



Química y Sustentabilidad Ambiental



**Mario Alberto Tornero Campante
Noemí Bonilla y Fernández
Carlos Cabrera Maldonado
María de los Ángeles Velasco Hernández**

Coordinadores

**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
2009**

**CONTROL SANITARIO DEL AGUA PURIFICADA DE VENTA EN LAS
“LLENADORAS” ¿CONTAMINADA O APTA PARA EL CONSUMO HUMANO?**

Carlos Cabrera Maldonado¹
Gloria León Tello¹
Jorge Alfredo Calzada Martínez²
Marcos Flores Encarnación³
Noemí Bonilla y Fernández⁴

¹Departamento de Microbiología
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, Puebla, México
carlos.cabrera@fcquim.buap.mx

²Facultad de Ciencias Químicas, BUAP
Puebla, Puebla, México

³Departamento de Microbiología y Parasitología.
Facultad de Medicina, BUAP
Puebla, Puebla, México

⁴Departamento de Agroecología y Ambiente.
Instituto de Ciencias-BUAP
Puebla, Puebla, México

RESUMEN

Este trabajo es una investigación básica de un producto esencial para la vida del ser humano: el agua que se toma diariamente, sin importar su procedencia, marca o costo. Si el agua como se encuentra en la naturaleza fuera “agua pura”, no habría necesidad de potabilizarla ni de analizarla para evidenciar la presencia de contaminantes químicos o de gérmenes patógenos, estos últimos con efectos nocivos en la salud de las personas. En este trabajo se determinó la calidad sanitaria del agua purificada envasada en garrafones de 19 litros; el agua proviene de empresas “llenadoras” situadas en diversos rumbos de la ciudad de Puebla. Se tomaron 70 muestras durante los meses de enero 2006 a marzo 2007, realizándose los análisis de coliformes totales de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002 vigente (CT: < 1.1 NMP/100 mL), coliformes fecales (CF: 0 NMP/100 mL) y bacterias mesofílicas aerobias (BMA: < 100 UFC/mL). Los resultados indican recuentos aceptables de coliformes totales en el (67/70) 95.71% de las muestras, al ser valoradas para este indicador; los hallazgos adicionales de bacterias CF y BMA son significativamente inapropiadas en el producto. Después de un análisis exhaustivo de los datos, pudimos percatarnos de algunas deficiencias en el proceso de purificación, manejo y manipulación del agua post-proceso en esta clase de establecimientos. Concluimos que el consumo del agua analizada puede llegar a ocasionar un grave problema de Salud Pública, especialmente en la población más susceptible como son los niños y personas de la tercera edad.

Palabras clave: Agua, salud, inocuidad del agua, agua envasada, coliformes.

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más valiosos e indispensables para la vida de los seres humanos, es un líquido incoloro, inodoro e insípido que cubre cerca del 70% del planeta. Sin embargo, el 97% del agua es salada y solamente el 3% dulce, encontrándose esta última en mayor proporción congelada en los polos Norte y Sur. Alrededor de la tercera parte del agua dulce está disponible de manera superficial en los ríos, lagos y en menor cantidad en forma subterránea. El problema radica en que no está distribuida de manera uniforme en el mundo y el cambio climático está agravando su escasez en las regiones más áridas del planeta, donde viven millones de personas y la mitad del total de la población es pobre; la carencia de este líquido obliga a la población en general a un reenfoque moderno de consumo sano. La potabilidad del agua es un tema que cada día ocupa más la atención de políticos, industriales, científicos y público en general, debido a que su consumo se ha visto incrementado con los años. En la actualidad, el agua se ha convertido en un bien muy preciado en todos los países, de tal manera, que el siglo XXI está destinado a convertirse en la “Era del Oro Azul”, lo que ha motivado que la industria del agua envasada sea vista como un negocio rentable y de crecimiento constante. Un número reducido de empresas dedicadas a este sector comercial monopolizan los mercados internacionales, nacionales o regionales (Calzada, 2007).

El acceso al agua de buena calidad se debe garantizar a todos los habitantes como un derecho básico. En noviembre de 2002, la Organización de las Naciones Unidas declaró formalmente que el acceso al agua potable segura es uno de los derechos humanos: *“El agua es fundamental para la vida y la salud. El derecho humano al agua es indispensable para llevar una vida saludable en dignidad humana. Es un prerequisite para la realización de todos los demás derechos humanos”* (Giraldo, 2004).

Actualmente, hay una diversidad de marcas de agua envasadas y muchas personas las prefieren, ya sea por moda o necesidad, pensando que son garantía de calidad e higiene. Esto no siempre es verdad, ya que los costos de venta son altos y en ocasiones pueden presentar contaminación que no se puede apreciar a simple vista.

