figura 8.

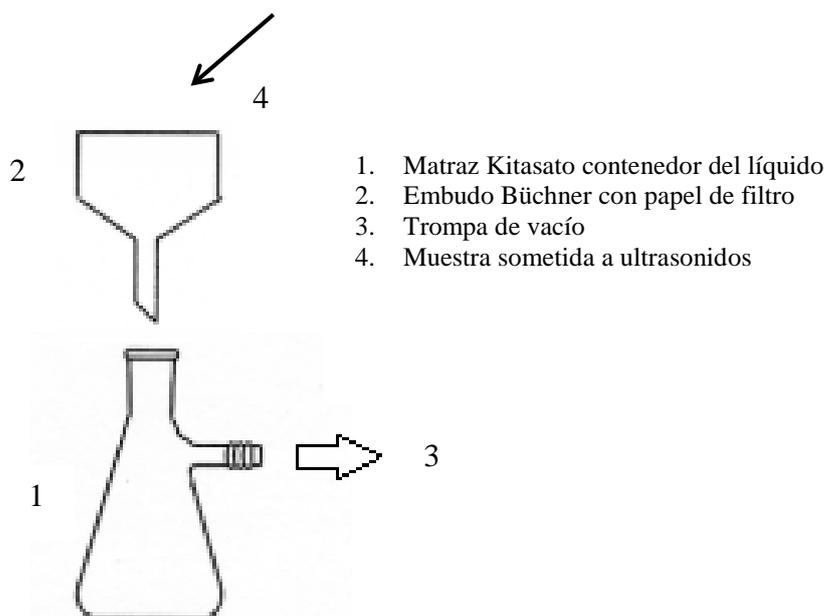


Figura 8 Equipo de filtrado al vacío

### 3.1.2.6 Centrífuga

El resultado es el mismo que el dispositivo anterior. Este equipo busca mediante la acción de la fuerza centrífuga la separación de los líquidos respecto a los sólidos de la muestra. Aprovechando la diferencia de pesos entre ambos, el equipo desplaza hacia el fondo del recipiente los componentes más pesados permitiendo recuperar solo los componentes líquidos. El equipo utilizado pertenece a la casa Sigma, modelo 2-7. Trabaja a una velocidad máxima de 4000 r.p.m con 10 programas diferentes. Tiene en su interior 4 tubos de 50 mL cada uno. La Figura 9 muestra la utilizada en el presente proyecto.



Figura 9 Centrífuga

### 3.1.2.7 Analizador de humedad

Para obtener la humedad diaria de la tierra contaminada se ha utilizado el Analizador de Humedad de la serie MA R. Dicho equipo trabaja con una alimentación de 230 V alcanzando una temperatura máxima de 250 °C. La muestra es calentada mediante un halógeno, un radiador infrarrojo y un calentador con caja de metal. Presenta cuatro modos de trabajo: estándar, rápido, escalonado y suave. Además, posee una balanza que mide con una capacidad máxima de 110 gramos y precisión de  $\pm 0,001$  gramos. La precisión de la humedad calculada es del 0,01%. La Figura 10 muestra el equipo utilizado en el laboratorio.

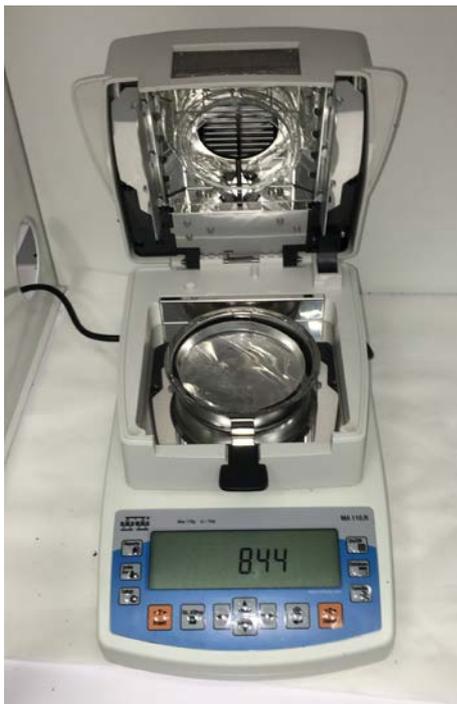


Figura 10 Analizador de humedad

## 3.2 Procedimiento experimental

### 3.2.1 Obtención de la humedad

Antes de realizar cualquier experiencia es necesario obtener la humedad de la muestra a analizar, ya que, el rendimiento será calculado en base seca. Para ello se cogen unos 3 gramos de la muestra de tierra guardada en la nevera a unos 4 °C para este propósito y se depositan en el analizador de humedad. Dicho equipo dispone de un platillo de aluminio para depositar la muestra. Este recipiente, además, se coloca en una balanza que determina el peso inicial y final de la muestra. Se pone en marcha y se deja hasta que toda el agua de la muestra es evaporada. Como ya se ha mencionado, es el mismo equipo el que compara ambos pesajes obteniendo de esta forma la humedad de la muestra.

### 3.2.2 Extracción ultrasónica

Una vez que la muestra se ha consolidado durante más de un día, se procede a realizar las diferentes experiencias. Para cada experiencia se lleva a cabo un proceso similar, modificando las distintas variables que se especificarán más adelante.

Generalmente hablando, para una única muestra el proceso consiste en coger 30 gramos del suelo contaminado que se depositan en un balón de vidrio de fondo plano de 500 mL. Posteriormente se le añade el disolvente, siendo la cantidad introducida, una de las variables del proceso. La cantidad introducida depende de la relación peso/peso entre tierra contaminada y cantidad de disolvente, variando dichos valores de 1:0,5 a 1:3. La cantidad de disolvente se medirá por su peso y no por su volumen. Para llevar a cabo las experiencias se han utilizado dos disolventes orgánicos con el fin de analizar cuál ofrece mayores rendimientos a la hora de extraer los hidrocarburos. Dichos disolventes son la *Acetona* y el *Hexano*.

Una vez introducido, se agita levemente la mezcla para hacer que la muestra sea lo más homogénea posible. A continuación se introduce en el baño ultrasónico. Este equipo permite

seleccionar tanto la temperatura de trabajo como el tiempo de funcionamiento del mismo. Dichas variables son, junto con el ratio *Suelo Contaminado:Disolvente*, las tres que se someterán a estudio en busca de optimizar el proceso. El rango de temperatura abarca desde los 20 °C a los 40 °C como temperaturas de inicio, mientras que los valores de tiempo seleccionados han sido 20, 40, 60, 90 y 120 minutos.

En la Figura 11 se ilustra la disposición de tres ensayos de la técnica durante la fase del baño ultrasónico.



**Figura 11 Descontaminación en baño ultrasónico**

Una vez finalizado el tiempo de extracción, se retira la muestra para obtener el componente líquido del suelo. Para ello, se realiza o bien, a través de un equipo de filtrado a vacío o mediante una centrífuga. En el caso del primero se depositará, la muestra contenida en el matraz, poco a poco en el embudo Büchner, el cual filtrará, gracias a la fuerza de succión del agua en un grifo de dos vías, el componente líquido respecto al sólido como se muestra en Figura 12.



**Figura 12 Filtrado a vacío**

En caso de realizar la separación mediante la centrifugadora, la muestra retirada del baño ultrasónico se separa en los cuatro recipientes disponibles en dicho equipo. Posteriormente, se introducen en la centrífuga seleccionando revoluciones y tiempo del proceso. Una vez finalizado se depositará en un único recipiente el líquido obtenido.

Independientemente del método seleccionado, una vez obtenido la mezcla de disolvente e hidrocarburos, se procederá a la separación de los mismos. Para ello se aprovecharán los distintos puntos de ebullición de ambos componentes. Este proceso puede ser realizado también mediante dos métodos o incluso, mediante la combinación de los mismos. Para grandes cantidades de disolventes se utilizará un equipo de destilación, pudiendo recuperar el disolvente para futuras experiencias. Finalmente, la mezcla resultante que contiene algo de disolvente se introduce en una estufa que se encuentra aproximadamente a 70 °C hasta peso constante. En el caso de cantidades pequeñas de disolvente se introducirá directamente en la estufa hasta la evaporación del mismo.

Una vez alcanzado peso constante se retirarán los hidrocarburos restantes, hallando la cantidad de hidrocarburos extraídos respecto a la muestra seca de suelo inicial (mg TPH/kg suelo seco).

La muestra de tierra obtenida en el filtrado o la centrifugación se mantendrá protegida para un posterior estudio de toxicidad de la misma.

### 3.2.3 Extracción Soxhlet

Para comparar el método propuesto de ultrasonidos, se ha decidido comparar dicho proceso con el de extracción mediante el equipo Soxhlet (Figura 13). Para llevar a cabo se utilizará la misma muestra ya contaminada y guardada en una nevera a una temperatura cercana a los 4 °C.

