



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Extracción de contaminantes en suelos asistida por ultrasonidos
y microondas*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Jaime González-Aller Cornago

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro

CURSO ACADÉMICO: 2016-2017

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Extracción de contaminantes en suelos asistida por ultrasonidos
y microondas*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

El suelo es uno de los bienes más importantes de la humanidad, sin embargo, las actividades llevadas a cabo por el ser humano siguen teniendo repercusión negativa en la calidad del suelo. La descontaminación de suelos es un proceso en desarrollo en el que se pretende encontrar técnicas de descontaminación más rápidas y eficientes. Una de las técnicas de descontaminación más extendidas es el método Soxhlet, que, aunque ofrece buenos resultados presenta el inconveniente de que requiere mucho tiempo y grandes cantidades de disolvente. Entre las técnicas más modernas de descontaminación de suelos está la extracción asistida por ultrasonidos, que utiliza la cavitación producida por ondas ultrasonidos, y la extracción asistida por microondas, que utiliza el calor de las vibraciones de los disolventes para la extracción del contaminante. Ambas técnicas son más rápidas y alcanzan rendimientos del orden de los obtenidos por el método Soxhlet. Por tanto, en este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio comparativo de estas tres técnicas para determinar cuál de ellas es más eficaz. Además, se han analizado algunas de las variables de los procesos de extracción asistida por ultrasonidos y microondas, con el fin de establecer los parámetros que optimizan los rendimientos. Finalmente, se ha realizado un estudio fitotóxico de la tierra después de haber sido sometida a la extracción de contaminantes, examinando la inhibición en el crecimiento de plantas, con el fin de determinar el efecto de la toxicidad aún remanente en el suelo.

PALABRAS CLAVE

Extracción sólido-líquido, Soxhlet, microondas, ultrasonidos, estudio fitotóxico

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, la Dra. Rocío Maceiras Castro, por su esfuerzo, dedicación y perseverancia durante el desarrollo de este TFG, claves para su finalización.

A los profesores del departamento de química del CUD, especialmente al Dr. Víctor Alfonsín Pérez, por estar ahí para ayudarme a resolver las dudas que surgían.

A mi familia, por su continuo apoyo durante estos últimos 5 años, porque ellos han forjado quien soy y son mi ejemplo a seguir en la vida.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas	4
1 Introducción y objetivos.....	5
1.1 Generalidades.....	5
1.2 Definición del problema	6
1.3 Objetivos	6
2 Estado del arte	7
2.1 Teoría de descontaminación de suelos.....	7
2.1.1 La contaminación de suelos.....	7
2.1.2 La descontaminación de suelos	7
2.2 Técnicas de descontaminación de suelos	8
2.2.1 Soxhlet.....	8
2.2.2 Ultrasonidos.....	9
2.2.2.1 La teoría de los ultrasonidos.....	9
2.2.2.2 Extracción asistida por ultrasonidos.....	10
2.2.3 Microondas	11
2.2.3.1 La teoría del microondas	11
2.2.3.2 Extracción asistida por microondas.....	13
2.3 Estudio fitotóxico.....	14
3 Desarrollo del TFG.....	16
3.1 Materiales y equipos	17
3.1.1 Analizador de humedad	17
3.1.2 Equipo de extracción Soxhlet	17
3.1.3 Baño ultrasónico	18
3.1.4 Microondas	18
3.1.5 Equipo de filtración al vacío.....	19
3.1.6 Centrífuga	19
3.1.7 Equipo de destilación.....	20
3.2 Metodología y procedimiento	21
3.2.1 Preparación de la muestra.....	21
3.2.2 Métodos de extracción.....	22

3.2.2.1 Método Soxhlet	23
3.2.2.2 Método de ultrasonidos	23
3.2.2.3 Método de microondas	24
3.2.3 Estudio de fitotoxicidad	24
4 Resultados y discusión	25
4.1 Influencia del tipo de disolvente	25
4.2 Influencia de las técnicas de extracción	26
4.2.1 Microondas	26
4.2.1.1 Influencia del tiempo	26
4.2.1.2 Influencia de la potencia	27
4.2.2 Ultrasonidos	27
4.2.2.1 Influencia del tiempo	27
4.2.3 Soxhlet	28
4.2.4 Combinación Soxhlet-Ultrasonidos	29
4.3 Estudio fitotóxico del suelo	29
5 Conclusiones y líneas futuras	35
5.1 Conclusiones	35
5.2 Líneas futuras	35
6 Bibliografía	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Aplicaciones de los ultrasonidos	9
Figura 2-2 Regiones de la teoría del "punto caliente"	10
Figura 2-3 Representación de los dos tipos de calentamiento: convencional y con microondas.....	12
Figura 3-1 Plan de trabajo	16
Figura 3-2 Analizador de humedad	17
Figura 3-3 Esquema del equipo de extracción Soxhlet	17
Figura 3-4 Baño ultrasonidos	18
Figura 3-5 Esquema microondas	19
Figura 3-6 Esquema del equipo de filtración a vacío	19
Figura 3-7 Centrífuga	20
Figura 3-8 Esquema del equipo de destilación	20
Figura 4-1 Influencia del tiempo en el microondas.....	26
Figura 4-2 Influencia de la potencia en el microondas	27
Figura 4-3 Influencia del tiempo en ultrasonidos.....	28
Figura 4-4 Comparación: ultrasonidos (10)- Soxhlet (11)-microondas (12)	28
Figura 4-5 Comparación de métodos: combinación (6), ultrasonidos (10), Soxhlet (11).....	29
Figura 4-6 Tierras: coloración.....	30
Figura 4-7 Estudio fitotóxico: Día 0	30
Figura 4-8 Estudio fitotóxico: Día 9	31
Figura 4-9 Estudio fitotóxico: Día 20	32
Figura 4-10 Comparación de las plantas después del cultivo	33
Figura 4-11 Comparativa	34

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Experiencias realizadas con ultrasonidos	11
Tabla 2-2 Temperaturas de ebullición a diferentes presiones	13
Tabla 2-3 Experiencias realizadas con microondas	14
Tabla 3-1 Composición de la tierra	21
Tabla 3-2 Especificaciones del GASOLEO A	22
Tabla 3-3 Características de los disolventes	22
Tabla 3-4 Resumen de ensayos	23
Tabla 4-1 Influencia del disolvente	25
Tabla 4-2 Resultados de ultrasonidos.....	26
Tabla 4-3 Resultados de ultrasonidos.....	27
Tabla 4-4 Resultados Soxhlet.....	28
Tabla 4-5 Resultados Soxhlet-ultrasonidos.....	29
Tabla 4-6 Comparación de resultados	33

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Generalidades

En las últimas décadas el problema de la contaminación de suelos ha ido creciendo a nivel mundial. Si bien la preocupación y concienciación, que igualmente se han visto incrementadas, por la limpieza de los suelos contaminados ha llevado al mundo a crear nuevas y mejoradas técnicas de purificación, como resultado de la “Carta Europea de Suelos”, desarrollada por la comunidad europea en 1972 [1].

La relación de las diferentes actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados están establecidos tanto en la ley 22/2011 [2] de Residuos y Suelos Contaminados como en el Real Decreto 9/2005 [3], siendo éstos los que regulan los suelos contaminados en España.

Según los anexos de la nombrada ley un suelo no se establece como contaminado a no ser que el valor de hidrocarburos totales de petróleo (THP) sea superior a 5000 mg/kg a no ser que, tras un estudio de dicho suelo, una valoración o un bioensayo, se demuestre su inocuidad. Si bien, en dicha normativa se establece que, si una muestra de suelo supera el valor de 50 mg/kg de THP, éste se puede clasificar como suelo que requiere valoración de riesgos, sin ser este valor considerado un nivel genérico de referencia (NGR).

Como resultado de la gran variedad de suelos que existen, así como los diferentes contaminantes que puedan encontrarse en ellos, existen numerosas técnicas para la descontaminación. Entre ellas están la extracción de aire, la extracción de agua y la más conocida y extendida, que se podría afirmar que es el método Soxhlet, que utiliza disolventes orgánicos para la extracción de los contaminantes. Por estos motivos, hoy día se siguen buscando técnicas más genéricas, rápidas y eficientes de descontaminación. Dentro de estas técnicas se encuentran la extracción asistida por ultrasonidos y por microondas, que basan su funcionamiento en los diferentes tipos de radiación para la descontaminación de suelos, siendo necesario también el uso de un disolvente orgánico.

El método de los ultrasonidos es utilizado, no solo en la descontaminación de suelos, sino también en la purificación de efluentes [4] mediante el uso de un equipo de bajas frecuencias. Además, los ultrasonidos son utilizados también en el control de calidad, tanto de alimentos como de materiales, en la medicina y en la fisioterapia. En el caso del uso de los ultrasonidos en la extracción sólido-líquido (UAE), éstos son utilizados como mejora de la efectividad del método Soxhlet y como método de extracción en sí.

Por otro lado, tenemos el caso de la extracción asistida por microondas (MAE), que es un método que ha sido sujeto de estudio en las últimas décadas y cada vez más, ya que permite una extracción rápida y con resultados comparables a técnicas tradicionales. El MAE fue realizado con éxito por primera vez a finales de la década de los 80, mediante el uso de un microondas convencional. Recientemente, se han diseñado microondas industriales con objeto de llevar a cabo la extracción, y se ha focalizado su uso en la aplicación ambiental.

1.2 Definición del problema

El petróleo, conformado en un 99% de diferentes hidrocarburos, es el combustible más utilizado en términos de obtención de energía motriz, tanto en el ámbito civil como en el militar. Este combustible está almacenado o es transportado constantemente, lo que puede originar un derrame. Además, cuando se trabaja con este combustible existe un riesgo mayor de que se produzca un derramamiento, y si esta manipulación se realiza de una manera incorrecta o con exceso de confianza, el riesgo de que se produzca un derrame aumenta, produciéndose una filtración y contaminando el suelo donde caiga, dejándolo inútil para el crecimiento de plantas.

El crecimiento de las plantas no es el único problema, el suelo es el medio por el cual crecen y se cultivan la mayor parte de los alimentos que consumen, no solo los animales, sino también los humanos. Por ello, la contaminación del suelo ha de ser un tema prioritario ya que en un suelo contaminado pueden llegar a crecer plantas contaminadas que afecten al ecosistema de manera desproporcionada, y este problema, una vez más afecta directa o indirectamente al ser humano.

Para solucionar este problema existen diferentes técnicas de descontaminación, técnicas tanto tradicionales como modernas, así como una combinación de ambas. En este trabajo se van a analizar tres de las técnicas más conocidas, como son Soxhlet, ultrasonidos y microondas. También se va a utilizar una combinación de las dos primeras para comprobar su rendimiento y eficiencia.

Al finalizar la descontaminación y bajo las mismas condiciones se va realizar un análisis fitotóxico de las tierras una vez descontaminadas para acreditar su aptitud para la replantación y la inhibición observada en las plantas debido a la toxicidad remanente después de haber sido sometidas al proceso de descontaminación.

Por estas razones se podría enunciar el problema de la siguiente manera:

‘Tanto en recintos militares como en recintos civiles existe un riesgo de contaminación del suelo por la manipulación, almacenamiento y transporte de derivados del petróleo, por ello surge la necesidad de encontrar técnicas más eficientes de descontaminación de suelos, de manera que se garantice un compromiso con el medio ambiente a la hora de descontaminar el suelo’

1.3 Objetivos

Teniendo en cuenta el problema enunciado en el apartado anterior se puede marcar como objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado el análisis de la eficiencia de los métodos de extracción asistida tanto por ultrasonidos como microondas en la descontaminación de suelos que contienen hidrocarburos. Con el fin de cumplir dicho objetivo, se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- Determinar qué tipo de disolvente es mejor para la extracción.
- Analizar la influencia del tiempo en la extracción asistida por ultrasonidos.
- Establecer los parámetros más adecuados para la extracción asistida por microondas.
- Comparar los rendimientos de los métodos de Soxhlet, ultrasonidos y microondas.
- Realizar un análisis fitotóxico del suelo tras la descontaminación.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Teoría de descontaminación de suelos

2.1.1 La contaminación de suelos

La contaminación se puede definir como la degradación del suelo por la presencia en cantidades nocivas de contaminantes, si bien, para que se considere contaminado en el suelo ha de haber cantidades que estén fuera de lo normal, es decir, que sean rarezas, y aparte han de ser perjudiciales para el suelo [5].

Los diferentes tipos de degradación de un suelo se pueden clasificar según su origen y tipo de consecuencia que ésta tenga en las diferentes características del suelo, de la siguiente manera:

- Físicos: son aquellas que causan un deterioro a nivel físico del suelo, es decir, en la estructura del mismo, por causas como la compactación, la disminución de la permeabilidad...
- Químicos: son aquellas que provocan acidificación, pérdidas de nutrientes, solidificación...
- Biológicos: son aquellas que eliminan parte de la materia orgánica que se encuentra en el suelo.

Existen dos tipos de contaminantes, los geogénicos, que son los que vienen directamente de la tierra, como pueden ser elementos como el Cromo y el Níquel, y los antropogénicos, que son los que el ser humano crea y vierte en el suelo, contaminándolo, como es el caso de las actividades industriales y forestales.

Esta contaminación puede dar lugar a resultados como la contaminación de los depósitos naturales de agua tanto subterráneos como superficiales; contaminación de las plantas que a su vez puede llevar a la intoxicación de la fauna de la zona, creándose un desequilibrio en el ecosistema; alteración de la calidad de los cultivos, si se trata de una zona agrónoma y la disminución de la calidad de la tierra.

2.1.2 La descontaminación de suelos

En las últimas décadas, la descontaminación de una zona suponía la destrucción del suelo contaminado o su traslado a vertedero, donde esta contaminación estaba más controlada. En la actualidad, las técnicas no son tan destructivas y permiten la recuperación del suelo tras su descontaminación. Estas técnicas varían según el tipo de suelo y de contaminante, pero para la elección del método se tienen en cuenta también la eficacia, el tiempo y el coste.

Actualmente existen numerosas técnicas de descontaminación, ninguna de ellas destructiva. Estas técnicas se pueden dividir en dos grandes grupos con respecto a dónde se realiza la descontaminación,

estos grupos son: tratamientos *in situ*, que tratan los suelos en lugar en el que se encuentran y los tratamientos *ex situ*, en el que el suelo se trata en un laboratorio, y para ellos se excava y se transporta. Los tratamientos *in situ* son los más baratos, ya que no conllevan ni excavación ni transporte, pero son los más lentos [6].