De manera paralela a los grandes consorcios ya existentes (marcas registradas reconocidas) que comercializan el agua para consumo humano, la República Mexicana, especialmente la ciudad de Puebla se ha visto invadida por empresas que venden agua purificada. Es agua envasada, a granel, de entrega a domicilio; en estas empresas se cambian y/o lavan los contenedores que las personas llevan para ser “rellenados”, a precios más económicos, esto último ha sido un factor clave que ha constituido el éxito comercial de las “llenadoras” al permitirles competir con las grandes empresas del mercado local (Calzada, 2007). Pero, a causa de las impurezas químicas presentes en todas las aguas naturales (materia prima de las “llenadoras”) nuestra investigación tuvo como finalidad evidenciar, en las aguas envasadas, la presencia de diferentes agentes bacterianos dañinos a nuestro organismo. Los grupos indicadores fueron: coliformes totales, coliformes fecales y bacterias mesofílicas aerobias. Se utilizaron técnicas de laboratorio oficiales y avaladas por la normatividad vigente de nuestro país, ya que la presencia de contaminantes objetables, sean químicos o gérmenes patógenos, en este líquido vital causan efectos nocivos para la Salud Pública de los consumidores. Por lo que surge la pregunta: ¿realmente el agua purificada que se vende en los establecimientos llamados comúnmente “llenadoras” en la ciudad de Puebla, cumplen con los criterios de calidad sanitaria establecidos dentro de la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002?

ANTECEDENTES

Existen en el mundo dos preocupaciones crecientes: la calidad y la disponibilidad del agua. Esto constituye uno de los problemas más importantes a los que se enfrenta la humanidad hoy en día que llegará a ser más crítico en el futuro cercano. La creciente demanda sobrepasa el suministro, y la población sigue contaminando los ríos, lagos, arroyos y mantos acuíferos subterráneos (Cortes, 2007). Se estima que la mitad de la población del planeta bebe agua insalubre o contaminada, mientras que la otra mitad derrocha este vital líquido, que hasta hace pocos años se bebía directamente de la llave, porque si era potable, que finalmente para eso es potable. Dado que el agua es un elemento indispensable para vivir, ha orillado a la mayor parte de la población a buscar agua potable de “mejor calidad”. Muchos consumidores de agua

envasada residen en naciones con modernos sistemas de abastecimiento domiciliario, aun así optan por pagar una cantidad elevadísima (hasta 1000 veces el costo del agua de la red municipal) para adquirir agua envasada o embotellada (Calzada, 2007).

El negocio del agua embotellada ha mostrado un crecimiento constante, se calcula que en todo el planeta se consumen 126 mil millones de litros de agua embotellada al año y que el mercado podría situarse en 22 mil millones de dólares. Por citar un ejemplo, Estados Unidos es el principal consumidor en el mundo de agua envasada, mientras que los italianos consumen más unidades de agua envasada por persona que todos los demás, 184 litros (más de dos vasos al día). En el año 2006 México pasó del cuarto al segundo lugar mundial, después de Estados Unidos en el consumo total de agua embotellada, con 17 mil 700 millones de litros al año, de acuerdo con un estudio de la Organización Ecologista Estadounidense Earth Policy Institute (2007); los últimos reportes de la Corporación de Comercialización de Bebidas (Beverage Marketing Corporation), destaca que en nuestro país se adquieren en comercios cerca de 50 millones de litros de agua diariamente (IBWA, 2007).

Aunque en México, el agua envasada es consumida en todos los estratos sociales y en todas las ciudades del país, los niveles de ingresos medios y bajos concentran la mayor cantidad de consumidores de este producto. De acuerdo con los datos que publica la Encuesta Nacional de Ingreso y Gasto de los Hogares (ENIGH) en 2004, del gasto total que se hace en bebidas, las familias de ingresos medios fueron las que consumieron la mayor cantidad de agua embotellada. Los estratos medios gastan el 12% de sus ingresos en la compra de agua envasada. De la variedad de bebidas que las familias consumen, el agua ocupa el segundo lugar después del refresco en las preferencias de consumo de los habitantes (Procuraduría Federal del Consumidor, 2007).

Según Gabriel Alcalá Márquez, dirigente de la Asociación Nacional de Productores y Distribuidores de Agua Purificada, de cada 10 garrafones de agua que se venden 6 son de las empresas conocidas como "llenadoras de agua", un avance significativo si se toma en cuenta que hace seis años prácticamente eran sólo dos o tres, lo que revela el crecimiento de este sector comercial. De acuerdo con datos del Sistema Empresarial Mexicano (SIEM), entre 2004 y 2006 se incorporaron 333 establecimientos de llenado de agua de personas físicas en todo el país, adicionalmente a las 67 fábricas ya existentes. Estimaciones de la Asociación Nacional de Productores y Distribuidores de Agua Purificada, indican que en temporada de calor el sector tiene un incremento de hasta un 35% adicional en sus ventas (Calzada, 2007).