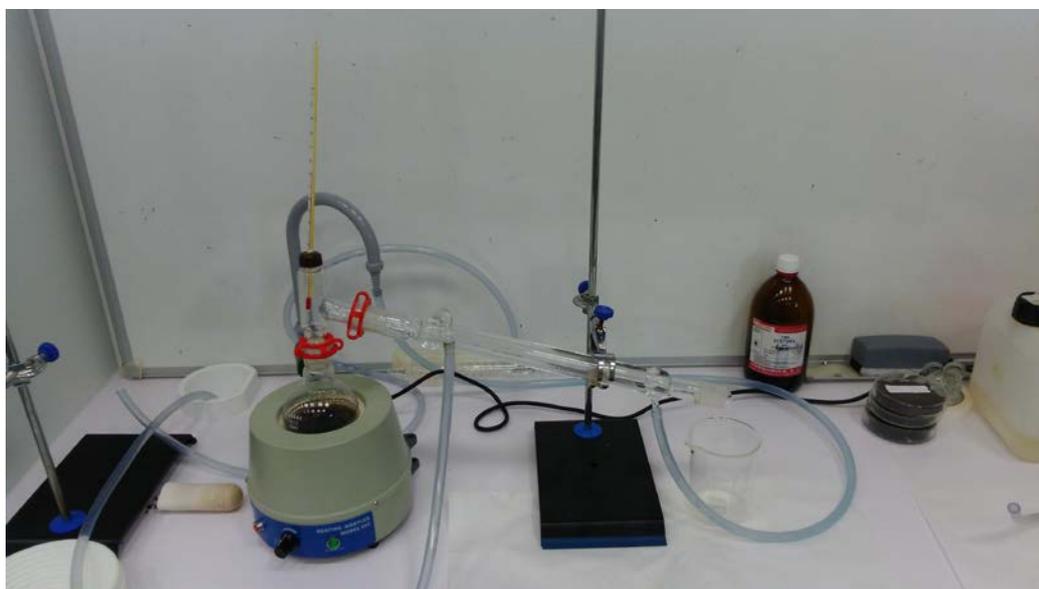


Figura 13 Extracción Soxhlet

Se deposita la muestra, 30 gramos nuevamente, en un cartucho de celulosa. Se introduce en el equipo como se muestra en la Figura 13. Se añaden 150 gramos de disolvente, *Acetona* o *Hexano*, en un matraz de vidrio de fondo redondo de capacidad 250 mL y se enciende la manta calefactora. Este equipo en conjunto, funciona de tal forma que evapora continuamente el disolvente, ascendiendo hasta una cavidad refrigerada mediante agua para condensar el disolvente evaporado. Una vez que se condensa, este cae hasta la zona donde se encuentra el cartucho, arrastrando o “limpiando” el suelo de los hidrocarburos. Estos vuelven a caer al matraz de vidrio, repitiéndose el proceso nuevamente. Se ha decidido mantener el funcionamiento del extractor Soxhlet durante dos horas para que los tiempos con el otro método sean comparables respecto a un valor de tiempo fijo.

Una vez extraído los hidrocarburos del suelo se procede a destilar la muestra líquida obtenida mediante el equipo de destilación, ya explicado en el punto anterior, debido a la gran cantidad de disolvente presente. Cuando la cantidad de disolvente ya es mínima, se introducirá en la estufa hasta obtener un peso constante, es decir, la eliminación total del disolvente.

En la Figura 14 se observa uno de los ensayos con la técnica Soxhlet en su etapa de destilación.



**Figura 14** Conjunto de destilación

#### *3.2.4 Estudio de la fitotoxicidad*

Una vez obtenidos los resultados, se llevará a cabo un estudio simple de fitotoxicidad para estudiar la capacidad de fertilidad del suelo descontaminado. Para ello se compararán los suelos de los mejores resultados obtenidos con cada técnica. A parte se llevará a cabo también este estudio en una muestra de suelo sin contaminar y otra con la contaminación inicial, para tener una referencia en las situaciones extremas.

Para llevar a cabo dicho estudio se introducirán 1,5 gramos de semillas de *Brassica rapa* junto con 15 gramos de muestra de cada uno de los suelos en un vaso de precipitados. Se dejará durante una semana siguiendo la evolución de cada muestra diariamente para un posterior análisis.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Resultados

En este epígrafe se detallarán los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, así como las diferentes variaciones que han ido surgiendo a la hora de realizar el proyecto. También, se expondrá de forma comparativa los resultados obtenidos por cada método llevado a cabo, es decir la extracción mediante un disolvente, hexano y acetona, acelerado por ultrasonidos y la extracción mediante un equipo Soxhlet.

#### *4.1.1 Extracción físico-química mediante un disolvente afín acelerado con ultrasonidos*

Esta técnica es la propuesta en este trabajo para la optimización de la extracción sólido-líquido. Para llevar a cabo la optimización de dicha técnica se utilizará el método Box-Behnken o Diseño de Experimentos para 3 variables, haciendo que el tiempo invertido para la realización del mismo sea mínimo.

A parte del método Box-Behnken, y una vez obtenidos los valores de las variables que permiten retirar una mayor cantidad de hidrocarburos, se realizan unos ensayos a mayores seleccionando los valores que permiten una mejora de esta técnica. Mientras que el estudio inicial mediante el método Box-Behnken se realizará solamente para la acetona, la optimización del proceso seleccionando los mejores valores de las variables que producen una mayor efectividad de la técnica se realizará tanto para la acetona como para el hexano. Se descarta de esta manera, repetir ensayos con hexano cuyos valores de las variables no optimizan la técnica.

##### **4.1.1.1 Método Box-Behnken**

Los diseños de Box-Behnken permiten a partir de 15 experimentos con tres niveles de cada variable obtener un modelo polinómico de segundo orden para desarrollar las superficie respuesta de la técnica. Cada factor, o variable independiente es codificado como  $\{-1, 0, 1\}$ . Cada diseño puede ser considerado como una combinación de dos variables con valores en sus extremos, mientras otra permanece en su valor central. Por lo tanto, para un diseño con tres variables, manteniendo una en su valor central, se generan 3 bloques con 4 combinaciones diferentes, situando las otras variables en sus máximos y mínimos. A parte, es necesario añadir tres experimentos con todas las variables en su valor

central. En la Figura 15 se puede observar en un modelo volumétrico, como los 15 ensayos construyen una red cúbica a partir de la cual obtener el resto de valores de la superficie respuesta.

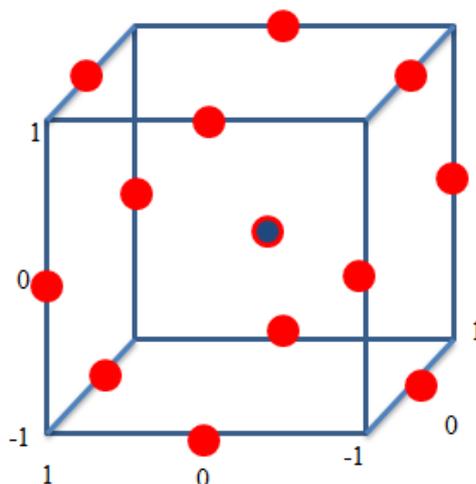


Figura 15 Representación cúbica Box-Behnken

Por lo tanto, los diseños de Box-Behnken son una clase de diseños de segundo orden giratorios o casi giratorios basados en tres niveles, diseños factoriales incompletos. El número de experimentos (N) necesarios para el diseño completo Box-Behnken viene dado por la siguiente fórmula:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (2)$$

Donde k es el número de factores y  $C_0$  es el número de puntos centrales. Las variables evaluadas fueron: el tiempo al que se somete la muestra a los ultrasonidos, la temperatura inicial del baño y la ratio entre cantidad de suelo contaminado y cantidad de disolvente.

#### 4.1.1.2 Acetona

Inicialmente se propuso la acetona como compuesto químico por sus grandes propiedades como disolvente y por su rápida evaporación (37). Como ya ha sido mencionado, a través de la metodología Box-Behnken se codificaron las 3 variables con los valores expuestos en la Tabla 6.

Tabla 6 Codificación Box-Behnken

Código	Temperatura (°C)	Ratio muestra/disolvente	Tiempo
-1	20	1:0,5	20
0	30	1:1	40
1	40	1:1,5	60

Tras la realización de los primeros 3 primeros experimentos se obtuvo que los valores seleccionados para la variable ratio eran insuficientes para poder extraer una muestra significativa de

hidrocarburos ya que con una relación 1:1 apenas se alcanzaban rendimientos cercanos al 10%. Por este motivo se propuso modificar dichos valores por los mostrados en la Tabla 7.

**Tabla 7 Actualización valores ratio**

Código	Ratio
-1	1:1
0	1:2
1	1:3

Una vez definidas las tres variables, se comenzaron los 15 ensayos, realizándolos de 3 en 3 agrupándolos por igual temperatura. En la Tabla 8 se muestran los 15 ensayos con su codificación.

**Tabla 8 Ensayos codificados**

Ensayo	Tiempo	Ratio	Temperatura
1	-1	-1	0
2	0	1	0
3	-1	0	1
4	0	-1	1
5	1	0	1
6	0	-1	-1
7	0	1	-1
8	1	0	-1
9	-1	0	-1
10	-1	1	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	1	1	0
15	1	-1	0

Durante la realización de los ensayos cabe destacar varios aspectos. El primero es que al realizar los ensayos en días diferentes la humedad de la muestra varía. Por lo tanto, aplicando el valor de corrección de la humedad y calculando los mg extraídos por kg de tierra seca se elimina este error. Por

otro lado, aunque se fije una temperatura de inicio, esta aumenta a lo largo del ensayo, aumentando significativamente para ensayos de larga duración.