Por otro lado, existe otra manera de diferenciar los tipos de tratamientos que hay en la actualidad, según la naturaleza del proceso tenemos: tratamientos físico-químicos, que utilizan tanto reacciones químicas como efectos físicos como puede ser la gravedad; los tratamientos térmicos, que aprovechan los gradientes térmicos; los tratamientos biológicos, que utilizan compuestos orgánicos para la descontaminación; y los mixtos, que consisten en combinaciones de los mencionados anteriormente.

2.2 Técnicas de descontaminación de suelos

El suelo es un factor determinante en la vida y supervivencia del ser humano, si bien éste sigue contaminándolo de diferentes maneras, y no ha sido hasta ahora que se ha dado cuenta de la importancia de su descontaminación. Por esta y por muchas otras razones se están investigando diferentes técnicas de descontaminación de suelos. Entre ellas están la extracción de aire, la extracción de agua, la extracción de fase libre, la extracción de fases densas y la extracción con disolventes y ácidos [6].

El método de extracción de aire se utiliza para la descontaminación de suelos no saturados que han sido contaminados por compuestos volátiles. La extracción se realiza aprovechando la volatilidad de los contaminantes, llevándolos a la superficie, de donde se pueden llevar a una planta especializada o dejar que se degraden en la atmósfera [6].

El método de extracción de agua consiste en extraer el agua contaminada del suelo. Para las zonas no saturadas lo primero que se hace es inyectar agua a presión en la tierra, descontaminándola por arrastre. Sin embargo, el método que se utiliza en zonas saturadas es el Pump&Treat, que consiste en bombear el agua hasta la superficie para su posterior tratamiento. Para la elección del método es importante saber el tipo de contaminante que se va a tratar [6].

El caso de la extracción en fase libre se utiliza para suelos contaminados por hidrocarburos en fase libre que se encuentren por encima del nivel freático. La extracción se realiza mediante el uso de pozos verticales de profundidades superiores a los 80 metros. Los equipos que se utilizan normalmente tienen bombas skimmer, colocados a la altura de la interfase agua-contaminante. El agua con el contaminante se bombea y se pasa por un filtro que permite el paso de sustancias de densidades específicas [6].

El caso de la extracción de fases densas se debe a que los contaminantes son más densos que el agua, por lo que se encuentran por debajo del nivel freático, su extracción se realiza mediante pozos, y en algunos casos se utilizan disolventes para llevar estos compuestos al pozo [6].

El método de extracción con disolventes y ácidos se realiza *ex situ*, en tanques en los que el suelo se mezcla con disolventes o ácidos para que el contaminante sea arrastrado por ellos, posteriormente el disolvente se recuperaría mediante la destilación [6]. Dentro de la extracción con disolventes se encuentran el método Soxhlet, los ultrasonidos y las microondas, explicados a continuación.

2.2.1 Soxhlet

El método Soxhlet es un método tradicional de extracción de contaminantes en suelos. Éste es un método con el que se obtienen rendimientos muy elevados, sin embargo, presenta el inconveniente de que requiere un tiempo de extracción elevado, y además requiere grandes cantidades de disolvente orgánico, que, en la mayor parte de los casos es tóxico.

En la actualidad existen modificaciones del método Soxhlet, como el método Soxhlet con tratamiento de derivatización *in situ* al excavar la tierra contaminada. Todas estas modificaciones se hacen con el fin de mejorar la eficiencia del método y de disminuir lo máximo posible el tiempo de extracción. En el caso del Soxhlet tradicional, para el análisis del extracto, hay que realizar una derivatización, que en el

caso de la mejora ésta se ha realizado durante el tiempo de excavación. También se ha mejorado el rendimiento del Soxhlet combinado con el uso de ultrasonidos, que es una técnica más avanzada y que todavía se encuentra en vías de desarrollo.

Los elevados rendimientos del método Soxhlet y su extendido uso lo convierten en un excelente punto de referencia para la comparación de nuevos métodos de extracción, como pueden ser la extracción asistida por ultrasonidos y la extracción asistida por microondas.

2.2.2 Ultrasonidos

El principio de funcionamiento de la extracción asistida por ultrasonidos (UAE) es la cavitación, que es la formación de burbujas de energía causadas por las ondas. La ventaja de este método es que los ultrasonidos proporcionan un contacto eficiente entre la muestra y el disolvente, resultando por lo general en una gran recuperación del contaminante.

2.2.2.1 La teoría de los ultrasonidos

El rango de frecuencias de los ultrasonidos va desde los 16 kHz hasta los 500 MHz, siendo inaudibles al oído humano. Dentro de este rango de frecuencias, los ultrasonidos se dividen en dos grupos: frecuencias altas (2-10 MHz) y frecuencias media-bajas (20-1000 kHz). Las ondas ultrasónicas son ondas mecánicas, es decir, que necesitan de materia elástica para transmitirse, como es el caso del agua, el aire o el lodo [7].

La base del funcionamiento de los ultrasonidos es la cavitación, que es la creación, crecimiento e implosión de burbujas en un medio líquido. Como se menciona anteriormente la forma de propagación de los ultrasonidos es, como en cualquier onda acústica, mediante el transporte energético con la vibración de partículas adyacentes. Este movimiento vibratorio tiene dos fases, compresión, por la que las moléculas se juntan, y expansión, por la que se separan. Es en esta expansión, si la potencia es lo suficientemente elevada, que se forma la cavitación, debido a la baja presión. La implosión de las burbujas es un fenómeno remarcable que puede llegar a producir presiones de hasta 1000 atm (presión en el fondo del océano), y temperaturas de hasta 5000 K (temperatura de la superficie del sol), si bien estas temperaturas duran muy poco tiempo, creando una razón de calentamiento y enfriamiento del orden de aproximadamente 10^9 K/s [8].

La Figura 2-1 muestra las diferentes aplicaciones que pueden tener los ultrasonidos.

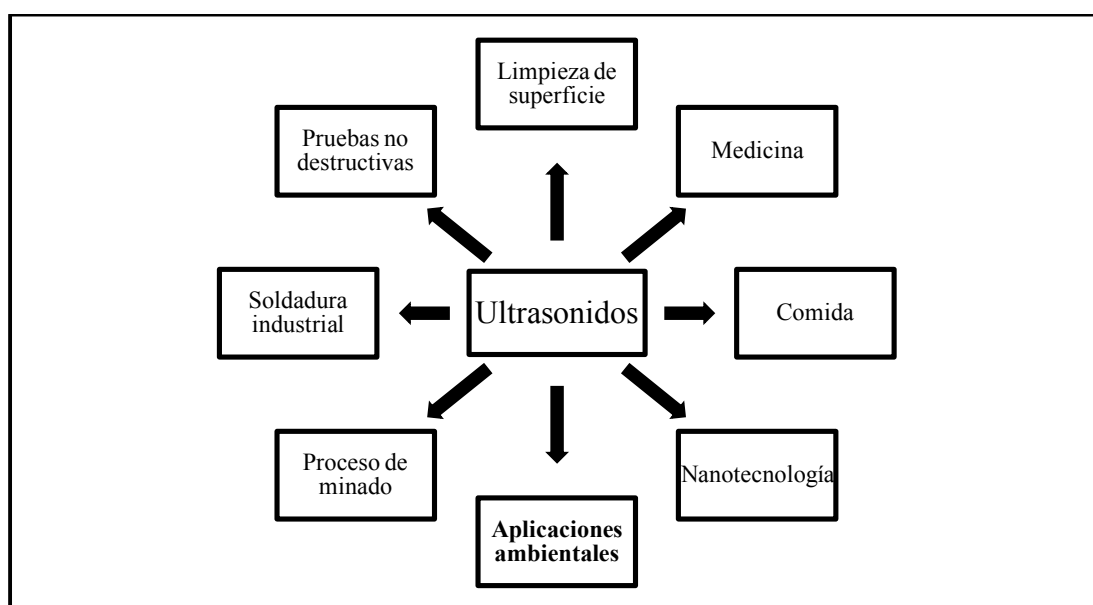


Figura 2-1 Aplicaciones de los ultrasonidos

Una de las aplicaciones más conocidas de los ultrasonidos es la sonoquímica, utilizada para acelerar las reacciones químicas. Hasta la fecha se han propuesto cuatro teorías diferentes para explicar los eventos sonoquímicos: la teoría del “punto caliente”, la teoría “eléctrica”, la teoría de la “descarga de plasma” y la teoría supercrítica. Las cuáles han llevado a la propuesta de varios modelos de reactividad: descomposición pirolítica, oxidación radical de hidroxilo, química de plasma y oxidación supercrítica del agua. Generalmente se han adoptado los conceptos de la teoría del “punto caliente” para explicar el fenómeno en lugar de las otras tres teorías [9].

En la teoría del “punto caliente” se postulan tres regiones: un núcleo de gas caliente, una región intermedia y la región exterior del medio acuoso, como se muestra en la Figura 2-2.

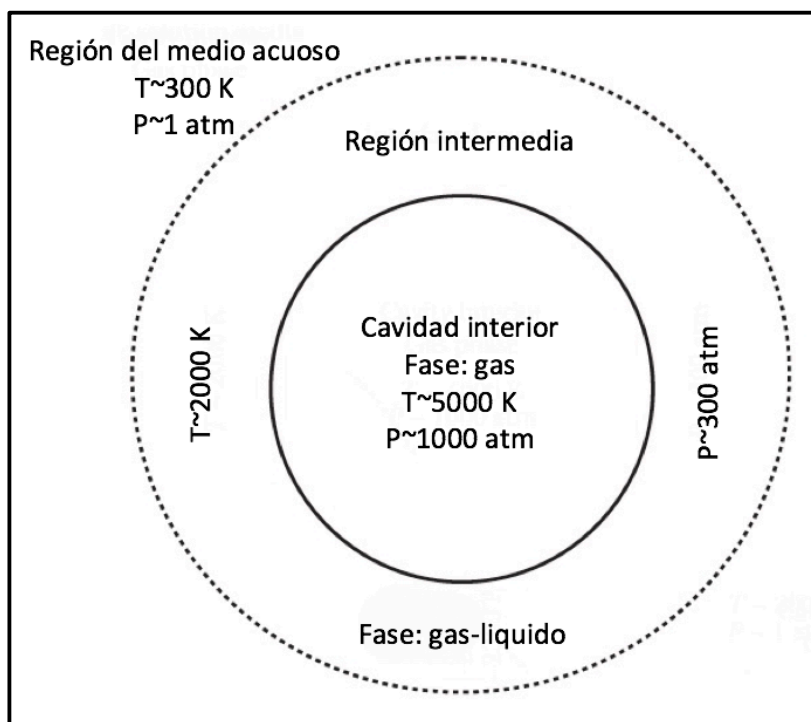


Figura 2-2 Regiones de la teoría del "punto caliente"

Existen básicamente tres tipos de procesos sonoquímicos: sonoquímica de líquidos homogénea, sonoquímica sólido-líquido heterogénea y una mezcla de ambos, homogéneo y heterogéneo. La cavitación cuando se trata de un sistema sólido-líquido es muy diferente de si se trata solo de líquido, ya que en la primera tienen lugar dos mecanismos: impacto por micro chorro y daño por onda de choque. Y si las burbujas de la cavitación se crean en límite que separa el líquido del sólido puede aparecer una deformación considerable, así como una erosión causada tanto por las ondas de choque como por los impactos del micro chorro. La sonoquímica es utilizada para la descontaminación orgánica [10].

2.2.2.2 Extracción asistida por ultrasonidos

Aunque la aplicación ambiental de los ultrasonidos sigue en fase de desarrollo, la velocidad a la que está avanzando esta técnica es muy elevada, llamando cada vez más la atención por las ventajas que ofrece, como por ejemplo la ausencia de productos tóxicos, tanto en el proceso como en los residuos, el bajo consumo de energía, la capacidad ser transportado y por consiguiente actuar en la localización del suelo contaminado. Los ultrasonidos, mediante la cavitación, aumentan la porosidad del suelo, disminuyendo los tiempos de trabajo y aumentando la eficiencia del proceso.

La desorción por ultrasonidos se puede explicar considerando los diferentes efectos de los ultrasonidos sobre materiales heterogéneos. Primero, las altas temperaturas que se dan en los puntos calientes causan las rupturas de los enlaces que existen entre el contaminante y la tierra, de esta manera se separan con mayor facilidad. Después, la cavitación provoca los micro chorros y las ondas de choque

que inciden en la superficie erosionándola [11, 12]. Finalmente, los ultrasonidos producen un vórtice acústico que atraviesa los poros de la fase sólida, así como de la fase sólido-líquido.

En su estudio Feng y Aldrich [13] investigaron la influencia de diferentes factores, como la potencia de los ultrasonidos, la cantidad de contaminante, el tamaño de la partícula, el tiempo de irradiación, etc. en presencia de ultrasonidos. Llegaron a la conclusión de que, con la misma cantidad de energía, los ultrasonidos conseguían mayores rendimientos que la agitación mecánica de alta velocidad [13]. Si bien observaron que la irradiación prolongada no aumentaba el rendimiento, probablemente por el equilibrio que hay entre la desorción y la re-absorción del contaminante.

En la Tabla 2-1 se pueden ver los resultados de diferentes experiencias realizadas con ultrasonidos, para diferentes contaminantes y disolventes.

Contaminante	Disolvente	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Referencia
PAH	Ciclohexano	30x2	T.a.	70-98	[14]
	Acetona	15x2	T.a.	80-97	[15]
	n-hexano-DCM (1:1)	10x3	T.a.	44-114	[16]
	AcEt	15x2	T.a.	91-100	[17]
	DCM	75	T.a.	81-90	[18]
Fármacos	Acetona-MeOH (1:1)	5x3	T.a.	64-100	[19]
	Acetona-MeOH (1:1)	10	T.a.	94-99	[20]
	Acetona-hexano	30	T.a.	60-127	[21]
Compuestos industriales	Agua-MeOH (3:7)	15x2	45	78-97	[22]
Pesticidas	Acetona	30x2	T.a.	80-91	[23]
	MeOH	20	T.a.	87-104	[24]
	n-hexano-acetona (5:2)	20x2	T.a.	79-106	[25]
	AcEt	15x2	T.a.	90-108	[26]

T.a.: Temperatura ambiente

Tabla 2-1 Experiencias realizadas con ultrasonidos

2.2.3 Microondas

El principio de funcionamiento de la extracción asistida por microondas (MAE) es el calentamiento de un disolvente orgánico que se encuentra en contacto con la muestra de tierra contaminada, mediante la radiación microondas. Por tanto, la cantidad de contaminante que se disuelve en el disolvente depende básicamente de la temperatura y del tipo de disolvente.

2.2.3.1 La teoría del microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas que resultan de la suma de dos ondas que oscilan en campos perpendiculares y cubren un rango de 300 MHz a 300 GHz. Las microondas pueden funcionar como portadoras de información o como vectores de energía, esta última función penetra en la materia, que es capaz de absorber parte de la energía electromagnética y transformarla en calor [12].

Los hornos microondas convencionales funcionan a una frecuencia de 2450 MHz, esta frecuencia se corresponde con una longitud de onda de 12.2 cm y solo es capaz de causar rotación de las moléculas, generando un movimiento desorganizado de las moléculas polares que genera el calor. Esta causa de calor es conocida como rotación de dipolos. Si bien ésta no es la única causa del calor, la otra causa es

la conducción iónica, que genera calor por la resistencia del medio al flujo iónico. Este flujo de iones induce a colisiones moleculares, ya que la dirección de los iones varía cuando lo hace el signo del campo [12].

Para que ocurra el incremento de temperatura es necesaria la presencia de un compuesto dieléctrico, siendo los compuestos polares los más dieléctricos, ya que poseen mayores pérdidas dieléctricas. De hecho, el aumento de temperatura depende del factor de disipación ($\tan \delta$), que a su vez depende de la pérdida dieléctrica del compuesto y de la constante dieléctrica. Esta última mide la capacidad de un compuesto para absorber energía electromagnética. En la Figura 2-3 se muestran las diferencias entre el calentamiento convencional y el calentamiento por microondas [12].

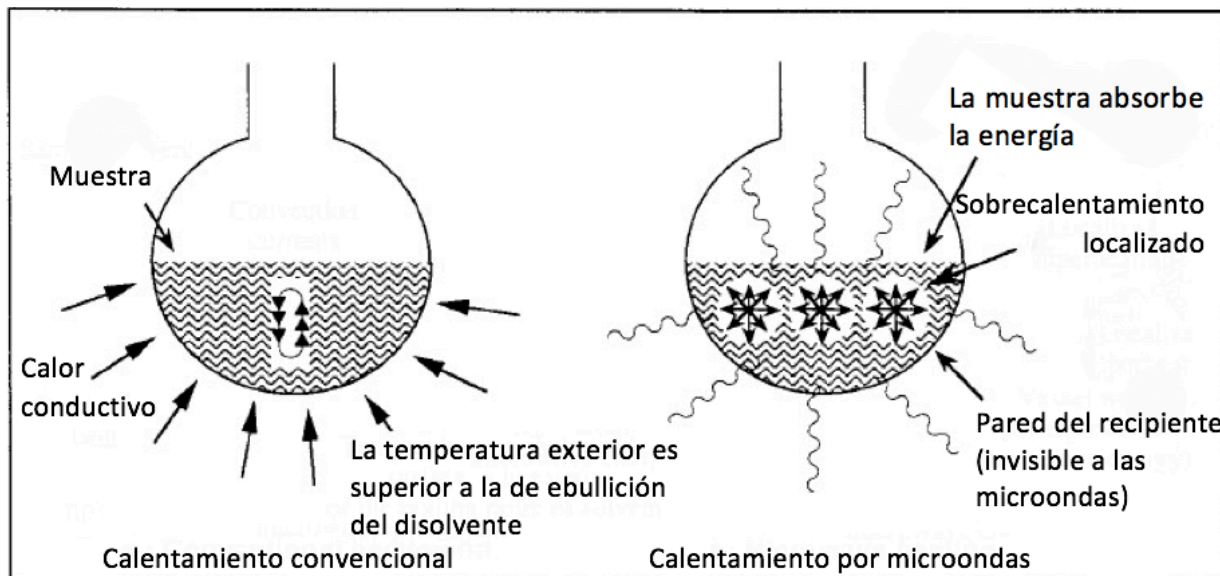


Figura 2-3 Representación de los dos tipos de calentamiento: convencional y con microondas

La temperatura que pueden llegar a alcanzar algunos disolventes al ser calentados por microondas, según Baghurst y Mingos [27], puede llegar a ser superior a la temperatura de ebullición teórica de dichos compuestos, a veces incluso por 20 °C, como es el caso del etanol y del diclorometano.

Los hornos microondas suelen tener dos modos de funcionamiento, monomodo y multimodo. El modo monomodo crea una frecuencia que crea un solo modo de resonancia, teniendo que colocar el compuesto a calentar en el sitio donde se conoce que el campo es máximo, ya que se sabe también la distribución del campo.

A diferencia de lo que pasa cuando se trabaja en multimodo, que la onda es capaz de trabajar en varios modos de resonancia, creando de esta manera una homogenización de campo por toda la zona. Si bien, se trabaje con el modo que se trabaje, los hornos microondas suelen llevar un plato rotatorio que mueva la muestra [12].

Otra característica que afecta a los resultados de los microondas es la presión. Hay microondas que pueden trabajar, no solo a presión atmosférica, sino también a presiones distintas a la atmosférica, con o sin regulación. Trabajando con la presión se puede llegar a conseguir calentar compuestos a temperaturas mayores que la del punto de ebullición.

En la Tabla 2-2 se muestran las temperaturas alcanzadas a una presión de $12 \cdot 10^5$ Pa en comparación a sus temperaturas de ebullición a presión atmosférica.

Disolvente	Temperatura de ebullición a 1atm (°C)	Temperatura de ebullición a $12 \cdot 10^5$ Pa (°C)
Diclorometano	39.8	140
Acetona	56.2	164
Metanol	64.7	151
Hexano	68.7	na
Etanol	78.3	164
Ciclohexano	80.7	na
Acetonitrilo	81.6	194
2-Propanol	82.4	145
Éter de Petróleo	35-80	na
Acetona-Hexano (1:1)	52	156
Acetona-Ciclohexano (70:30)	52	160
Acetona-Éter de Petróleo (1:1)	39	147

na: no aumenta la temperatura de ebullición con microondas

Tabla 2-2 Temperaturas de ebullición a diferentes presiones

2.2.3.2 Extracción asistida por microondas

Las primeras extracciones sólido-líquido se realizaron en microondas comerciales adaptados para la extracción, en 1986 [28]. Para la extracción de compuestos polares, como pueden ser pesticidas y antinutritivos, conviene utilizar un disolvente polar, siendo recomendado el metanol o una disolución de metanol y agua. En el caso de los pesticidas, para conseguir un rendimiento máximo vale con dos irradiaciones, primero se hace una y se espera a que el disolvente se enfríe, de esta manera no se alcanza la temperatura de ebullición, mientras que, para los antinutritivos, que son más sensibles a la temperatura, conviene utilizar el método Soxhlet. Por ello el MAE es mejor para compuestos termolábiles, ya que la recuperación es mucho mayor, manteniéndose la temperatura baja.

También en 1986, Lane y Jenkins [29] propusieron la descontaminación de carbohidratos en materia mediante la radiación microondas en un flujo de gas, para reemplazar la extracción con disolvente, así como la descontaminación con el uso de radiación infrarroja, calentando así solamente la superficie.

En 1993, Onuska y Terry [30] la descontaminación de suelos con el uso de microondas y la extracción con el método de Soxhlet, llegando a la conclusión de que la MAE, irradiando durante 30 s durante 5 veces, esperando entre irradiación e irradiación a que el disolvente enfríe para que no alcance el punto de ebullición, tiene mejor resultado que la extracción Soxhlet durante 6 h.

Según la evolución de la extracción asistida por microondas existen dos principios sobre MAE:

- El calentamiento de la muestra, la cual absorbe las microondas, liberando así el contaminante al disolvente.
- El calentamiento del disolvente polar hasta que alcance el punto de ebullición y disuelva el contaminante.

2.2.3.2.1 El efecto del tiempo

Como en otras técnicas de extracción, el tiempo es un parámetro a tener en cuenta a la hora de diseñar los experimentos que se van a realizar. Este parámetro varía el rendimiento de la extracción en los primeros minutos, por ejemplo, existe diferencia entre 5 minutos y 10, mientras que la mejoría es mínima a partir de 10 minutos, sin embargo, este tiempo a partir del cual apenas aumenta el rendimiento depende

de la cantidad de tierra y disolvente se vaya a utilizar en la experiencia. Y en el caso de compuestos termolábiles la exposición prolongada de la muestra a la radiación puede ser degradadora [28].

2.2.3.2.2 El efecto de la potencia

En el caso de la MAE la potencia es otro parámetro que hay que considerar. Existen estudios que demuestran que la potencia no es un factor determinante para la descontaminación del suelo, como el llevado a cabo por Budzinski et al., sin embargo, existen otros que manifiestan que la potencia influye en el rendimiento cuando la muestra es seca, y que no es influyente si se trata de una muestra es húmeda [12].

En la Tabla 2-3 se recogen diferentes ensayos realizados con microondas para la extracción de diferentes contaminantes. Se muestra también el disolvente utilizado en cada caso y las condiciones de operación, así como los rendimientos obtenidos en cada uno de los casos.

Contaminante	Disolvente	Tiempo (min)	Potencia (W)	Rendimiento (%)	Referencia
PAH	Hexano-Acetona (1:1)	10	1000	47-116	[31]
	Hexano-Acetona (1:1)	5	500	73,5-136,8	[32]
	Acetona-CH ₂ Cl ₂ (1:1)	10	30	70,8-128,1	[33]
	Hexano-acetona (1:1)	10	950	26-114	[34]
	CH ₂ Cl ₂	10	30	89	[35]
	Acetona	29	300	70-106,1	[36]
PCB	Hexano-acetona (1:1)	10	1000	72-92	[37]
	Tolueno-agua (30:1)	6	660	98-100	[38]
	Hexano-Acetona (1:1)	15	500	73-93	[39]
Pesticidas	Hexano-Acetona (1:1)	10	475	74-169	[40]
	Isooctano	5x0,5	1000	95,7-98,6	[41]
	Hexano-Acetona (1:1)	10	1000	29-125	[42]
	CH ₂ Cl ₂ -metanol (9:1)	20	950	36-107	[43]

Tabla 2-3 Experiencias realizadas con microondas

2.3 Estudio fitotóxico

Los síntomas causados por la presencia de hidrocarburos en suelos son incontables y, por lo general, muy poco específicos. Un mismo contaminante puede generar diferentes efectos según la naturaleza tanto de la tierra como de la planta que crezca en ella, ya que algunas especies no se ven afectadas por ciertos tipos de contaminación. De la misma manera diferentes síntomas pueden aparecer por la presencia de una misma sustancia contaminante [44].

El diésel tiene efectos negativos en la germinación de plantas, en su estudio Bona demuestra que el suelo que está contaminado por diésel tiene mucha menos germinación que el resto de suelos de estudio, sin embargo, muestra que la velocidad de germinación era la difería poco de las demás plantas [45].

En algunos casos de derrame de aceite sobre tierra se ha observado que ha habido un aumento en la producción de biomasa y en el crecimiento de algunas plantas. Esto ocurre por tres razones: el aceite puede matar algunos organismos presentes en la tierra, aumentando la cantidad de materia orgánica disponible; puede haber presentes en el aceite compuestos que regulen el crecimiento de las plantas; la fijación de nitrógeno puede aumentar con la presencia del aceite [46].

Hoy en día el uso de las plantas no se limita a la comprobación de la fertilidad y grado de contaminación de suelos, sino que también se utiliza para la descontaminación de los mismos, este método es conocido como fitorremediación, y primero analiza las especies de plantas que pueden crecer en suelos contaminados por aceites y después estudia qué plantas son capaces de degradar los hidrocarburos [47].

Según la Real Academia Española un suelo es un conjunto de materias orgánicas e inorgánicas de la superficie terrestre, capaz de sostener vida vegetal [48], por esta capacidad de sostener vida vegetal el estudio fitotóxico es una forma de comprobar la contaminación de un suelo, ya que si es capaz de mantener vida no es considerado como contaminado.

3 DESARROLLO DEL TFG

En este apartado se presenta la descripción de los materiales y equipos utilizados para la ejecución de este Trabajo Fin de Grado, así como los procedimientos aplicados en el desarrollo de las experiencias. La Figura 3-1 muestra el plan de trabajo seguido en el desarrollo de este TFG. En primer lugar, se procedió a contaminar la muestra para su posterior proceso de extracción. La extracción fue llevada a cabo utilizando ultrasonidos y microondas; asimismo fue comparada con la técnica de extracción convencional (Soxhlet). Una vez finalizado el proceso de extracción es necesario separar el residuo del extracto, mediante filtración a vacío y centrifugado. Finalmente, el extracto se sometió a un proceso de destilación para separar el disolvente del contaminante y determinar la cantidad de diésel extraído.

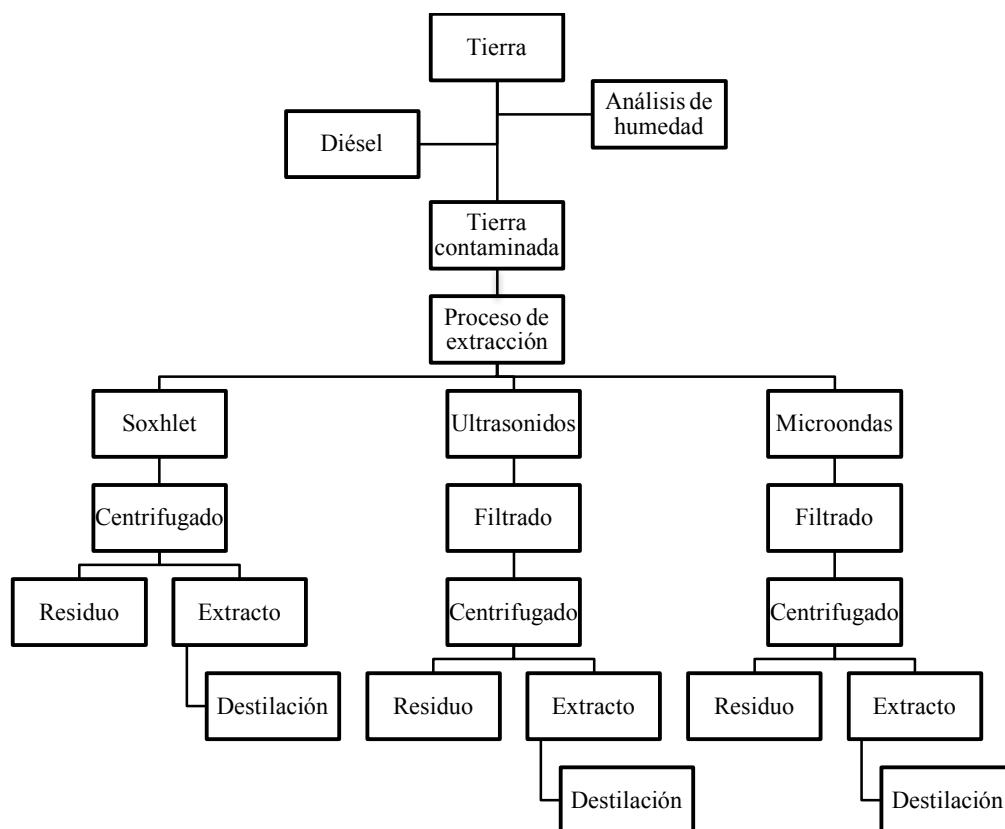


Figura 3-1 Plan de trabajo

A continuación, se detallan los equipos utilizados en cada uno de los tres procesos de extracción así como los métodos de recuperación del extracto obtenido. Finalmente se explica la metodología llevada a cabo en cada una de las etapas.