En el punto 3 de esta memoria se hizo referencia a dos métodos tanto para extraer el sólido del líquido como para separar la acetona del diésel. A la hora de llevar a cabo la extracción sólido-líquido se optó siempre por realizarla a través del filtrado a vacío menos en el ensayo 14 que se hizo a través de la centrifugadora. Esto se debe a que el tiempo invertido para la extracción mediante la centrifuga es considerablemente mayor, del orden de 5 o 6 veces mayor que el filtrado a vacío. Esto se debe a las limitaciones de peso y a las condiciones estrictas para el número de revoluciones que este equipo requiere. Cada vez que una de estas dos variables no se selecciona correctamente en el equipo este permanece inactivo durante 10 minutos. Por este motivo, sumado a que no garantiza que la técnica sea más eficaz que el filtrado a vacío hizo que solo se utilizase para un ensayo. Respecto al método para destilar, salvo en contadas ocasiones para cantidades de disolvente elevadas, siempre se hizo íntegramente a través de la estufa, debido a la rápida evaporación de la acetona, optimizando el tiempo del proceso.

Los resultados obtenidos son los detallados en la Tabla 9, donde se muestra para cada ensayo, las cantidades de suelo contaminado y de acetona, así como las temperaturas iniciales y finales de la etapa de los ultrasonidos. A parte para grupos de ensayos, aquellos que se hicieron el mismo día se muestran la humedad correspondiente.

**Tabla 9 Resultados ensayos**

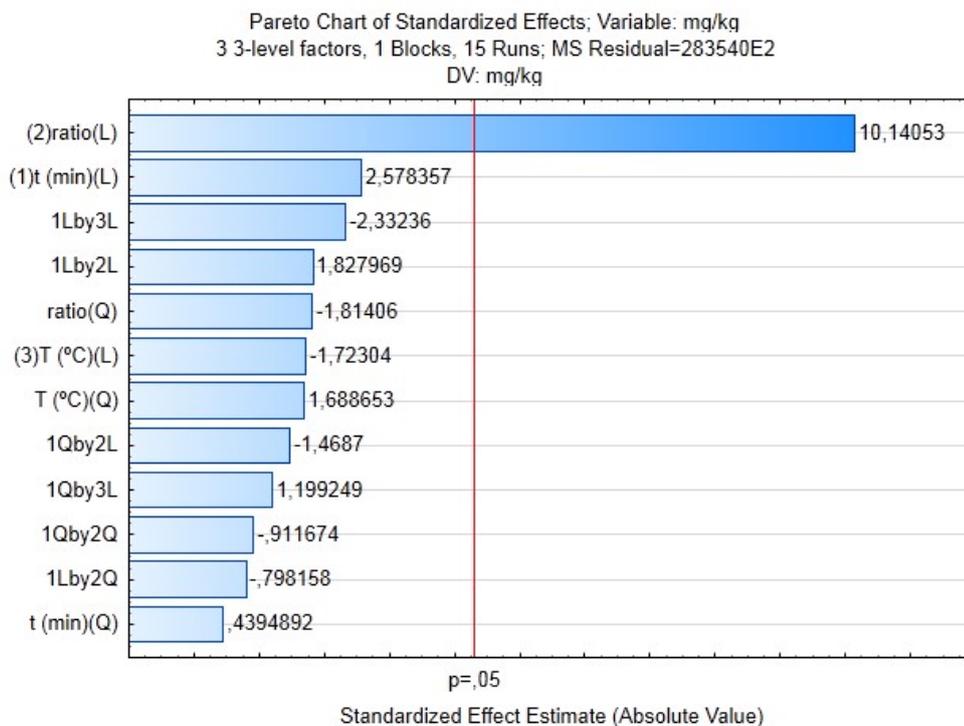
<b>Ensayo</b>	<b>P suelo (g)</b>	<b>P acetona (g)</b>	<b>T<sup>a</sup> inicial</b>	<b>T<sup>a</sup> final</b>	<b>mg extraídos</b>
<b>Humedad = 62,646</b>					
<b>1</b>	30,02	30,17	29,7	33,8	300
<b>2</b>	29,99	90,17	29,7	36,7	850
<b>Humedad = 62,337</b>					
<b>3</b>	30,01	60	40,7	42,5	360
<b>4</b>	30,01	30	40,7	44,6	300
<b>5</b>	30,01	60	40,7	45,6	290
<b>Humedad = 66,219</b>					
<b>6</b>	29,98	30,03	22,8	30,5	270
<b>7</b>	29,98	89,97	22,8	30,5	1140
<b>8</b>	30,05	60	22,8	33,7	500
<b>9</b>	29,98	59,99	22,8	26,4	310
<b>Humedad = 65,785</b>					
<b>10</b>	30,02	90,02	30,04	34,1	1000
<b>11</b>	30,01	59,97	30,04	37,4	420
<b>12</b>	30,04	60,03	34,01	40,1	470
<b>13</b>	29,98	59,97	37,04	42,3	360
<b>14</b>	30,03	90,08	30,04	40,1	900
<b>15</b>	29,97	29,96	30,04	40,1	300

Como se puede observar, los mg extraídos en el experimento 7 y 10 no concuerdan con el resto, así que se decide repetirlos en vista de posibles errores humanos a la hora de realizarlos. En la Tabla 10 se puede observar los nuevos resultados obtenidos, los cuales son más acordes que los obtenidos previamente.

**Tabla 10 Repetición ensayos**

Ensayo	P suelo (g)	P acetona (g)	T <sup>a</sup> inicial	T <sup>a</sup> final	mg extraídos
<b>Humedad = 66,983 %</b>					
<b>7</b>	30,02	89,95	19,8	22,9	600
<b>Humedad = 67,616 %</b>					
<b>10</b>	30,00	89,98	29,8	33,2	650

Finalmente, una vez hallados los hidrocarburos extraídos en los 15 ensayos se puede calcular el rendimiento de cada ensayo y construir la superficie respuesta mediante el método Box-Behnken. En la Figura 16 correspondiente al Diagrama de Pareto estandarizado, se muestra como la variable ratio es la que más influye en la descontaminación, con una significancia mayor del 5%.



**Figura 16 Diagrama de Pareto**

El modelo Box-Behnken construye la gráficas a partir de un polinomio de segundo grado. A continuación se detalla la obtención de dicho polinomio. La ecuación simple que describe una función lineal esta descrita por la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (3)$$

Donde  $\beta_0$  es el factor constante;  $\beta_i$  representa los coeficientes de los parámetros lineales; k es el número de variables;  $X_i$  representa las variables y  $\varepsilon$  es el factor residual asociado con los experimentos.

Cuando los datos experimentales no se ajustan a una ecuación lineal, entonces es recomendable incluir los diferentes niveles de las variables de entrada. En este caso debe ser generada una superficie con un polinomio de respuesta. El método Box-Behnken fue diseñado para un modelo de segundo orden, en los que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq 1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4)$$

Donde  $\beta_{ij}$  representa los coeficientes de los parámetros de interacción. Estos diseños incluyen un punto central que se utiliza para determinar la curvatura y las condiciones críticas u óptimas se deducen de la ecuación de segundo orden incluyendo los términos cuadráticos, tal y como se muestra a continuación:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq 1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5)$$

Donde  $\beta_{ii}$  representa los coeficientes de parámetros cuadráticos. Por tanto los datos experimentales nos permiten el desarrollo de modelos empíricos que describen la interrelación entre variables convencionales y experimentales por las ecuaciones incluyendo la lineal, la interacción y términos cuadráticos. En ocasiones, una completa descripción del proceso puede requerir un modelo cúbico (38).

En el caso específico de los ensayos realizados en el presente trabajo se obtiene la siguiente ecuación para construir las superficies respuesta:

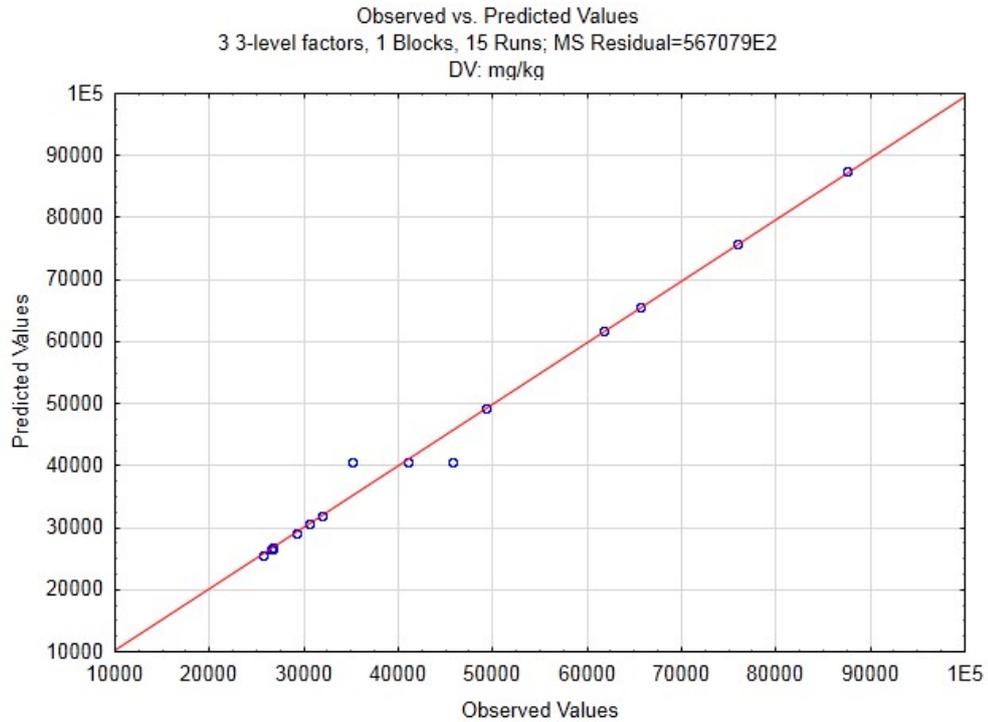
$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{122} x_1 x_2^2 + \beta_{112} x_2 x_1^2 + \beta_{113} x_3 x_1^2 + \beta_{1122} x_1^2 x_2^2 \quad (6)$$

Donde  $y$  es la variable dependiente,  $\beta$  se refiere a los coeficientes de regresión (calculado de los datos experimentales con múltiples regresiones usando el método de los mínimos cuadrados) y  $x$  denota las variables independientes. En la Tabla 11 se puede observar las variables asignadas a los coeficientes de regresión del polinomio deducido mediante el método Box-Behnken.

Tabla 11 Coeficientes de regresión

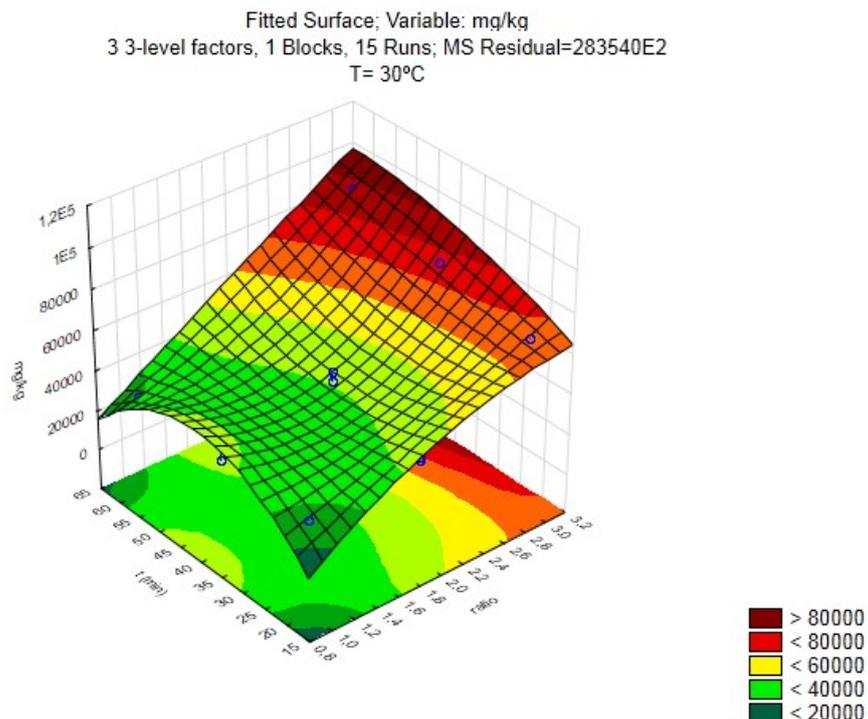
Codificación	Variables	Coefficiente regresión
Mean/Interc.	$\beta_0$	-279420
(1)t (min)(L)	$\beta_1$	10209
t (min)(Q)	$\beta_{11}$	-113
(2)ratio (L)	$\beta_2$	212111
ratio (Q)	$\beta_{22}$	-44306
(3)T (°C)(L)	$\beta_3$	7554
T (°C)(Q)	$\beta_{33}$	-142
1L by 2L	$\beta_{12}$	-12923
1L by 2Q	$\beta_{122}$	2953
1Q by 2L	$\beta_{112}$	157
1Q by 2Q	$\beta_{1122}$	-35
1L by 3L	$\beta_{13}$	80
1Q by 3L	$\beta_{113}$	-1

Para comprobar la veracidad de los datos numéricos predichos por la ecuación 6, el mismo programa compara mediante una gráfica (Figura 17) los resultados experimentales obtenidos con los predichos por el modelo. En la puede observarse un buen ajuste, dando prueba de validez de los datos reflejados en el trabajo ( $R^2= 0,98987$ ).



**Figura 17 Ajuste del método**

En la Figura 18 que a continuación se muestra se puede observar que para una temperatura inicial igual a 30 °C se alcanzan los mejores resultados para ratios 1/3 o superiores y tiempos mayores a 60 min.



**Figura 18 Superficie T<sup>a</sup>=30°C**

De la misma gráfica se deduce también que sólo a partir de ratios igual a 2,6 veces más de disolvente respecto a la cantidad de suelo contaminado, empieza a ser significativo la cantidad de hidrocarburos extraídos.

En la Figura 19 se puede observar como para los ensayos realizados durante 60 minutos se extraen mayor cantidad de hidrocarburos a mayor ratio, siendo el valor de la temperatura prácticamente indiferente durante la extracción. Por tanto, se requieren ratios elevadas y un tiempo de extracción de 60 min prácticamente a cualquier temperatura del proceso.

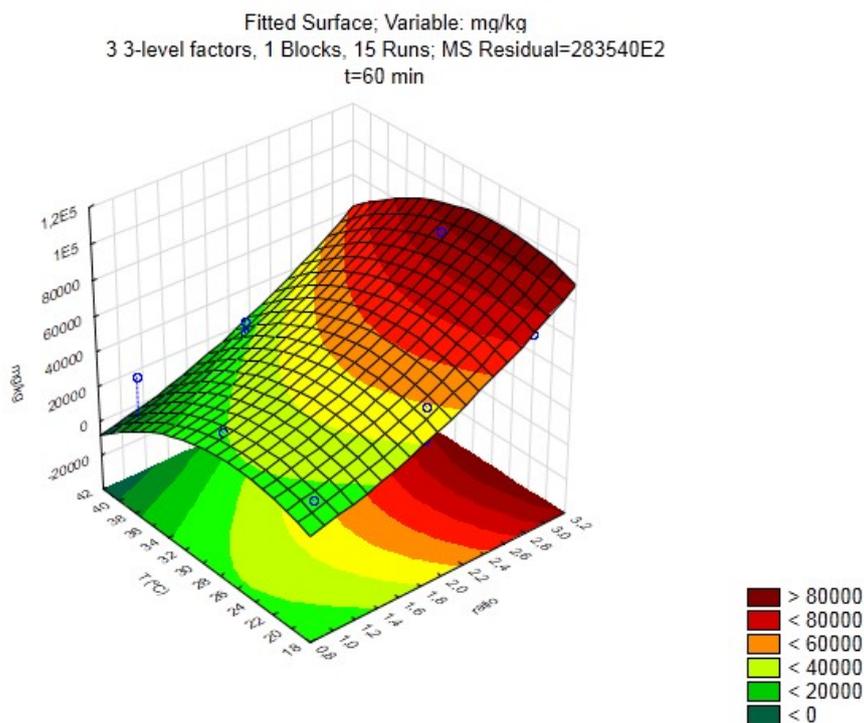
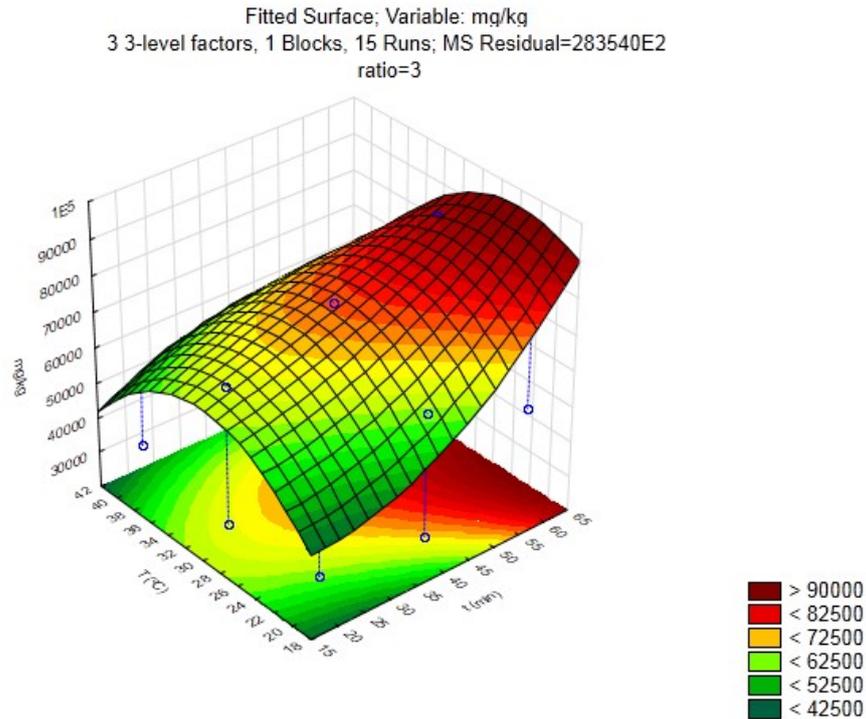


Figura 19 Superficie t = 60 min

Como se ha podido ver en las dos gráficas anteriores, se extrae mayor cantidad de hidrocarburos cuanto mayor es la cantidad de disolvente presente en la muestra. Por lo tanto para una relación de 3 gramos de acetona por cada gramo de suelo contaminado se obtiene que la técnica se optimiza para una temperatura alrededor de 30 °C y un tiempo superior a la hora. En la gráfica (Figura 20) se observa lo mencionado con anterioridad.