3.1 Materiales y equipos

3.1.1 Analizador de humedad

Con el fin de determinar la humedad presente en la muestra de suelo contaminado se ha utilizado un analizador de humedad de la marca 'RADWAG' modelo 'MA 110 R' con una precisión de 0,01 g. El analizador se muestra en la Figura 3-2. La muestra utilizada para el análisis es de 1,5 g, los cuales se depositan en la bandeja del analizador. El analizador calienta la muestra utilizando un halógeno, un radiador infrarrojo y un calentador con caja de metal y la seca, determinando así la humedad existente en la tierra.



Figura 3-2 Analizador de humedad

3.1.2 Equipo de extracción Soxhlet

El equipo de extracción Soxhlet se ha utilizado como referencia para poder comparar este método, más tradicional, con los métodos más modernos basados en la aplicación de radiación, como son los ultrasonidos y las microondas. El esquema del equipo se muestra en la Figura 3-3.

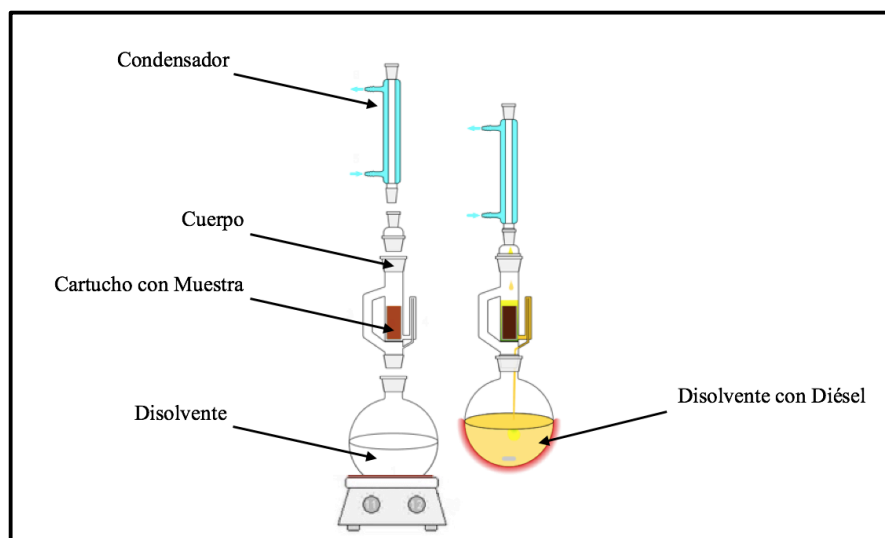


Figura 3-3 Esquema del equipo de extracción Soxhlet

El funcionamiento se basa en la evaporación y condensación de un disolvente, en este caso hexano o una mezcla 1:1 de hexano-acetona. El disolvente se evapora y sube al condensador, por dónde circula agua que actúa como refrigerante, y ahí se condensa, cayendo en el cuerpo, dónde se encuentra el cartucho con tierra contaminada, mezclándose con ella y arrastrando consigo el contaminante. Este proceso se repite hasta que el disolvente no es capaz de arrastrar más contaminante, dando por finalizado el proceso de extracción.

3.1.3 Baño ultrasónico

Para realizar la extracción asistida por ultrasonidos se ha utilizado el equipo de limpieza ultrasónica Elmasonic 300H (Figura 3-4). Existen cuatro variables importantes a tener en cuenta a la hora de realizar la experiencia: la frecuencia, la potencia, la temperatura y el tiempo, las dos primeras son fijas en el equipo utilizado y las dos últimas son programables. La frecuencia a la que trabaja el equipo es 37 kHz, y la potencia es 1500 W. Por otro lado están las variables programables, que se determinarán en función del resultado deseado, variando la temperatura entre 20 °C y 60 °C.

El equipo tiene varias funciones: “degas” y “Sweep”. La función “degas” se utiliza para desgasificar el agua con el fin de eliminar los gases que hay disueltos en el agua y así evitar que influyan negativamente en la cavitación, ya que si no está desgasificado se generarían burbujas carentes de energía. La función “sweep” sirve para distribuir de manera uniforme las ondas de ultrasonidos por todo el baño ultrasónico.

Antes de comenzar el proceso, la muestra se pone junto con el disolvente en un balón de 500 mL, el cual se sumerge completamente en el agua. Con el fin de reducir las pérdidas de disolvente y aumentar el rendimiento del proceso, el balón se tapa con un tapón de vidrio esmerilado sellado con vaselina. Después, tras seleccionar el tiempo de trabajo y la temperatura, se inicia el proceso y se lleva a cabo la extracción.

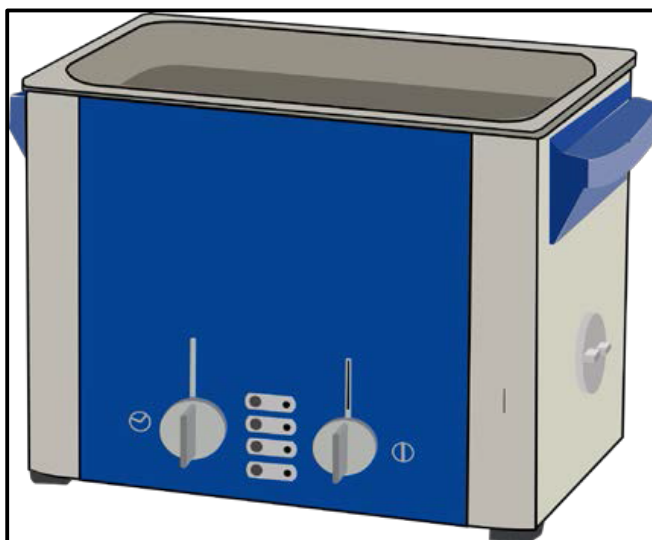


Figura 3-4 Baño ultrasónicos

3.1.4 Microondas

Con el fin de aprovechar la radiación microondas para la extracción sólido-líquido se ha modificado un microondas comercial de la marca ‘SHARP’. Esta modificación se ha realizado mediante la perforación de la parte superior del microondas para la posterior inserción de un condensador, que permite la condensación de los vapores de disolvente generados durante el proceso (Figura 3-5). Con el fin de reducir las emisiones de radiación del microondas, tras introducir el condensador se ha cerrado y sellado el orificio con cinta adhesiva de aluminio. Para realizar la extracción, el balón con la muestra se introduce en el microondas y se conecta al condensador para conseguir la redirección de disolvente. Finalmente, se fija la potencia y el tiempo de extracción.



Figura 3-5 Esquema microondas

3.1.5 Equipo de filtración al vacío

A la hora de separar el extracto de la tierra, en los casos en los que ambos estén en contacto, esta separación se lleva a cabo mediante un equipo de filtración a vacío, como el que se muestra en la Figura 3-6.

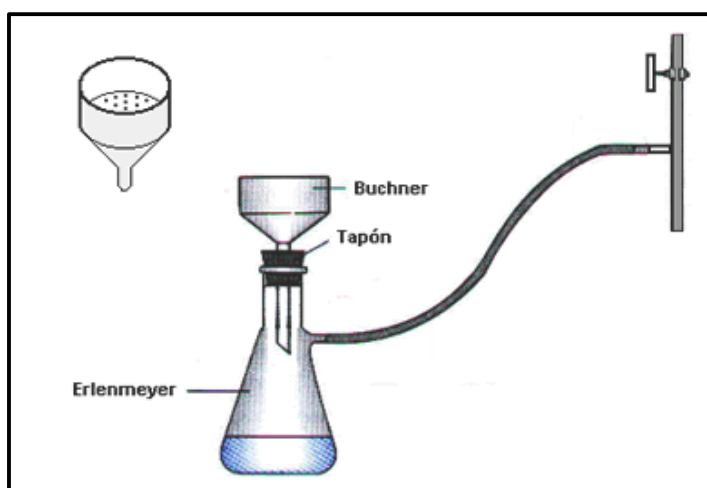


Figura 3-6 Esquema del equipo de filtración a vacío

El funcionamiento de este equipo se basa en someter un recipiente a vacío mediante el efecto Venturi, en dicho recipiente se coloca un filtro, sobre el que se vierte la mezcla sólido-líquido a separar. El sólido se queda en el filtro mientras que el líquido pasa a su través.

Tras preparar el montaje como se muestra en la figura 3-6 hay que abrir el agua para que se cree el vacío dentro del recipiente, el filtro utilizado es un filtro de microfibras de 90 mm de diámetro y un diámetro del poro de 1,2 μm . Una vez está el montaje preparado, se empieza a verter el disolvente sobre el filtro por el centro y despacio, de manera que todo el disolvente pasa por el filtro, quedándose el sólido depositado sobre él.

3.1.6 Centrífuga

Con el fin de determinar la eficacia del proceso interesa recuperar el extracto que queda remanente en el suelo después de haber sido filtrado. Para ello, la tierra se introduce en una centrífuga para

conseguir separar la tierra y el disolvente que se ha quedado impregnado en ella. Para este proceso se ha usado la centrífuga de marca ‘SIGMA’ modelo 2-7, que se muestra en la Figura 3-7.



Figura 3-7 Centrífuga

La centrifugación basa su funcionamiento en el uso de la aceleración centrífuga para la separación de líquidos y sólidos, quedándose los primeros apelmazados en el fondo de los recipientes y los segundos encima de los mismos. Antes de centrifugar hay que pesar la cantidad de tierra que se va a someter a la centrifugación, ya que la tierra se tiene que repartir de manera equilibrada para el correcto funcionamiento del equipo. La tierra se mete en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad que a su vez se introducen en las cápsulas del equipo. El tiempo de centrifugación elegido ha sido de 12 minutos, a una velocidad de 4000 rpm. Al finalizar, el líquido sobrenadante se separa del sólido por decantación.

3.1.7 Equipo de destilación

Una vez separado el extracto del residuo, el contaminante se encuentra disuelto en el disolvente utilizado. Con el fin de separarlos, y teniendo en cuenta sus diferentes temperaturas de ebullición, se utiliza un equipo de destilación como el de la Figura 3-8.

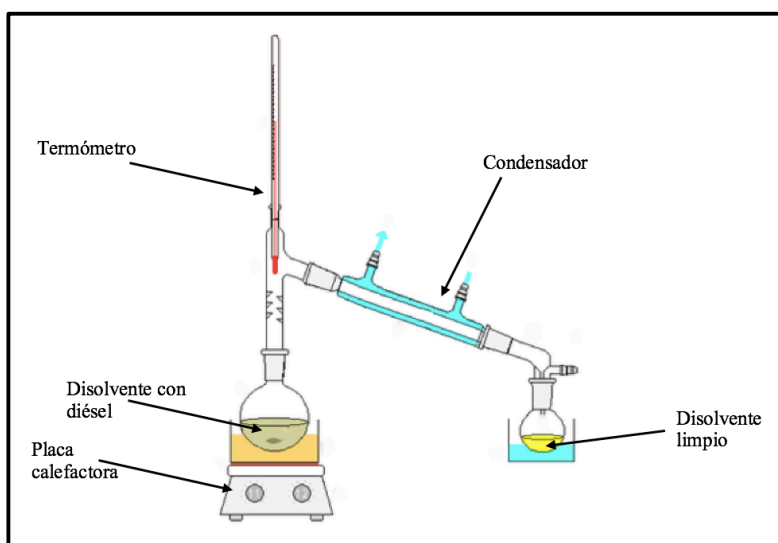


Figura 3-8 Esquema del equipo de destilación

Este proceso es común a todas las experiencias independientemente del proceso utilizado. Para separar el contaminante del disolvente y recuperar la mayor cantidad posible de disolvente para su reutilización, se somete la mezcla al proceso de destilación, porque las temperaturas de ebullición de los componentes, en este caso, difieren 40 °C.

Para ello se coloca el balón con la mezcla sobre una placa calefactora y conectado al condensador como se muestra en la figura, de esta manera el disolvente se evapora y es dirigido hacia el condensador, donde condensa para caer en estado líquido en un recipiente colector.

La mezcla se somete al proceso de destilación hasta que queda una pequeña cantidad de disolvente en el balón de destilación. En ese momento, la mezcla diésel-disolvente que queda en el balón se vierte en un vaso de precipitados y se mete en una estufa de marca INDELAB a una temperatura de 70 °C, realizándose mediciones periódicas del peso hasta que éste se mantenga constante.

3.2 Metodología y procedimiento

3.2.1 Preparación de la muestra

Para la preparación de la tierra contaminada se ha utilizado una balanza de la marca BLAUSCALL de la serie AH, con una precisión de $\pm 0,01\text{g}$.

El porcentaje de contaminación deseado para la realización de las experiencias es de un 10% en peso, por lo que se han pesado 450 g de tierra comercial limpia de marca 'COMPO SANA', cuyas características se pueden ver en la Tabla 3-1, y 45 g de diésel, de esta manera se obtienen 495 g de tierra contaminada de los cuáles 45 g son contaminante, que corresponde con un 10% de la masa total.

Propiedad	Composición
pH (CaCl ₂)	5,0-6,5
Contenido en sal (KCl) g/l	<3,0
Contenido en abono (nutrientes solubles)mg/l	200-450 Nitrógeno (N) 200-500 Fosfato (P ₂ O ₅) 300-550 Óxido de Potasio (K ₂ O)
Contenido básico	Turba, Perlita, AGROSIL [®] , cal y elementos nutrientes

Tabla 3-1 Composición de la tierra

Para proceder a la contaminación del suelo y con el fin de que éste sea lo más homogéneo posible se puso la tierra en un recipiente de plástico y se fue vertiendo el GASÓLEO A, cuyas características se pueden observar en la Tabla 3-2, poco a poco mientras se iba mezclando.

Una vez preparada la muestra se pone en la nevera envuelta con papel de aluminio dentro de un recipiente de plástico a 8 °C durante 24 horas con el fin de permitir que el suelo se impregne de contaminante.

Características	Unidades de medida	Norma de ensayo	Min	Max
Densidad a 15°C	kg/m³	UNE EN ISO 12185	820	845
Color		ASTMD 1500	-	2
Azufre	mg/kg	UNE EN ISO 20848	-	10
Número de Cetano		UNE EN ISO 5165	51,0	-
Índice de Cetano		UNE EN ISO 4264	46,0	-
Destilación				
65% recogido	°C	UNE EN ISO 3405	250	-
85% recogido			-	350
95% recogido			-	360
Viscosidad cinemática a 40°C	mm²/s	UNE EN ISO 3104	2	4,5
Punto de Inflamación	°C	UNE EN ISO 2719	Superior a 55	
Punto de obstrucción del filtro en frío				
Invierno (1 Oct-31 Mar)	°C	UNE EN 116	-	-10
Verano (1 Abr-30 Sep)			-	0
Residuo Carbonoso (sobre 10% v/v final destilación)	% mm	UNE EN ISO 10370	-	0,3
Contenido en agua	mg/kg	UNE EN ISO 12937	-	200
Contaminación total (partículas Sólidas)	mg/kg	UNE EN ISO 12662	-	24
Contenido en cenizas	% mm	UNE EN ISO 6245	-	0,01
Corrosión lámina de cobre (3h a 50°C)	escala	UNE EN ISO 2160	-	Clase 1
Estabilidad en la oxidación	g/m³ horas	UNE EN ISO 12205 UNE EN 15751	- 20	25 -
Lubricidad, diámetro huella corregido (wsd 1,4) a 60°C	micras	UNE EN ISO 12156-1	-	460
Hidrocarburos policíclicos Aromáticos	% mm	UNE EN ISO 12916	-	8
Contenido en FAME	%v/v	UNE EN ISO 14078	-	7
Transparencia y brillo		ASTM D 4176	Cumple	
Aditivos y agentes trazadores	Regulados por la Orden PRE/1724/2002 de 5 de Julio, modificada por la Orden PRE/3493/2004 de 22 de Octubre			

Tabla 3-2 Especificaciones del GASOLEO A

La relación tierra-disolvente utilizada para las experiencias es 1:6, utilizando 60 g de tierra contaminada y 400 mL de disolvente. Las características de los disolventes se pueden observar en la Tabla 3-3.

Disolvente	Marca	Pureza (%)	Tª Ebullición (°C)	Densidad (mg/mL)
Hexano	LabKam	95,0	70,0	0,665
Metanol	ANALEMA	99,0	64,5	0,790
Acetona	LabKam	99,6	56,6	0,7980

Tabla 3-3 Características de los disolventes

3.2.2 Métodos de extracción

Con el objetivo de determinar la eficacia de los dos procesos de extracción y compararlos con el método tradicional se han realizado un total de 12 ensayos. La Tabla 3-4 recoge los ensayos realizados, así como las condiciones de operación de cada uno de ellos para los tres métodos de extracción. En la tabla también se pueden ver las variables analizadas en el proceso: tipo de disolvente, tiempo de extracción ultrasónica y en microondas y potencia del microondas.

Ensayo	Tiempo en Baño Ultrasonidos (min.)	Temperatura Ultrasonidos (°C)	Ciclos Soxhlet	Tiempo en Microondas (min.)	Potencia Microondas (W)	Disolvente
1	-	-	-	10	250	Hexano-Acetona
2	-	-	-	10	250	Metanol
3	90	40	-	-	-	Metanol
4	60	40	-	-	-	Hexano
5	30	40	2	-	-	Hexano
6	30	40	2	-	-	Hexano
7	-	-	-	10	160	Hexano
8	-	-	-	15	160	Hexano
9	-	-	-	20	60	Hexano
10	90	40	-	-	-	Hexano
11	-	-	3	-	-	Hexano
12	-	-	-	10	250	Hexano

Tabla 3-4 Resumen de ensayos

3.2.2.1 Método Soxhlet

Tras la preparación de la muestra, el cartucho con la tierra se coloca en el cuerpo extractor del equipo, mientras que el balón con el disolvente se conecta al cuerpo extractor y se coloca sobre una placa calefactora. Una vez preparado el montaje, se abre la corriente de agua, que va a actuar como refrigerante, y se enciende la placa calefactora. El proceso se lleva cabo durante tres ciclos, tras los cuales se retira el cartucho con la tierra y se prepara para centrifugar, como se explica en el apartado 3.1.6.

Al finalizar la centrifugación se separa el líquido por decantación y se introduce en el balón de destilación, cuidando que no quede nada de tierra en el mismo. Después se procede a llevar a cabo la destilación, como se explica en el apartado 3.1.7. Al acabar la destilación, el disolvente se recupera para su posterior reutilización y el diésel se introduce en una estufa hasta peso constante para determinar la eficacia del proceso.

3.2.2.2 Método de ultrasonidos

Antes de proceder al proceso de extracción, se desgasifica el agua contenida en el baño de ultrasonidos, para eliminar las burbujas que pueda haber en ella. Tras la desgasificación se tapa el balón que contiene la muestra y se sumerge dentro del baño, toda la muestra debe estar sumergida en el agua para la correcta extracción. Una vez está la muestra en el baño se selecciona la temperatura de trabajo, en este caso 40 °C, y se selecciona el tiempo de operación. Los ensayos fueron realizados durante 30, 60 y 90 minutos, con el fin de analizar la influencia de esta variable en el rendimiento del proceso.

Tras el baño se procede al filtrado para la separación de la tierra y el disolvente, como se explica en el apartado 3.1.5. Posteriormente, la tierra, que aún tiene disolvente se centrifuga, como se detalla en el apartado 3.1.6. Una vez separado el residuo del extracto, este último se destila como se explica en el apartado 3.1.7 con el fin de determinar la cantidad de diésel extraído y el rendimiento del proceso mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{gr de diésel extraído}}{\text{gr de diésel suelo contaminado}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3-1})$$

3.2.2.3 Método de microondas

En la extracción asistida por microondas se han analizado la influencia de dos parámetros, el tiempo y la potencia, que dependerán de cada experiencia. Una vez seleccionado el tiempo y la potencia se coloca el balón dentro del microondas conectado al condensador. Se abre el agua que actúa como refrigerante y se pone el microondas a funcionar. Las experiencias realizadas en este caso han sido, con una potencia de 160 W (10% de la potencia total del microondas) durante 10, 15 y 20 minutos, mientras que para una potencia de 250 W (20% de la potencia total del microondas) he ha hecho solo con 10 minutos.

Una vez haya transcurrido el tiempo de extracción, se saca el balón, se cierra el agua y se separa la tierra del extracto mediante filtración según lo descrito en el apartado 3.1.5, y la tierra se centrifuga como se explica en el apartado 3.1.6.

Como en los otros dos métodos, al acabar los procesos de filtrado y centrifugación, se prepara el extracto para la destilación, como queda explicado en el apartado 3.1.7. Y se calcula el rendimiento del proceso según la ecuación 3-1.

3.2.3 Estudio de fitotoxicidad

Con el fin de comprobar el nivel de toxicidad remanente una vez finalizado en proceso de descontaminación del suelo, se procedió a realizar un estudio de fitotoxicidad. Para ello, se plantaron semillas de *Brassica Rapa*, de manera que se pueda observar y comparar el crecimiento de las plantas en los diferentes suelos.

Los suelos que se han elegido para la plantación son aquellos que dieron mejor resultado, es decir, los suelos resultantes de las experiencias 6 (combinación Soxhlet-ultrasonidos), 8 (MW-15'-160 W), 10 (US-90'-40 °C), 11 (Soxhlet-3 ciclos), 12 (MW-10'-250 W).

Para el estudio se han utilizado 30 g de los diferentes suelos descontaminados, así como de tierra limpia (control) y de tierra contaminada, para poder comparar los resultados. Las tierras se han colocado en vasos de precipitado y se han dejado secar durante 48h, de manera que los posibles resquicios de disolventes que pudiera haber en la tierra se evaporen. Tras las 48h se plantaron 25 semillas de *Brassica Rapa* en cada uno de los vasos y se regaron las tierras con 10 mL de agua, durante los siguientes días se regaron las tierras con 2 mL de agua según se fueron necesitando.

Tras 20 días se realizó el estudio del crecimiento de las plantas, analizándose el color de las hojas y la longitud de los tallos y de las raíces, así como el número de semillas germinadas comparando las tierras descontaminadas tanto con la tierra sin contaminar como con la contaminada.

Para realizar el estudio fitotóxico se utilizaron cuatro coeficientes: el porcentaje de germinación (G), el coeficiente de germinación g, el coeficiente de longitud del tallo (RLSTI) y el coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI). Las fórmulas de los coeficientes se ven a continuación:

$$G (\%) = \frac{\text{Nº de semillas germinadas}}{\text{Nº de semillas plantadas}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3-2})$$

$$g (\%) = \frac{\text{Nº de semillas germinadas en la tierra de estudio}}{\text{Nº de semillas plantadas en la tierra sin contaminar}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3-3})$$

$$\text{RLSTI} (\%) = \frac{\text{Longitud del tallo de la planta de estudio}}{\text{Longitud del tallo de la planta control}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3-4})$$

$$\text{SLSTI} (\%) = \frac{\text{Longitud de la raíz de la planta de estudio}}{\text{Longitud de la raíz de la planta control}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3-5})$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de determinar el mejor método de extracción del contaminante del suelo se han comparado dos técnicas: extracción asistida por ultrasonidos y asistida por microondas, y se ha estudiado la influencia de determinadas variables del proceso, como son el tiempo, en ambas, y la potencia, en el caso de microondas, así como el tipo de disolvente. Asimismo, se ha realizado un ensayo con el método tradicional (Soxhlet) con el fin de comparar la calidad de los resultados obtenidos en los tres métodos.

4.1 Influencia del tipo de disolvente

El tipo de disolvente a utilizar en un proceso de extracción es un factor determinante a la hora de analizar la eficacia del proceso. Los disolventes utilizados en la extracción se pueden clasificar en polares y apolares. Por tanto, con el fin de determinar el tipo de disolvente a utilizar en las experiencias se han realizado ensayos con ambos tipos de disolventes, el hexano como apolar, el metanol como polar, y una disolución 1:1 de acetona-hexano (mezcla de polar-apolar). Los ensayos fueron llevados a cabo tanto con ultrasonidos como con microondas. Las condiciones de cada ensayo, así como el rendimiento de cada uno de los procesos se recogen en la Tabla 4-1.

Ensayo	Tiempo en Baño Ultrasonidos (min)	Temperatura Ultrasonidos (°C)	Tiempo en Microondas (min)	Potencia Microondas (W)	Rendimiento (%)	Diésel extraído (mg/kg)	Disolvente
1	-	-	10	250	107,70	109516,92	Hexano-Acetona
2	-	-	10	250	12,83	13049,47	Metanol
3	90	40	-	-	203,61	207190,73	Metanol
10	90	40	-	-	66,78	79625,58	Hexano
12	-	-	10	250	68,23	78270,32	Hexano

Tabla 4-1 Influencia del disolvente

Los ensayos realizados en microondas muestran que el metanol no fue un disolvente eficaz en el proceso de extracción con un rendimiento del 13,05 %, mientras que la mezcla de hexano-acetona daba rendimientos mayores del 100%. Esto puede ser debido a que la acetona extraía componentes presentes en el suelo además del diésel. Rendimientos del mismo orden fueron obtenidos por diversos autores en utilizando una mezcla hexano-acetona 1:1 [31, 32, 40, 41]. En cuanto a los ensayos realizados con ultrasonidos, se puede decir que los rendimientos alcanzados con el metanol implican la extracción de

otros compuestos presentes en el suelo. En ambas técnicas los resultados obtenidos con el hexano fueron similares y en torno al 80%. A la vista de los resultados obtenidos se ha llegado a la conclusión de que el disolvente más adecuado es el hexano, por lo que es éste el que se ha elegido como agente extractor para el resto de experiencias.

4.2 Influencia de las técnicas de extracción

4.2.1 Microondas

En los ensayos realizados con microondas se analizó la influencia del tiempo de extracción y la potencia del microondas. Para el análisis de los rendimientos de los diferentes ensayos con respecto a las dos variables que afectan al proceso se empezó por el mínimo de potencia y se probaron diferentes tiempos, 10, 15 y 20 minutos. Una vez analizada la influencia del tiempo, se fijó el tiempo a 10 minutos y se aumentó la potencia al 20% para ver cómo afecta esta variable al proceso. Los rendimientos obtenidos en cada una de las experiencias se recogen en la Tabla 4-2, así como la cantidad de diésel extraído en cada una de las experiencias.

Ensayo	Tiempo en Microondas (min)	Potencia Microondas (W)	Rendimiento (%)	Diésel extraído (mg/kg)	Disolvente
7	10	160	43,39	46473,79	Hexano
8	15	160	71,65	72861,34	Hexano
9	20	160	68,33	69484,01	Hexano
12	10	250	78,31	78270,32	Hexano

Tabla 4-2 Resultados de ultrasonidos

4.2.1.1 Influencia del tiempo

Como se puede observar en la Figura 4-1 el tiempo es una variable a tener en cuenta a la hora de analizar la eficiencia del proceso de extracción por microondas, ya que cuanto mayor sea el tiempo, manteniendo la potencia constante, mayor es el rendimiento, como indican las experiencias 7 (10 min), 8 (15 min) y 9 (20 min).