Por tanto, se puede concluir que las mejores condiciones de operación dentro de las ensayadas para la eliminación de hidrocarburos utilizando acetona como disolvente son con una relación 1:3, durante 120 minutos y a 30 °C de temperatura inicial. Asimismo, se puede decir que un incremento en la ratio o en el tiempo de operación podría mejorar el rendimiento del proceso.



**Figura 20 Superficie ratio 1/3**

En vista de los resultados obtenidos, se decide realizar dos ensayos más, fijando la temperatura de inicio en 30 °C y el ratio en 1/3, ya que como se ha visto, con estos valores se alcanzan los mejores resultados. Como de las gráficas anteriores se deduce que los mejores rendimientos se alcanzan a partir de una hora, se realizan dos ensayos para un tiempo igual a 90 y 120 minutos. En la Tabla 12 se recogen los resultados obtenidos en dichos experimentos.

**Tabla 12 Ensayos de optimización de acetona**

Ensayo (Tª=30°C, r=1/3)	P suelo	P acetona	Tª inicial	Tª final	mg extraídos
<b>Humedad = 66,983</b>					
<b>16 (90 min)</b>	30,02	90,00	29,8	42,3	1110
<b>17 (120 min)</b>	30,01	90,00	29,8	45,3	1170

Una vez obtenidos los resultados de los últimos ensayos se puede establecer una gráfica (Figura 21) donde se representan la cantidad de mg extraídos/kg suelo seco frente al tiempo al que se somete la técnica de extracción a los ultrasonidos, para una temperatura de 30 °C y un ratio igual a 1/3. Además, en la Figura 21 se puede observar como la extracción de hidrocarburos es directamente proporcional al tiempo hasta superar los 90 minutos, donde se empieza a curvar hacia su asíntota.

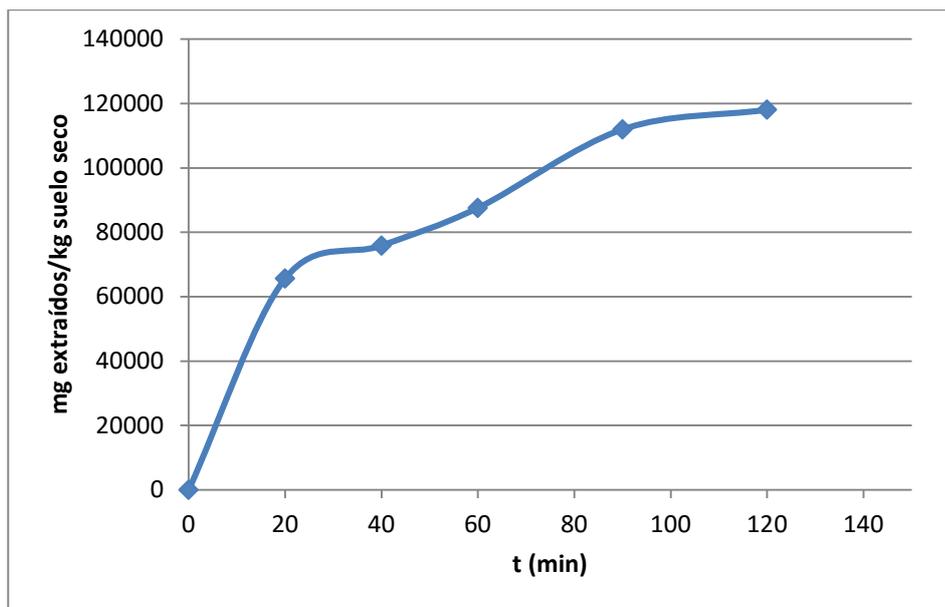


Figura 21 Ensayos acetona

#### 4.1.1.3 Hexano

Una vez obtenidos los resultados con la acetona, se propone otro disolvente, el hexano, para comparar los resultados obtenidos y buscar si otro tipo de disolvente optimiza la técnica. Se elige el hexano por alta afinidad con suelos fértiles y húmedos (4), características del suelo de trabajo escogido. Durante la realización de los ensayos cabe destacar que la separación de los componentes sólidos y líquidos se hizo mediante el filtrado al vacío, mientras que la evaporación del hexano se llevó a cabo en un equipo de destilación, para extraer la mayor parte del disolvente, y finalmente en la estufa hasta que la muestra alcanzó un peso constante. Se realizó de la misma manera con los tres ensayos debido a la gran cantidad de disolvente que se utilizó en todos ellos.

Como ya se ha determinado las variables que optimizan la técnica, se decide realizar únicamente 3 ensayos a igual temperatura y ratio ( $T^a = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r=1:3$ ) variando el tiempo entre ellos. En la Tabla 13 se detallan los resultados obtenidos en cada ensayo.

Tabla 13 Ensayos optimización hexano

Ensayo ( $T^a=30\text{ }^\circ\text{C}$ , $r=1/3$ )	P suelo (g)	P hexano (g)	$T^a$ inicial	$T^a$ final	mg extraídos
<b>Humedad = 66,259%</b>					
<b>18 (60 min)</b>	30,04	90	28,2	39	1410
<b>19 (90 min)</b>	30	90	28,2	42,3	1560
<b>20 (120 min)</b>	30,03	90	28,2	45,5	1610

Al igual que sucedía con la acetona, la cantidad de mg extraídos/kg suelo seco es directamente proporcional al tiempo. En la siguiente gráfica (Figura 22) se puede observar como para valores cercanos a los 120 minutos, la extracción se acerca a su asíntota, dejando de ser eficiente un incremento de tiempo por encima de ese valor para extraer mayor cantidad de hidrocarburos.

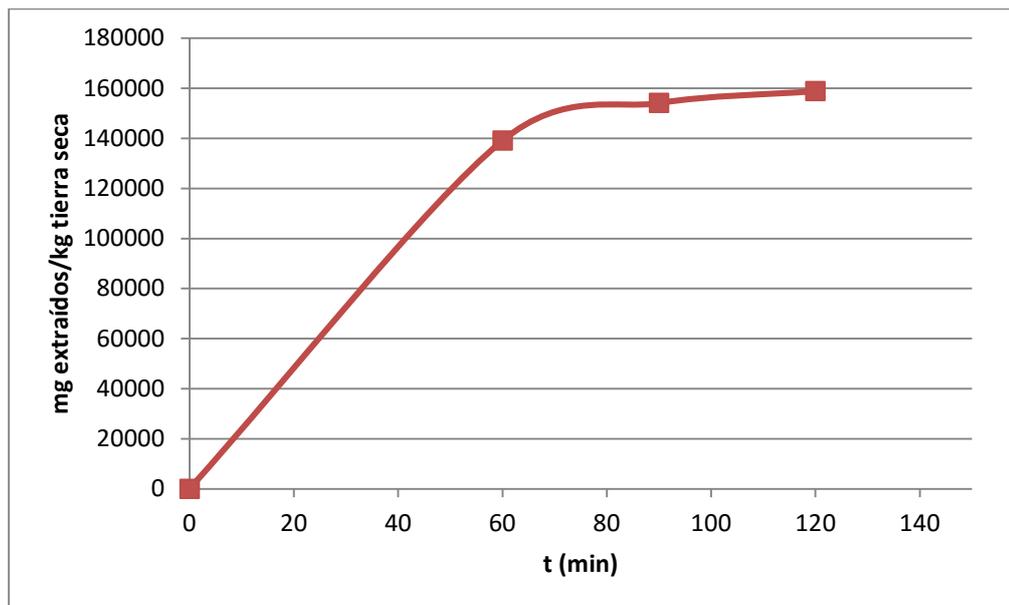


Figura 22 Ensayos hexano

#### 4.1.2 Extracción físico-química mediante equipo Soxhlet

Como técnica comparativa se ha decidido utilizar la extracción mediante equipo Soxhlet, con los mismos disolventes y condiciones de trabajo similares. Se decide utilizar este método por ser uno de los más usados hoy en día para la extracción sólido-líquido. Esta técnica posee una gran capacidad de recuperación e instrumentación simple. No es necesaria una filtración posterior, lo que significa una disminución de pérdidas respecto al método propuesto y el disolvente y la muestra están en contacto íntimo y repetido haciendo que la extracción mejore al utilizar un disolvente limpio (39).

La duración de esta técnica será de 120 minutos, ya que con este tiempo se han alcanzado los mejores resultados con la extracción mediante un disolvente acelerada con ultrasonidos. De esta forma se podrá comparar los valores y estudiar que método es más eficiente en un mismo intervalo de tiempo.