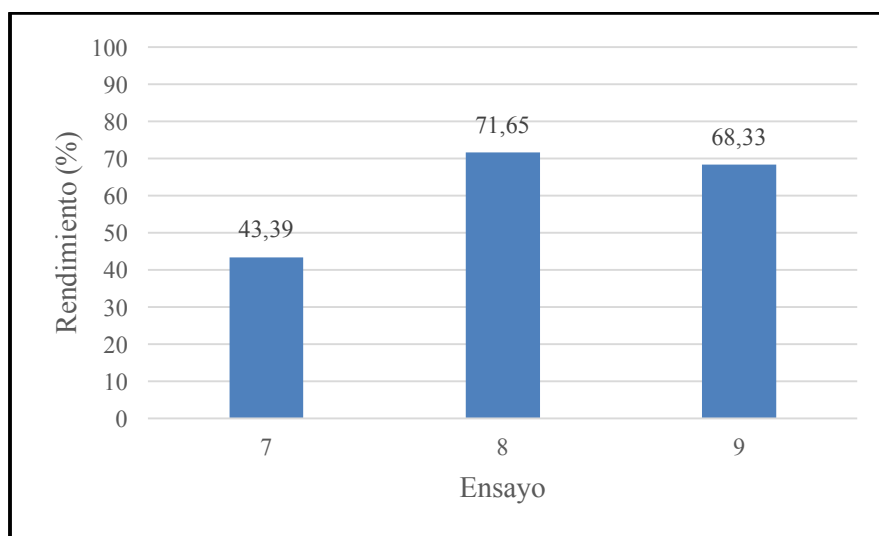


Figura 4-1 Influencia del tiempo en el microondas

4.2.1.2 Influencia de la potencia

La potencia, por otro lado, tiene una influencia más acusada, como se puede ver en la Figura 4-2. Al comparar el experimento 12 (250 W y 10 min) con el 7 (160 W y 10 min), que tienen el mismo tiempo, pero diferentes potencias, se observa que el ensayo 12 tiene un rendimiento mucho mayor. Además, si se contrasta el 12 con el 9 (160 W y 20 min), se observa que el rendimiento en el ensayo 12 es mayor a pesar de haber sido un proceso llevado a cabo en la mitad de tiempo y el doble de potencia. En base a estos resultados, se puede concluir que la potencia es una variable más influyente que el tiempo de extracción.

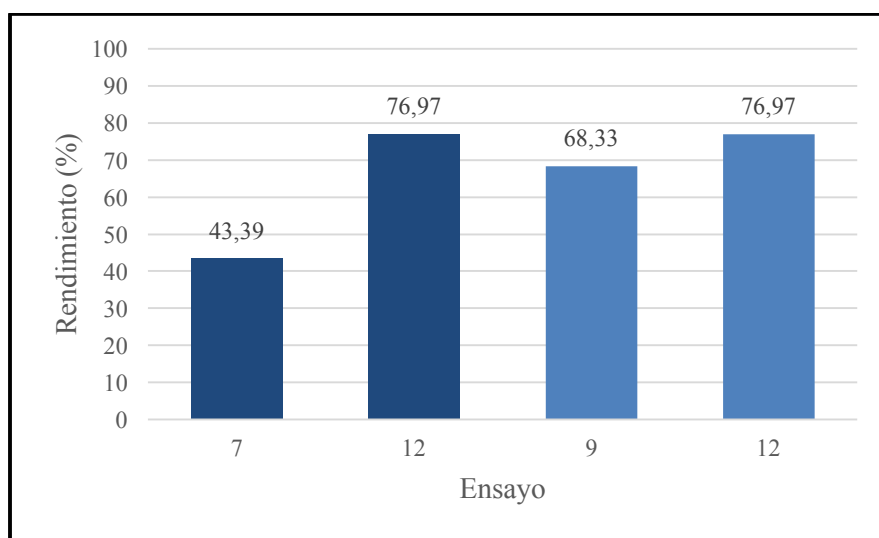


Figura 4-2 Influencia de la potencia en el microondas

4.2.2 Ultrasonidos

En el caso de la descontaminación por ultrasonidos existen cuatro variables que pueden afectar al rendimiento del proceso: la potencia, la frecuencia de trabajo, la temperatura y el tiempo, de las cuáles solo las dos últimas son programables, si bien el tiempo es la variable que se ha modificado en este trabajo. En la Tabla 4-3 se pueden ver las diferentes experiencias que se han realizado y los rendimientos obtenidos en cada uno de los casos, así como los mg de diésel extraídos por kg de suelo seco.

Ensayo	Tiempo en Baño Ultrasonidos (min)	Temperatura Ultrasonidos (°C)	Rendimiento (%)	Diésel extraído (mg/kg)	Disolvente
4	60	40	66,78	67910,82	Hexano
10	90	40	68,23	79625,58	Hexano

Tabla 4-3 Resultados de ultrasonidos

4.2.2.1 Influencia del tiempo

Como se ve en la Figura 4-3, el tiempo es una variable muy importante a tener en cuenta en el caso del proceso de extracción asistida por ultrasonidos, siendo las experiencias de mayor tiempo las que dan mejores resultados. Se ve que al incrementar de 60 a 90 min el tiempo de extracción, el rendimiento aumenta un 12%.

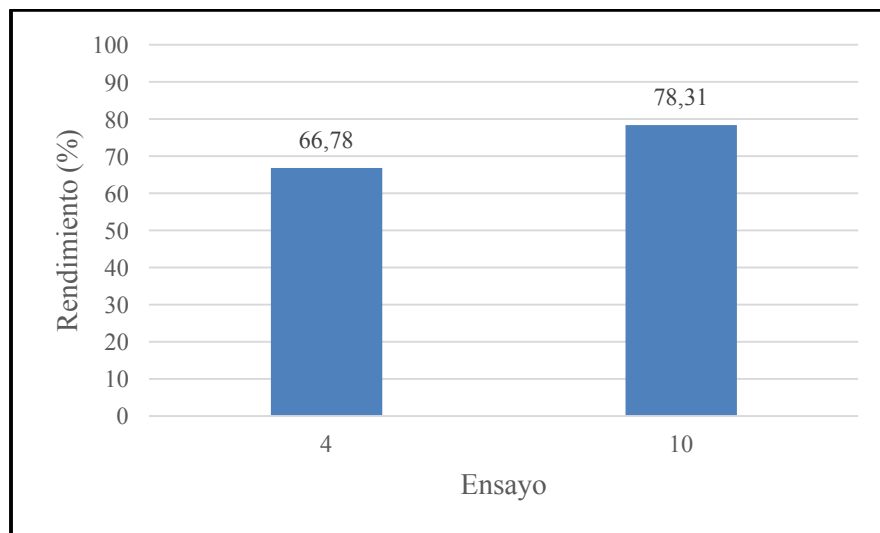


Figura 4-3 Influencia del tiempo en ultrasonidos

4.2.3 Soxhlet

El proceso Soxhlet es un proceso tradicional que requiere más tiempo y que ha sido tomado como proceso de referencia ya que, como se observa en la Tabla 4-4, tiene un rendimiento elevado. Si bien, cada uno de los ciclos Soxhlet lleva unos 35 minutos, más los 25 minutos de precalentado, lo que significa que para conseguir un rendimiento elevado hay que dedicarle 130 minutos al proceso de extracción, tiempo que es demasiado elevado en comparación con los otros dos procesos, más modernos y rápidos.

Ensayo	Ciclos Soxhlet	Rendimiento (%)	Diésel extraído (mg/kg)	Disolvente
11	3	76,64	77931,47	Hexano

Tabla 4-4 Resultados Soxhlet

En la Figura 4-4, se muestran a modo de comparación los rendimientos obtenidos por cada uno de los métodos: Soxhlet (11), ultrasonidos (10) y microondas (12). Se puede observar que son muy similares, siendo Soxhlet ligeramente más elevado. Resultados similares fueron obtenidos por otros autores [49].

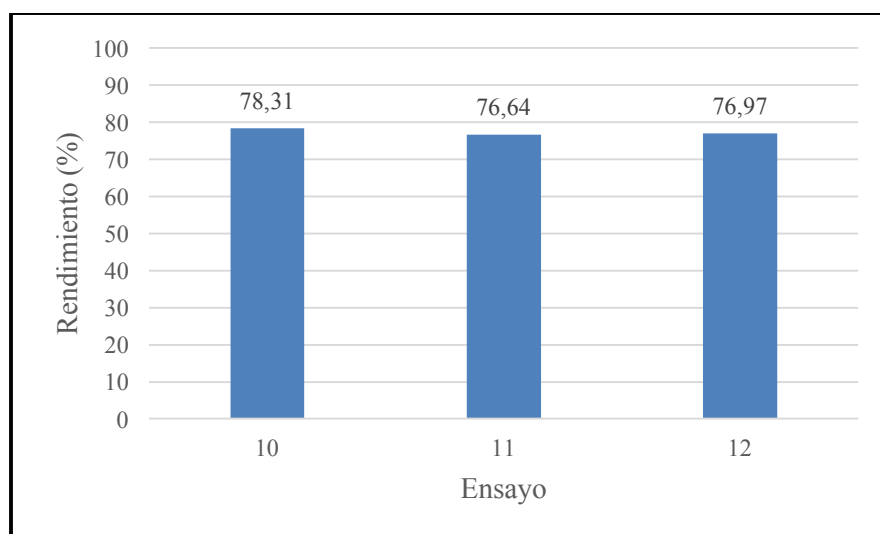


Figura 4-4 Comparación: ultrasonidos (10)- Soxhlet (11)-microondas (12)

Sin embargo, la diferencia no es lo suficientemente elevada como para establecerlo el mejor de los métodos. Por tanto, se selecciona la extracción asistida por ultrasonidos como el mejor de los métodos, tanto por su eficacia como por su rapidez, ya que es el proceso que menos tiempo ha requerido en las condiciones ensayadas.

4.2.4 Combinación Soxhlet-Ultrasonidos

Con el fin de intentar mejorar el rendimiento de la extracción, se combinaron los métodos de Soxhlet y ultrasonidos, consiguiéndose cierta mejora del rendimiento como se observa en la Figura 4-5. Sin embargo, el trasvase requiere más tiempo y aumenta la dificultad del proceso, por lo tanto, el aumento del rendimiento no es lo suficientemente elevado como para plantearse su investigación y mejorar.

Ensayo	Tiempo en Baño Ultrasonidos (min)	Temperatura Ultrasonidos (°C)	Ciclos Soxhlet	Rendimiento (%)	Diésel extraído (mg/kg)	Disolvente
6	30	40	2	80,13	81485,20	Hexano

Tabla 4-5 Resultados Soxhlet-ultrasonidos

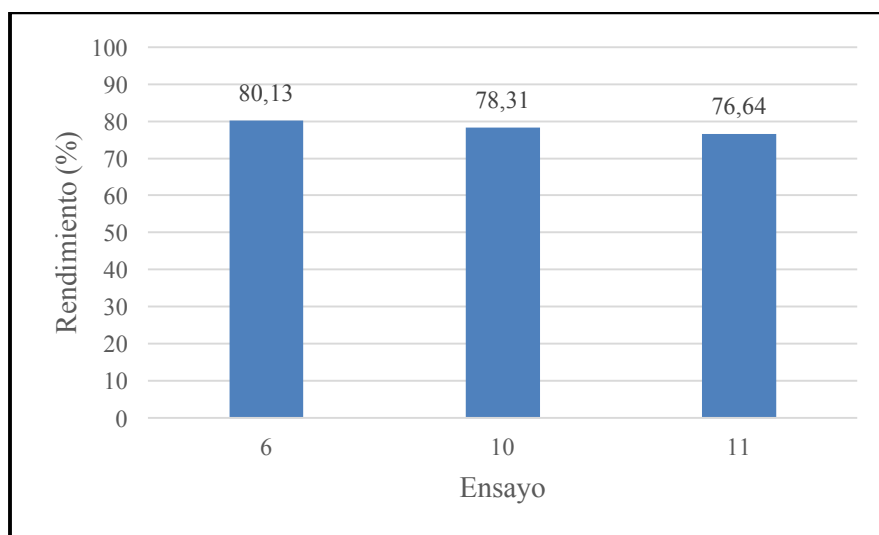


Figura 4-5 Comparación de métodos: combinación (6), ultrasonidos (10), Soxhlet (11)

4.3 Estudio fitotóxico del suelo

Una vez finalizado el proceso de descontaminación del suelo por los diferentes métodos, se ha procedido a realizar el estudio fitotóxico de los ensayos que presentaron mejores resultados. Para ello, se plantaron igual número de semillas de *Brassica rapa* y se fue siguiendo la evolución de las plantas, desde el punto de vista de germinación, longitud de raíces y longitud de tallos en referencia a la muestra de control. Además, previo al estudio se observó que la apariencia de la tierra una vez sometida al proceso de descontaminación variaba según la técnica empleada.

En la Figura 4-6 se ve la diferencia que existe en la coloración de las tierras previo a la adición de semillas. Se puede observar que las tierras descontaminadas con el uso de microondas tienen un color más claro que el resto. Además de la coloración, se observó una diferencia en el olor de las diferentes tierras, siendo las tierras descontaminadas por los microondas y mediante el método de Soxhlet las dos que carecían de olor a diésel o disolvente. Por otro parte, se observó que la tierra contaminada estaba más compacta que las demás, y que las tierras de los ensayos realizados con microondas estaban, por el contrario, menos densas que el resto.

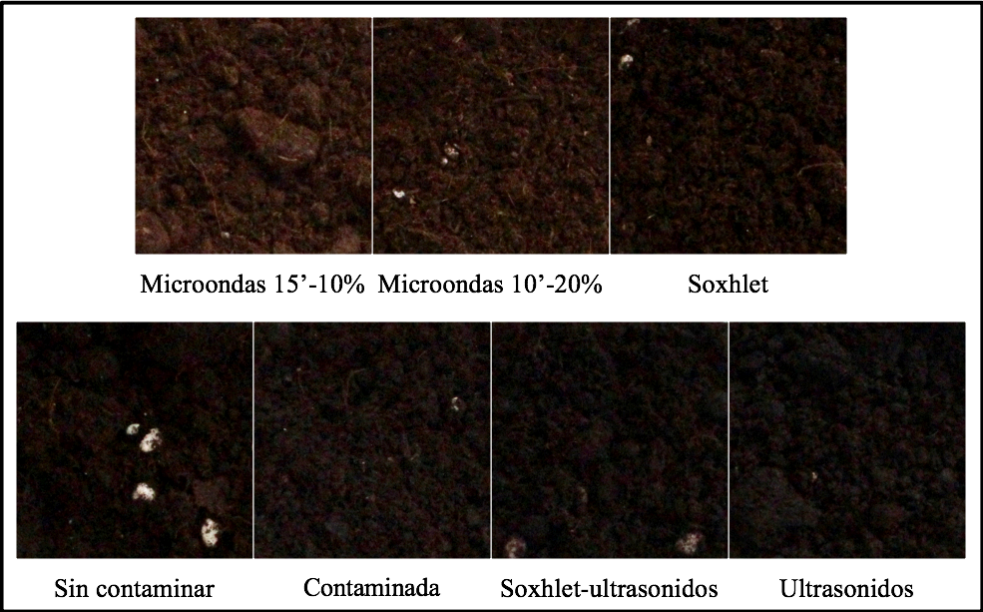


Figura 4-6 Tierras: coloración

En la Figura 4-7 se ve la disposición de las tierras para la plantación de la *Brassica Rapa*.

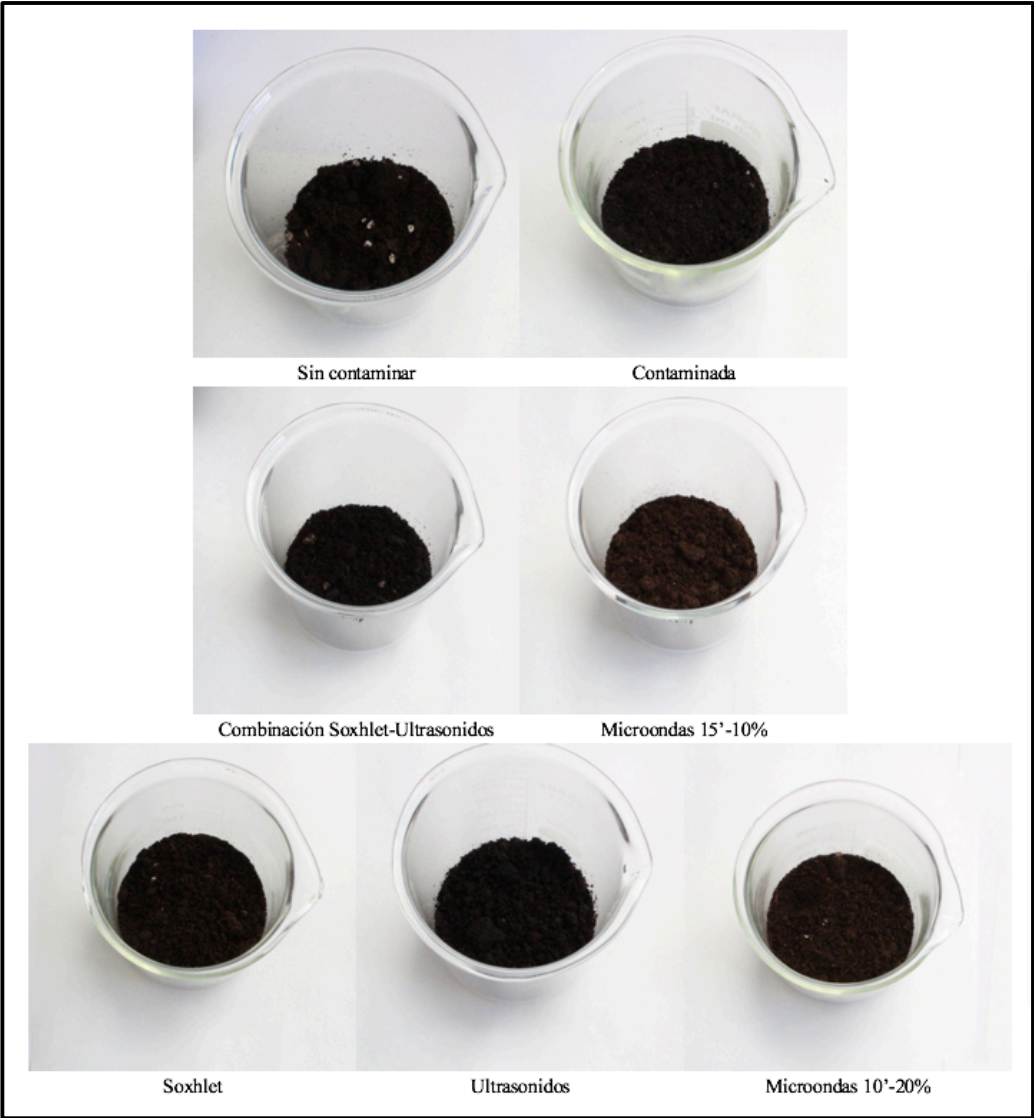


Figura 4-7 Estudio fitotóxico: Día 0

Desde que las plantas comenzaron a germinar se observa que la tierra que está contaminada no es adecuada para el crecimiento de vegetación. En la Figura 4-8, se aprecia la diferencia entre los brotes de la tierra contaminada y los brotes presentes en el resto de tierras. También se aprecia que en la tierra contaminada, con el paso de los días, ha aparecido moho, lo que, por la ausencia del mismo en el resto de tierras, se podría deducir que es por el diésel. Este moho no surge durante los dos meses de experimentación, sin embargo, aparece al regar la tierra y plantar en ella, aparece.

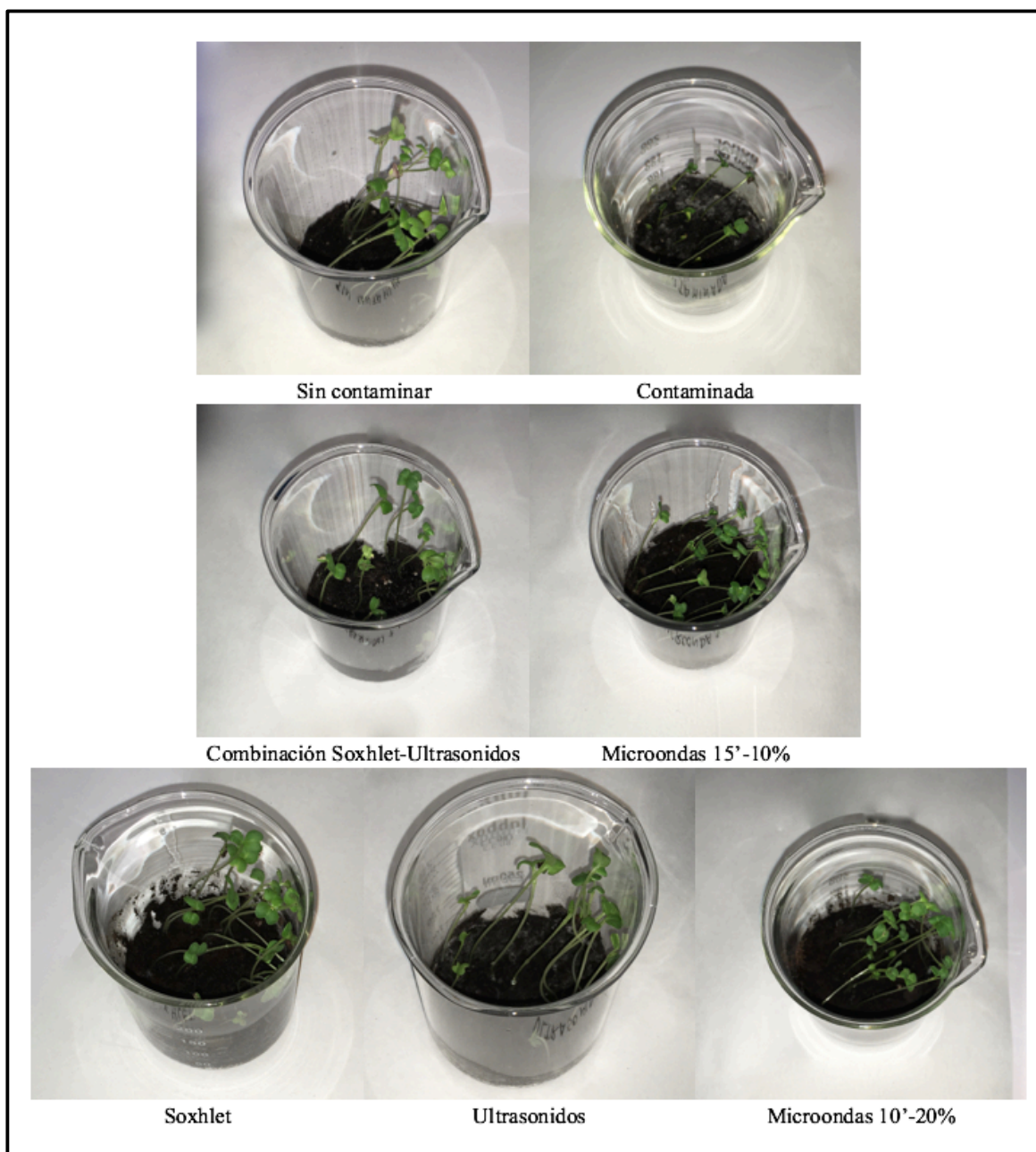


Figura 4-8 Estudio fitotóxico: Día 9

Como se observa en la Figura 4-8, el crecimiento de las plantas en todas las tierras descontaminadas va parejo al de la tierra sin contaminar, a excepción de las plantas de la tierra contaminada, que no crece apenas.

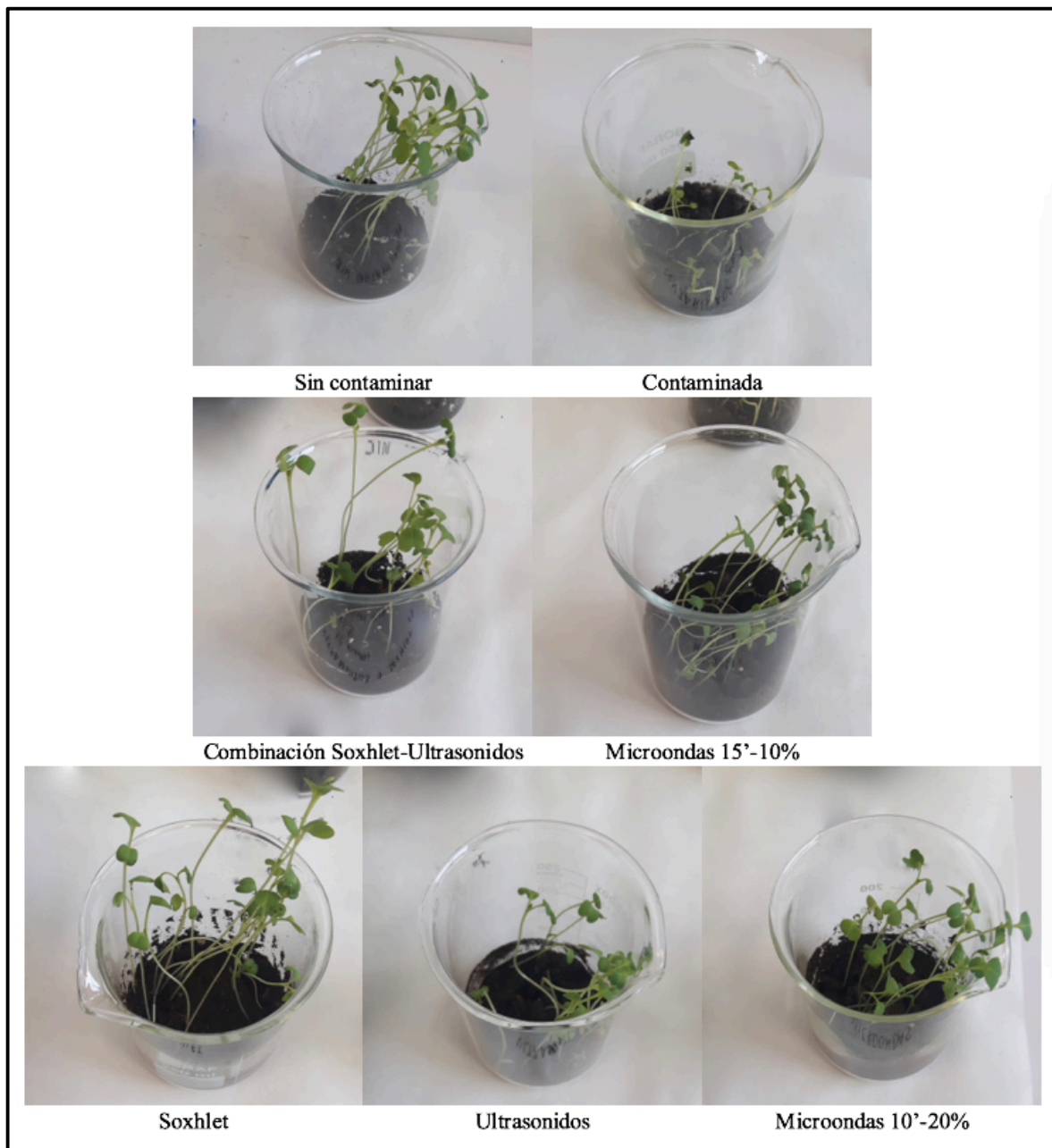


Figura 4-9 Estudio fitotóxico: Día 20

A los 20 días de plantar las semillas *Brassica Rapa* se analizó la influencia de la toxicidad remanente en el crecimiento de las semillas. Para ello, se contaron las semillas que germinaron en este periodo de tiempo, y se seleccionaron dos tallos de cada una de las tierras, que se retiraron del vaso y se midieron, tanto su longitud como la de la raíz.

En la Figura 4-10 se puede ver una comparación de las plantas extraídas de las diferentes tierras. En ella se puede observar que la longitud de los tallos, así como de las raíces varía según la técnica de descontaminación empleada. Además, se observa diferencias en la forma de las raíces, que son largas y poco ramificadas en las experiencias llevadas a cabo en ultrasonidos, y más cortas y ramificadas en las experiencias llevadas a cabo con microondas.



Figura 4-10 Comparación de las plantas después del cultivo

Se procedió a medir las longitudes de raíces y tallos y se compararon con la muestra sin contaminar (control). En la Tabla 4-6 se muestran los diferentes resultados calculados con las ecuaciones que se muestran en el apartado 3.2.3 (Ec. 3-2, 3-3, 3-4 y 3-5).

	Sin contaminar	Contaminada	Soxhlet + Ultrasonidos	Soxhlet	Ultrasonidos	Microondas 15'-10%	Microondas 10'-20%
G (%)	72	36	48	56	60	72	72
g (%)	100	50	67	78	83	100	100
RLSTI (%)	100	48	102	92	92	85	78
SLSTI (%)	100	30	121	65	76	45	53

Tabla 4-6 Comparación de resultados

Como se observa en la Figura 4-11 la tierra que contiene más semillas germinadas es la limpia, que coincide con las de microondas, se observa también que la tierra en la que germinaron menos semillas es la tierra contaminada, mientras que las tierras descontaminadas con microondas se comportan igual, en términos de germinación, que la tierra limpia.

En la Figura 4-11 se pueden ver las diferencias que hay en los diferentes ratios, el porcentaje de germinación (G), el coeficiente de germinación g, el coeficiente de longitud del tallo (RLSTI) y el coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI); se puede observar que las plantas de la tierra contaminada tienen el coeficiente de longitud del tallo (RLSTI) menor al igual que el coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI), lo que supone que no solo son más pequeñas, sino también más débiles que el resto. El caso de las plantas del ensayo de la combinación Soxhlet-ultrasonidos se puede observar que tanto el RLSTI como el SLSTI son mayores que los de sin contaminar, si bien hay que tener en cuenta que el tanto el porcentaje como en coeficiente de germinación son menores.