En la Tabla 14 se observa los resultados obtenidos mediante dicha técnica para los mismos disolventes, es decir, hexano y acetona, utilizados con anterioridad.

Tabla 14 Resultados Soxhlet

Ensayo	Humedad	P suelo (g)	P disolvente (g)	mg Extraídos
21 (Acetona)	66,983	30	150	1750
22 (Hexano)	66,259	30	150	2440

#### 4.1.3 Comparación de las distintas técnicas

Una vez obtenida la cantidad extraída de cada ensayo se ha procedido a comparar los resultados. En Tabla 15 se puede observar el rendimiento de cada ensayo calculado como la relación de mg extraídos/ kg de tierra seca comparado con los de la muestra inicial. Para ello se utilizan las siguientes fórmulas:

La ecuación para hallar los kg de tierra seca que hay por muestra de tierra, eliminando los posibles errores debidos a la humedad,

$$kg \text{ tierra seca} = (1 - Humedad) * kg \text{ tierra} \quad (7)$$

A continuación, mediante la fórmula calculamos los mg extraídos por tierra seca,

$$X = (mg \text{ extraidos}) / (kg \text{ tierra seca}) \quad (8)$$

Es necesario también calcular a través de la siguiente fórmula los mg de hidrocarburos presentes en la muestra inicial,

$$Y = (mg \text{ muestra inicial}) / (kg \text{ tierra seca inicial}) \quad (9)$$

Finalmente el rendimiento se obtiene comparando los dos términos anteriores de la siguiente forma,

$$\eta = \frac{1-(X-Y)}{Y} * 100 \quad (10)$$

En la Tabla 15 se puede observar los rendimientos de todos los ensayos realizados, marcando en negrita los más relevantes, es decir, los realizados con las variables temperatura y ratio en el valor que optimizan la técnica para 60, 90 y 120 min de ambos disolventes. Así como los dos ensayos hechos mediante la extracción Soxhlet.

**Tabla 15 Rendimientos ensayos**

Ensayo	mg extraídos	mg/kg tierra seca	Rendimiento	mg restantes/kg tierra seca
1	300	26753,1	8,943	272394,1
2	850	75876,2	25,364	223271,0
3	360	31850,9	10,647	267296,3
4	300	26542,4	8,873	272604,8
5	290	25657,7	8,577	273489,5
6	270	26660,0	8,912	272487,2
7	600	61717,7	20,631	237429,4
8	500	49255,3	16,465	249891,9
9	310	30609,6	10,232	268537,6
10	650	65622,8	21,937	233524,4
11	420	40904,1	13,674	258243,1
12	470	45727,9	15,286	253419,3
13	360	35095,7	11,732	264051,4
14	900	87593,2	29,281	211553,9
15	300	29256,2	9,780	269891,0
16	1110	111988,8	37,436	187158,3
17	1170	118081,6	39,473	181065,6
18	1410	139110,9	46,503	160036,2
19	1560	154115,2	51,518	145032,0
20	1610	158895,9	53,116	140251,3
21	1750	176676,7	59,060	122470,5
22	2440	241051,9	80,580	58095,2

De una manera más visual, en la gráfica (Figura 23) se puede observar como la extracción con hexano optimiza más la técnica que la extracción con acetona. Este resultado está de acuerdo con lo obtenido en trabajos previos (4), donde se obtuvo que para un suelo fértil, el hexano se mostraba altamente eficiente. A parte también se observa como la extracción sólido-líquido mediante el equipo Soxhlet es más eficiente que la propuesta en este trabajo.

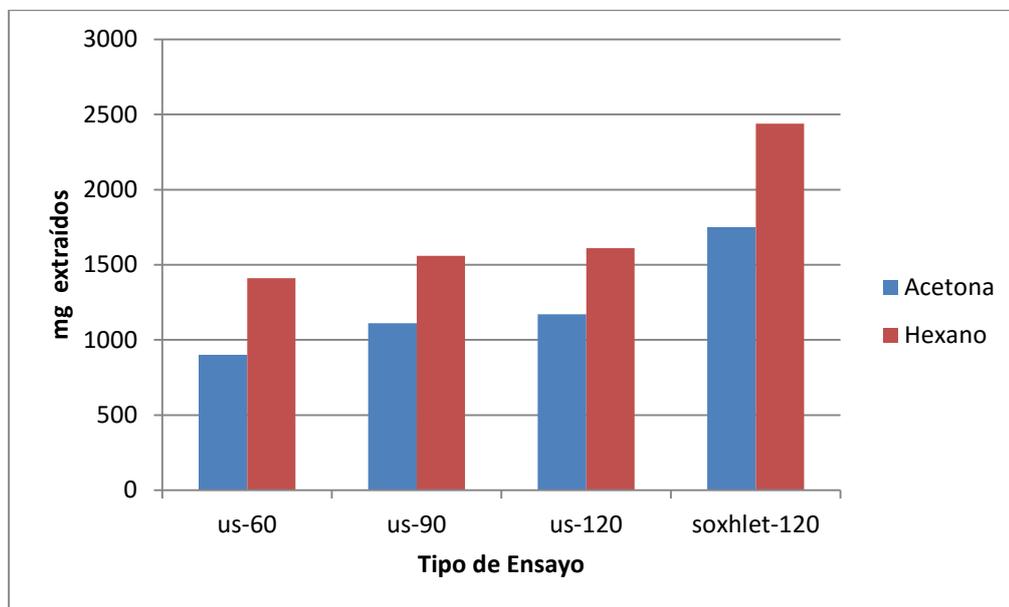


Figura 23 Comparativa ensayos óptimos

Para tiempos iguales, es decir 120 minutos se obtiene que la cantidad de hidrocarburos extraídos mediante la extracción Soxhlet, independientemente del disolvente es 1,5 veces mayor que la extracción por la técnica propuesta.

#### 4.1.4 Optimización de la extracción sólido-líquido mediante ultrasonidos

En vista de los resultados obtenidos se decide realizar un último ensayo modificando la variable ratio, ya que de los ensayos previos se deduce que a mayor cantidad de disolvente, mayor extracción de hidrocarburos. Para poder comparar con los resultados obtenidos con anterioridad se realizará a una temperatura inicial de 30 °C y durante un tiempo de 120 minutos. Además, en vista de los mejores resultados obtenidos con el hexano, se realizará con dicho disolvente.

En la Tabla 16 se relacionan los datos del ensayo 23, donde se puede observar que los mg/kg de tierra seca extraídos se acercan a los valores obtenidos mediante la extracción Soxhlet, para un mismo periodo de tiempo. En comparación con resultados anteriores se puede observar que para la técnica de ultrasonidos, un incremento en el disolvente aumenta notablemente la eficiencia del método. Comparando este ensayo con el llevado a cabo con el equipo Soxhlet (ensayo 22), se puede observar que el rendimiento es ligeramente menor, aunque se aproxima considerablemente.

Tabla 16 Resultado ultrasonido ratio 1:6

Ensayo	Humedad (%)	P suelo (g)	P hexano (g)	T <sup>a</sup> inicial (°C)	T <sup>a</sup> final (°C)	mg extraídos	mg/kg de t.s.	Rendimiento
23	66,274	30	180,02	30	45,7	2260	223368,7	74,668

#### 4.1.5 Estudio fitotóxico del suelo

Una vez analizados todos los rendimientos, y vista la cantidad de hidrocarburos extraída por ensayo, se decide realizar un estudio de la fitotoxicidad en plantas. Para llevarlo a cabo se plantarán unos 1,5 gramos de semillas de *Brassica rapa* en las muestras de tierra de los ensayos de cada técnica que han extraído una mayor cantidad de hidrocarburos, es decir los ensayos de 120 min de cada disolvente (ensayos 17 y 20) más los dos mediante el equipo Soxhlet (ensayos 21 y 22). Además, de forma comparativa también se lleva a cabo en una muestra contaminada y otra totalmente limpia.

Para realizar el estudio se cogen 15 gramos de tierra de cada muestra y se introducen en un vaso de precipitados de 100 ml. Se añaden los 1,5 gramos de semillas y se dejan germinar durante 6 días, regándolas diariamente si procede. Las condiciones bajo las que se realiza el estudio son en un laboratorio cerrado con luz solar a través de una ventana durante el periodo diurno.

El objetivo de dicho estudio es observar si los mg de hidrocarburos remanentes en la muestra permiten el crecimiento de elementos vegetales y en qué medida dependiendo de la cantidad de hidrocarburos persistentes en la muestra. Así mismo se comparara entre las diferentes muestras de suelo para estudiar si son coherentes con los resultados obtenidos mediante los cálculos numéricos presentados anteriormente.

En la Figura 24 se puede observar los 6 vasos de precipitados inicialmente de manera conjunta.

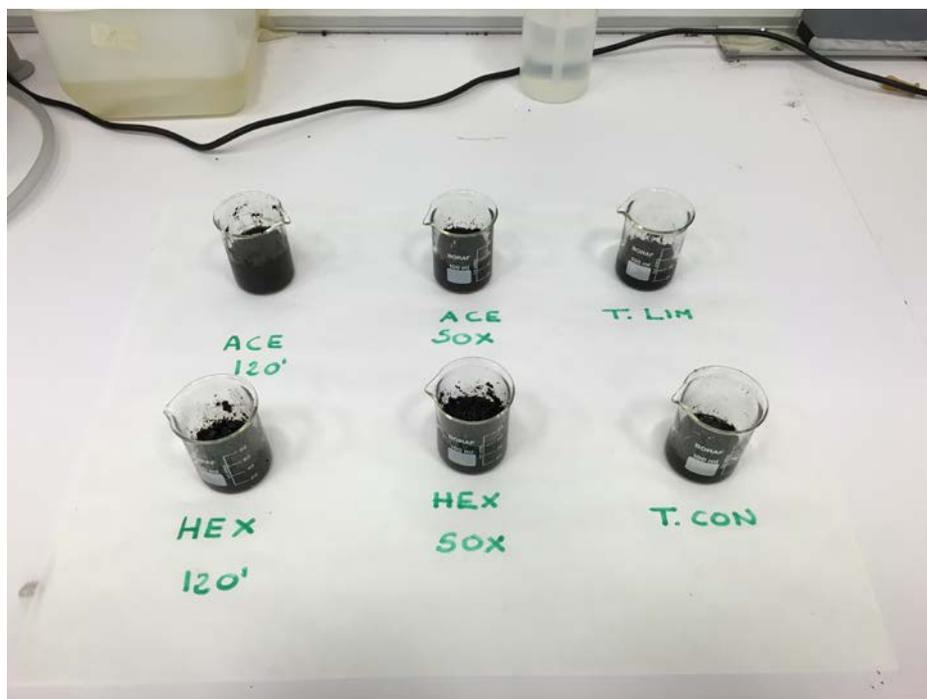


Figura 24 Estudio de fitotoxicidad: Día 1

En la Figura 25 se muestran de manera individual las diferentes muestras a los 3 días de crecimiento. Haciendo una comparativa de las fotos se observa que en la muestra de tierra contaminada apenas ha germinado alguna semilla, y si lo ha hecho, ha sido pobremente. En el resto de muestras, si se puede apreciar los tallos de varias semillas ya abiertas. Aun así, todavía no se puede sacar ningún tipo de conclusión sobre los efectos de los hidrocarburos en las muestras de suelo.



25-a Tierra limpia



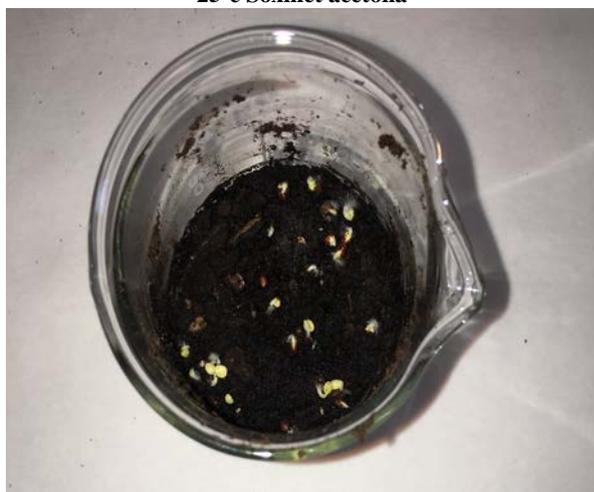
25-b Soxhlet hexano



25-c Soxhlet acetona



25-d Ultrasonidos hexano



25-e Ultrasonidos acetona



25-f Tierra contaminada

Figura 25 Estudio fitotóxico Día 3

A continuación, en la Figura 26 se muestran las seis muestras de suelo una vez pasado 6 días. En ellas se puede apreciar de manera evidente como, en la muestra perteneciente a la extracción Soxhlet con hexano (ensayo 22), donde se consiguió extraer más del 80% de los hidrocarburos, el crecimiento de plantas es considerablemente mayor que el resto, tanto en tamaño como en cantidad.

Por otro lado se observa que en la muestra limpia, las plantas están más abiertas, lo que puede indicar un crecimiento más rápido debido a la ausencia de hidrocarburos contaminantes. También se aprecia como en las muestras de suelo donde se obtuvo alrededor del 50% de hidrocarburos extraídos, respectivos a la extracción Soxhlet con acetona (ensayo 21) y la extracción con ultrasonidos y hexano (ensayo 20), crecen una cantidad similar de *Brassica rapa* y en menor proporción que la muestra mencionada con anterioridad. En la muestra de suelo perteneciente a la extracción mediante ultrasonidos y con acetona (ensayo 17), donde se alcanzó un rendimiento cercano al 40%, la cantidad de semillas crecidas es menor tanto en tamaño como cantidad respecto a las otras tres.

Finalmente, en la muestra de suelo contaminada apenas ha germinado y crecido nada significativo. Añadir que una vez que se dispuso a limpiar los vasos de precipitados usados como macetas se descubrieron numerosas semillas sin germinar indicando, que las circunstancias reflejadas no se debieron a una cantidad diferente de semillas por muestras sino a la calidad de la misma.

A modo resumen, en la Tabla 17, se puede observar el resultado obtenido con el presente estudio. Como ya se mencionó previamente, la cavitación producida por los ultrasonidos, no solo favorece la extracción de los hidrocarburos, sino que puede darse el caso que modifique los hidrocarburos remanentes. Este hecho explica por qué a pesar de la presencia de hidrocarburos, las semillas han germinado, ya que los hidrocarburos han podido perder parte de efecto contaminante.

**Tabla 17 Resultado estudio fitotóxico**

<b>Ensayo</b>	<b>Rendimiento</b>	<b>Germinación</b>
<b>Contaminada</b>	0	NO
<b>17</b>	39	SI ESCASAMENTE
<b>20</b>	53	SI PARCIALMENTE
<b>21</b>	59	SI PARCIALMENTE
<b>22</b>	80	SI
<b>Limpia</b>	100	SI



26-a Tierra limpia



26-b Soxhlet hexano



26-c Soxhlet acetona



26-d Ultrasonidos hexano



26-e Ultrasonidos acetona



26-f Tierra contaminada

Figura 26 Estudio Fitotóxico Día 6



## 5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 5.1 Conclusiones

Se han analizado para una misma muestra de suelo contaminada con hidrocarburos, dos métodos diferentes dentro de la técnica de descontaminación mediante disolventes, la extracción asistida por ultrasonidos y la extracción Soxhlet, empleando como disolventes la acetona y el hexano. A continuación se presentan las conclusiones del presente estudio:

Se podría decir que el método Soxhlet para una misma muestra de suelo contaminada, es un método de extracción de hidrocarburos más eficiente que el método de extracción ultrasónica empleado, aunque para un mismo periodo de tiempo y cantidades de disolvente similares, la extracción asistida por ultrasonidos alcanza rendimientos parecidos al Soxhlet.

Se ha demostrado, independientemente del disolvente y del método de extracción estudiado, que cuanto mayor es el tiempo de residencia del disolvente con la muestra, existe una mayor cantidad de hidrocarburos que se extrae del suelo contaminado, llegando a alcanzar un límite máximo de extracción a los 120 minutos. Aparte, para cantidades de disolvente bajas, relaciones 1:2 o menores la extracción ultrasónica es poco efectiva, alcanzando rendimientos aceptables a partir de una relación 1:3. Decir además que la cantidad de disolvente utilizado para llevar a cabo el proceso de extracción con el Soxhlet, requiere al menos una relación 1:5. Por tanto, para ser comparables habría que utilizar cantidades equivalentes, hecho que justifica que los rendimientos obtenidos fueran similares para los ensayos 22 (Soxhlet) y 23 (ultrasonidos con ratio 1:6).

Se demuestra también que la temperatura del proceso influye pero no es determinante en relación con las otras variables, siendo 30 °C la temperatura inicial óptima.

Por otro lado, independientemente del método de extracción empleado queda patente que el hexano es un disolvente con una mayor capacidad extractante de hidrocarburos que la acetona para suelos fértiles, tal y como se ha demostrado en el presente trabajo.

Por último, en el presente estudio, se demuestra mediante el análisis fitotóxico realizado, que tras emplear las técnicas de remediación a un suelo contaminado, este vuelve a recuperar su capacidad de volver a ser fértil y reutilizable para sus usos originales.