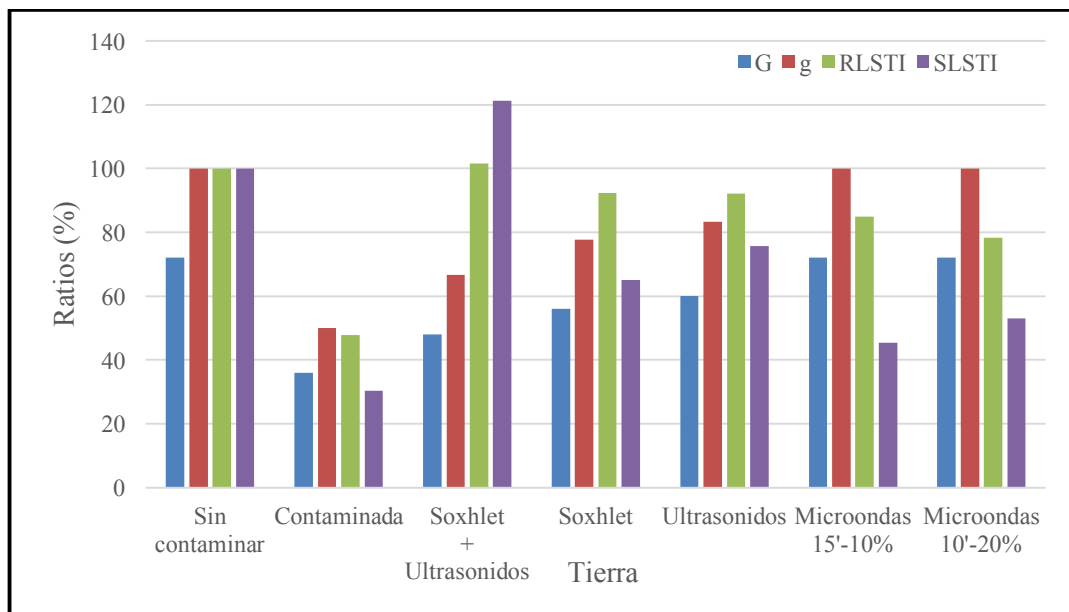


Figura 4-11 Comparativa

En las plantas, a los 20 días, no solo se ve diferencia en el número de tallos y su longitud, sino también el color de las hojas, mientras que en la tierra sin contaminar y en las que se sometieron a los diferentes procesos las hojas tienen un color verde, las hojas de las plantas que crecieron en la tierra contaminada tienen un color más amarillento.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

En este trabajo se ha analizado la eficiencia de dos métodos de extracción: ultrasonidos y microondas en la descontaminación de suelos. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que, entre los disolventes analizados, el hexano resultó ser el mejor disolvente para la extracción. En el caso del metanol, los resultados conseguidos son del orden del 13%, rendimiento demasiado bajo, y en el caso de la disolución hexano-acetona, se consiguen rendimientos superiores al 100%, lo que significa que ha disuelto componentes que se encontraban originalmente en la tierra.

En cuanto al rendimiento, se podría afirmar que los tres métodos obtuvieron resultados similares, en torno al 80%. En la técnica de extracción por ultrasonidos (UAE), el tiempo es determinante en la eficiencia para la extracción. Además, permite mejorar los resultados obtenidos con el método Soxhlet cuando se usan combinados. En cuanto al método de extracción asistida por microondas, se observó que tanto el tiempo como la potencia son variables que afectan al rendimiento del proceso. Por tanto, se concluye que la extracción asistida por microondas es la mejor de las técnicas estudiadas en este trabajo, ya que los rendimientos que ofrece son del orden de los que ofrece el método Soxhlet, pero con una cantidad de tiempo mucho menor.

Por último, los resultados del análisis fitotóxico demuestran que la contaminación remante en las muestras después del proceso de extracción no repercute en el crecimiento de las plantas. Por otra parte, las muestras de tierra descontaminadas por microondas presentaron resultados, a nivel de germinación y de crecimiento, comparables a la muestra sin contaminar.

5.2 Líneas futuras

Debido a la duración del trabajo no se ha podido optimizar los métodos de extracción utilizados. Por ello se propone seguir explorando y optimizando estas técnicas con las siguientes propuestas:

- Realizar un estudio específico de la extracción asistida por microondas para la determinación de los parámetros óptimos: potencia de microondas, tiempo de extracción, cantidad de disolvente
- Realizar un estudio específico de la extracción asistida por ultrasonidos para la determinación de los parámetros que la optimicen: tiempo de extracción, temperatura, cantidad de disolvente

- Análisis de la capacidad de estos métodos de extraer otro tipo de contaminantes, como pueden ser lo que se encuentran en un campo de tiro militar (nitrato de potasio, carbón y azufre)
- Análisis de la validez de estas técnicas para la extracción de contaminantes en medio líquidos

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Consejo de Europa, 1972. [En línea]. Available: http://personales.unican.es/estebana/cursosueloscontaminados_2010/Ficheros/Curso%20verano%202008/Carta_Europea_del_Suelo.pdf. [Último acceso: 15 febrero 2017].
- [2] Jefatura del estado, «BOE.es,» 28 julio 2011. [En línea]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2011-13046>. [Último acceso: 15 febrero 2017].
- [3] Ministerio de la Presidencia, «BOE.es,» 14 enero 2005. [En línea]. Available: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2005-895. [Último acceso: 15 febrero 2017].
- [4] Hielscher Ultrasonics, «hielscher.com,» [En línea]. Available: <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-soxhlet-extraction.htm>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [5] E. Galán Huertos y A. Romero Baena, «Contaminación de suelos por metales pesados,» *revista de la sociedad española de mineralogía*, pp. 48-60, 2008.
- [6] I. e. a. Ortiz Bernard, «Técnicas de recuperación de suelos contaminados,» Sistema Madri+d, Madrid, 2007.
- [7] T. J. Mason, «Sonochemistry and environment-Providing a 'green' link between chemistry, physics and engineering,» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 14, pp. 476-483, 2007.
- [8] Taylor and Francis Group, Handbook on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability, D. Chen, S. K. Sharma y A. Mudhoo, Edits., Nueva York, Nueva York: CRC Press, 2011.
- [9] Y. G. Adewuyi, «Reviews-Sonochemistry: Environmental science and engineering applications,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, nº 40, pp. 4681-4715, 2001.

- [10] T. Caulier, M. Maeck y J. and Reisse, «Homogeneous Sonochemistry: A study of the induced isomerization of 1,2-dichloroethene under ultrasonic irradiation,» *Journal of Organic Chemistry*, nº 40, p. 272–273, 1995.
- [11] K. Suslick, D. J. Casadonte y M. L. H. a. T. M. Green, «Effect of high intensity ultrasound on inorganic solids,» *Ultrasonics*, nº 25, pp. 56-61, 1987.
- [12] M. Budzinski y H. Letelier, «Microwave assisted extraction of organic compounds,» *Analisis*, 1999.
- [13] D. a. A. C. Feng, «Sonochemical treatment of simulated soil comntaminated with diesel,» *Advances in Enviromental Research*, nº 4, pp. 103-112, 2000.
- [14] N. Kayali-Sadayi, S. Rubio-Barroso, C. Diaz-Diaz, L. Polo-Díez y F. J., «Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction, Fresenius,» *Journal Analytica Chemistry*, p. 697, 2000.
- [15] Sarrazin, C. Diana, E. Wafo, V. Pichars-Lagadec, T. Schembri y J. Monod, «Liquid Chromatography & Related Technologies,» 2006.
- [16] E. Martinez, M. Gross, S. Lacorte y D. Barceló, «Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1047, nº 2, pp. 181-188, 2004.
- [17] C. Sánchez-Brunete, E. Miguel y J. Tadeo, «Determination of insecticides in honey by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and mass spectrometric confirmation.,» *Journl of AOAC International*, pp. 128-133, 2006.
- [18] S. B. P. Oleszczuk, «The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soil,» *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, nº 36, pp. 1083-1097, 2005.
- [19] Alda, M. L. de, A. Gil, E. Paz y D. Barceló, «Occurrence and analysis of estrogens and progestogens in river sediments by liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry.,» *Analyst*, p. 299, 2002.
- [20] T. Termes, H. Andersen, D. Gilberg y M. Bonerz, «Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS.,» *Analytical Chemistry*, pp. 3498-3504, 2002.
- [21] K. Hajková, J. Pulkraboá, J. Schurek, J. Hajslová, J. Poustka, M. Napravniková y V. Kocourek, «Analysis Bioanalytical Chemistry,» 2007.
- [22] L. Nuñez, E. Turiel y J. Tadeo, «Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection.,» *Journal of Chromatography*, pp. 157-163, 2007.

- [23] M. Hladik y K. Kuivila, «Pyrethroid insecticides in bed sediments from urban and agricultural streams across the United States.,» *Journal of Agricultural Food Chemistry*, n° 17, pp. 1838-1845, 2008.
- [24] J. Huertas-Perez, M. d. O. Iruela, A. Garcia-Campaña, A. G.-. Casado y A. Sánchez-Navarro, «Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electrokinetic chromatography.,» *Journal of Chromatography*, 2006.
- [25] M. Kim, T. Kang, H. Pyo, J. Yoon, K. Choi y J. Hong, «Determination of organochlorine pesticides in sediment using graphitized carbon black solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry.,» *Journal of Chromatography*, pp. 25-33, 2008.
- [26] J. Castro, C. Sánchez-Brunete y J. J.L. Tadeo, «Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry.,» *Journal of Chromatography A*, pp. 371-380, 2001.
- [27] D. R. Baghurst y D. M. P. Mingos, «Superheating effects associated with microwave dielectric heating.,» *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, pp. 674-677, 1992.
- [28] V. Camel, «Microwave-assisted solvent extraction os enviromental samples.,» *trends in annalytical chemistri*, 2000.
- [29] D. Lane y S. W. D. Jekins, «Polynucl. Aromat. hydrocarbons: Chem., Charact. Carcinog.,» *International Symposium*, n° 9, pp. 437-449, 1986.
- [30] F. I. Onuska y K. A. Terry, «Quantitative high-resolution gas chromatography and mass spectrometry of toxaphene residues in fish samples.,» *Journal of Chromatography*, pp. 161-171, 1993.
- [31] V. Lopez-Avila y J. Benedicto, «Microwave-assisted extraction combined with gas chromatography and enzyme-linked immunosorbent assay.,» *Trends Analytical Chemistry*, vol. 15, pp. 334-341, 1996.
- [32] K. Chee, M. Wong y H. Lee, «Microwave-Assisted Solvent Extraction of Air Particulates for the Determination of PAHs.,» *Journal of Chromatogrphy*, p. 391-403, 1996.
- [33] S. Dupeyron, P. Dudermel y D. Couturier, «Analyse multi-residus de micropolluants organiques en traces- comparatif et adaptation a l'etude des sols pollues.,» Lille, 1997.
- [34] V. Lopez-Avila, R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim y W. Beckert, «Extraction of Organic Pollutants from Solid Samples Using Microwave Energy.,» *Analytical Chemmistry*, 1995.
- [35] H. B. M. Letellier, «Influence of sediment grain size on the efficiency of focused microwave extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons.,» *Analyst*, pp. 5-14, 1999.
- [36] N. Saim, J. Dean, M. Abdullah y Z. Zakaria, «Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric

- microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction,» *Journal of Chromatography A*, pp. 361-366, 1997.
- [37] V. Lopez-Avila, J. Benedicto, C. Charan y R. Young, «Determination of PCBs in soils/sediments by microwave-assisted extraction and GC/ECD or ELISA.,» *Scientific Technololy*, 1995.
- [38] Z. Kodba y J. Marsel, «Microwave assisted extraction and sanitation of polychlorobiphenyls from river sediments and risk assessment by toxic equivalency factors,» *Chromatographia*, 1999.
- [39] G. Dupont, C. Delteil, V. Camel y A. Bermond, «The determination of polychlorinated biphenyls in municipal sewage sludges using microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry,» *Analyst*, pp. 453-458, 1999.
- [40] V. Lopez-Avila, R. Young y W. Beckert, «Interlaboratory evaluation of an off-line supercritical fluid extraction/infrared spectrometric method for determination of petroleum hydrocarbons in solid matrixes.,» *Analytical Chemistry*, pp. 555-614, 1996.
- [41] S. Dupeyron, P. Dudermel y D. Couturier, «Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils: a comparison between focused microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction, subcritical solvent extraction, sonication and Soxhlet techniques,» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, nº 73, pp. 191-210, 1997.
- [42] V. Lopez-Avila, R. Young, R. Kim y W. Beckert, «Accelerated extraction of organic pollutants using microwave energy,» *Journal of Chromatography*, nº 33, p. 481, 1995.
- [43] C. Molins, E. Hogendoorn, H. Heusinkveld, A. V. Beuzekom, P. v. Zoonen y R. Baumann, «Effect of organic matter content in the trace analysis of triazines in various types of soils with GC-NPD,» *Chromatographia*, vol. 48, pp. 450-456, 1998.
- [44] J. M. Baker, «The effects of oils on plants,» *Environ. Pollut.*, pp. 27-44, 1970.
- [45] C. Bona, I. M. d. Rezenda, G. d. O. Santos y L. A. d. Souza, «Effect of Soil Contaminated by Diesel Oil on the Germination of Seeds and the Growth of *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) Seedlings,» *Brazilian Archives of Biology and Technology*, vol. 54, nº 6, pp. 1379-1386, 2011.
- [46] J. M. Baker, «Growth stimulation following oil pollution,» *London Inst. of Petroleum*, pp. 72-77, 1971.
- [47] N. Merkl y R. a. I. C. Schultze-Kraft, «Phytoremediation in the tropics – The effect of oil on the growth of tropical plants,» *Biorem*, nº 8, pp. 177-184, 2004.
- [48] Real Academia Española, «Real Academia Española,» [En línea]. Available: <http://dle.rae.es/?id=YeCJShd>. [Último acceso: 20 02 2017].

- [49] K. K. Chee, M. K. Wong y H. K. Lee, «Optimization by orthogonal array design of solid phase extraction of organochlorine pesticides from water,» *Chromatographia*, pp. 191-196, 1995.
- [50] C. Stephanis y J. a. M. D. Hariris, «Process (mechanism) of erosion of soluble brittle materials caused by cavitation,» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 4, pp. 269-271, 1997.