## 5.2 Líneas futuras

Debido a las limitaciones del proyecto, y a los pocos ensayos previos con la aplicación de los ultrasonidos en este campo, se ha tardado en determinar las variables que optimizan la técnica propuesta. Por lo tanto se propone seguir investigando en la línea de los últimos ensayos explorando líneas de investigación que continúen el aporte científico iniciado en este trabajo de la siguiente forma:

- Seguir investigando la aplicación de los ultrasonidos como método para acelerar el proceso de descontaminación.
- En la línea de los ensayos realizados, seguir incrementando la cantidad de disolvente para alcanzar valores iguales o superiores a los obtenidos con un equipo Soxhlet, intentando disminuir el tiempo de duración del proceso.
- Aplicar ondas ultrasónicas a la extracción Soxhlet en busca de optimizar la extracción.
- Utilizar diferentes disolventes con el fin de crear una extensa biblioteca de resultados.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. personales.unican.es. [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.] [http://personales.unican.es/estebana/cursosueloscontaminados\\_2008/Ficheros/Curso%20verano%202008/Carta\\_Europea\\_del\\_Suelo.pdf](http://personales.unican.es/estebana/cursosueloscontaminados_2008/Ficheros/Curso%20verano%202008/Carta_Europea_del_Suelo.pdf).
2. Estado, Boletín Oficial del. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. [En línea] 28 de 7 de 2011. [Citado el: 1 de 2 de 2016.] <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046>.
3. De Miguel, Carlos. www.uria.com. [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.] <http://www.uria.com/documentos/publicaciones/704/documento/SuelosContaminados.pdf?id=2720>.
4. *Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petróleo en suelos con características físicas y químicas diferentes*. M. Pons-Jiménez, A. Guerrero-Peña, J. Zavala-Cruz, A. Alarcón. Estado Federal, México: s.n., 26 de febrero de 2011.
5. hielscher.com. [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.] <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-soxhlet-extraction.htm>.
6. unl.edu.ar/noticias/news/view/ [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.] [http://www.unl.edu.ar/noticias/news/view/el\\_ultrasonido\\_una\\_buena\\_alternativa\\_para\\_descontaminar\\_efluentes#.VsGKjxAsqZQ](http://www.unl.edu.ar/noticias/news/view/el_ultrasonido_una_buena_alternativa_para_descontaminar_efluentes#.VsGKjxAsqZQ).
7. Brantley, S., Goldhaber, B y Ragnarsdottir, V. *Crossing Disciplines and scales to understand the criticalzone*. s.l. Elements, 2007.
8. Ortiz Bernard, I., y otros. *Técnicas de recuperación de suelos contaminados*. Dirección General de Universidades e Investigación: Elecé Industria Gráfica, 2007. M-5.839.
9. E. Galán Huertos, A. Romero Baena. Contaminación de suelos por metales pesados. [En línea] [Citado el: 10 de 1 de 2016.] [http://www.ehu.es/sem/macla\\_pdf/macla10/Macla10\\_48.pdf](http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla10/Macla10_48.pdf).
10. Alloway, B. *The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils, The science of total environment*. 1995. 151-176.
11. <https://es.wikibooks.org/>. [En línea] [https://es.wikibooks.org/wiki/Ingenier%C3%ADa\\_de\\_aguas\\_residuales/Tratamiento\\_f%C3%ADsico-qu%C3%ADmico](https://es.wikibooks.org/wiki/Ingenier%C3%ADa_de_aguas_residuales/Tratamiento_f%C3%ADsico-qu%C3%ADmico).
12. lpi.tel.uva.es. [En línea] [Citado el: 18 de 1 de 2016.] [https://www.lpi.tel.uva.es/~nacho/docencia/ing\\_ond\\_1/trabajos\\_03\\_04/infra\\_y\\_ultra/historia\\_ultrasonidos.htm](https://www.lpi.tel.uva.es/~nacho/docencia/ing_ond_1/trabajos_03_04/infra_y_ultra/historia_ultrasonidos.htm).

13. [www.drgdiaz.com](http://www.drgdiaz.com). [En línea] [Citado el: ]  
<http://www.drgdiaz.com/eco/ultrasonido/ultrasonidos/ultrasonido.shtml>.
14. Maceiras, Rocío y Alfonsín, Víctor y Puga, Sergio. *Estudio de Limpieza ultrasónica Aplicada a Armamento*. s.l.: III Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad, 2015.
15. [es.wikiversity.org](https://es.wikiversity.org). [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.]  
[https://es.wikiversity.org/wiki/Movimiento\\_Ondulatorio](https://es.wikiversity.org/wiki/Movimiento_Ondulatorio).
16. [www.monografias.com](http://www.monografias.com). [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.]  
<http://www.monografias.com/trabajos5/elso/elso.shtml>.
17. <http://www.fisic.ch/>. [En línea] [Citado el: 1 de 2 de 2016.]  
<http://www.fisic.ch/cursos/primer-medio/caracter%C3%ADsticas-del-sonido/>.
18. *Actuadores piezoeléctricos*. Miguel Cúpich Rodríguez, Fernando J. Elizondo Garza. 6, s.l. : Ingenierías, Enero-Marzo 2000, Vol. Vol. III.
19. S. García Alonso, R. M. Pérez Pastor, M. L. Sevillano Castaño, F. J. García Frutos. DocPlayer. [En línea] [Citado el: 2016 de febrero de 29.] <http://docplayer.es/11237428-Metodo-optimizado-de-extraccion-por-ultrasonidos-para-la-determinzacio-de-pahs-seleccionados-en-un-suelo-contaminado-con-fuel-de-tipo-ii.html>.
20. *TLC/FID analysis of compositional hydrocarbon changes associated with bioremediation*. Stephens FL, Bonner JS, Autenrieth RL, Mc Donald TJ. Proceeding of the 1999 international oil spill conference, Seattle, Washington, American Petroleum Institute (comp.), Washington, D. C. 219-224 pp.: s.n., 1999.
21. Nadim F, Liu S, Hoag GE, Chen J, Carley RJ, Zack P. *A comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples*. *Water, Air, and Soil Pollution* 134(1): 97-109. 2002.
22. *Nutrient effects on the biodegradation rates of chemically-dispersed crude oil*. Harris BC, Bonner JS, Dimitriou-Christidis P, McDonald TJ, Sterlin MC, Fuller CB, Autenrieth RL. Proceedings of the 25th arctic and marine oil spill conference, (AMOP) Technical Seminar. Environment, Ottawa, Canadá. 877-893 pp. : s.n., 2002.
23. *Biodegradación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado de petróleo crudo "Maya"*. Pineda-Flores G, Boll-Argüello V, Mesta-Howard AM. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 18(2): 67-73, 2002.
24. Ortiz JE, García MMJ. *Técnicas analíticas: identificación de familias de compuestos*. *Industria y minería* 351: 31-40. 2003.
25. *Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*. Centeno G, Trejo F, Ancheyta J, Carlos A. 2004, Vols. Centeno G, Trejo F, Ancheyta J, Carlos A (2004) *Precipitación de asf* *Revista de la Sociedad Química de México* 48.
26. Pardo CJL, Perdomo RMC, y Benavides LMJL. *Efecto de la adición de fertilizantes inorgánicos compuestos en la degradación de hidrocarburos en suelos contaminados con petróleo*. *Universidad Colegio Mayor de Cundinamarca* 2(2): 40-49.: s.n., 2004.
27. Sánchez GP, Volke HV, Fernández LL, Rodríguez VR, Rivera-Cruz MC, Ferrara-Cerrato R. *Descontaminación de suelos con petróleo crudo mediante microorganismos autóctonos y pasto alemán*. s.l.: [Echinochloa Polystachya (H. B. K.) Hitchc]. *Agrociencia* 38(1):1-12. , 2004.
28. Rivera-Cruz MC, Trujillo-Narcia A, Miranda CMA, Maldonado CE. *Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevo e intemperizado mediante ensayos con leguminosas*. 2005. *Interciencia* 30(6): 326-331.

29. *Evaluación de la Bioestimulación en la biodegradación de TPHs en suelos contaminados con petróleo.* Vallejo V, Salgado L, Roldan F. *Revista Colombiana de Biotecnología* 7(2): 67-68. , 2005.
30. *Alternativa de tratamiento para tierras fuller contaminadas con aceite dieléctrico.* Duran RM, Contreras CN. 2006, Vols. *Scientia et Technica* 32(7): 419-424.
31. Fernández N, Cesar A, González M, DelValls TA. *Nivel de contaminación en sedimentos afectados por el vertido del prestige y sus efectos sobre el desarrollo embrionario del erizo de mar.* *Ciencias Marinas* 32(02B): 421-427. . 2006.
32. *Tolerancia y capacidad de fitorremediación de combustóleo en el suelo por seis especies vegetales.* . Sangabriel W, Ferrara-Cerrato R, Trejo AD, Mendoza LMR, Cruz SJS, López OC, Delgadillo MJ, Alarcón A. 2006, Vols. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 22(2): 63-73. .
33. Romaniuk R, Brandt JF, Ríos PR, Giufre L. *Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos.* *Ciencia del Suelo* 25(2): 139-149. . 2007.
34. Villalobos M, Avila-Forcada AP, Gutiérrez-Ruiz E. *An improved gravimetric method to determine total petroleum hydrocarbons in contaminated soils.* *Water Air Soil Pollution* 194(1): 151-165. . 2008.
35. Lu M. Zhang Z, Sun S, Wei X, Wang Q, Su Y. The Use of goosegrass (eleusine indica) to remediate soil contaminated with petroleum. *Water, Air, and Soil Pollution An International Journal of Environmental Pollution.* Septiembre. [En línea] 2009. [Citado el: 17 de 2 de 2009.] <http://www.springerlink.com/content/229444wv237q2145/> . 9 pp.
36. Rocío Maceiras Castro, Víctor Alfonsín Pérez, Morales Yedra, Francisco Javier. *Obtención de diésel a partir de aceite usado de buques.* 2015.
37. acetona.org. [En línea] [Citado el: 20 de 2 de 2016.] acetona.org.
38. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. [En línea] [Citado el: 29 de Febrero de 2016.] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
39. AVILA, ADRIANA PAULINA CALDAS. dspace.ucuenca.edu.ec. [En línea] [Citado el: 21 de 2 de 2016.] <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/2468/1/tq1111.pdf>.