¿QUÉ ESTAMOS BEBIENDO?

Hoy en día, los mexicanos estamos bebiendo agua purificada envasada en diferentes presentaciones y marcas, influenciados por: a) la publicidad de las grandes empresas purificadoras y los establecimientos denominados "llenadoras",

que han saturado el mercado nacional para ofrecer sus productos con el slogan de ser una alternativa “saludable” y b) los precios. De esta forma, las personas seleccionan esta agua porque la perciben con mejor “sabor”, higiénica, más segura y de mejor calidad. Además, las personas están seguras de que al consumirla evitan en lo posible las enfermedades transmitidas por el agua, especialmente entre las personas más vulnerables como los lactantes, los niños de corta edad, las personas con deficiencias inmunológicas, las personas que viven en condiciones antihigiénicas y los ancianos (Figura 1).

Sin embargo, investigadores que han realizado estudios para el Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF, por sus siglas en inglés) afirman que el agua embotellada no es más saludable o segura para beber que el agua corriente, y que en algunos casos no existe diferencia alguna entre éstas (García, 2002).



Figura 1. El agua de este vaso, se ve limpia y transparente, pero ¿es potable y microbiológicamente segura para el consumo humano?

¿CÓMO SABER EL ORIGEN DEL AGUA PURIFICADA ENVASADA QUE SE COMPRA?

Cuando se compra una botella de agua de marca registrada, se puede apreciar en la etiqueta su origen, puede ser de una fuente natural nacional, o bien provenir de algún país como Francia, Italia, Fiji, Hawaii. Sin embargo, cuando se adquiere un garrafón de 19 litros en una “llenadora”, se ignora el origen del agua que surten estos establecimientos (Calzada, 2007). Por esa razón se deben realizar pruebas periódicas, para verificar el mantenimiento de las características microbiológicas, fisicoquímicas y cuando sea necesario las radiológicas. Adicionalmente el agua potable deberá ajustarse a lo especificado en la última edición de las Directrices para la Calidad del Agua Potable de la OMS, o bien ser de calidad superior (FAO/WHO, 2001).

¿QUÉ ES EL AGUA POTABLE ENVASADA O EMBOTELLADA?

De acuerdo a la FAO/WHO (2001), el Código de prácticas de higiene para las aguas potables embotelladas/envasadas (distintas de las aguas minerales naturales), define al agua potable envasada embotellada, como el agua utilizada para llenar recipientes herméticamente cerrados, de materiales, formas y capacidades diversos, que es

inocua y apta para el consumo directo sin que sea necesario un tratamiento ulterior. El agua potable embotellada se considera un alimento; por lo tanto, las expresiones "de beber" y "potable" se usan indistintamente con respecto al agua. Y la NOM-201-SSA1-2002, define al agua para consumo humano a granel, a la que no contiene materia extraña, ni contaminantes, ya sean químicos, físicos o microbiológicos, que causen efectos nocivos a la salud, que es suministrada en presencia del consumidor. (NOM-093-SSA1-1994 Apéndice informativo B; NOM-201-SSA1-2002).

Las aguas potables deben cumplir con toda una serie de requisitos relacionados con características organolépticas y fisicoquímicas, relativas a sustancias no deseables, sustancias tóxicas, microbiológicas y radioactividad. Las especificaciones microbiológicas y de otra índole, para las aguas potables embotelladas (distintas de las aguas minerales naturales), son las indicadas por la Potable y en el caso de México en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM-093-SSA1-1994 Apéndice informativo B; NOM-201-SSA1-2002).

Bacterias presentes en agua

Debido a que el agua cualquiera que sea su origen jamás es estéril, contiene de forma natural una flora bacteriana más o menos variada y abundante. Para determinar la calidad sanitaria del agua, desde el punto de vista bacteriológico, se realiza el análisis de grupos indicadores. Estos grupos son agentes bacterianos que comparten características metabólicas, fisiológicas, genéticas y de crecimiento. Los grupos principales son: coliformes totales (CT), coliformes fecales (CF) y bacterias mesofílicas aerobias (BMA). Además, de la investigación de patógenos específicos, todos estos microorganismos no son capaces de multiplicarse en aguas limpias y su presencia en aguas de pozos sugiere una posible contaminación por filtraciones hacia el subsuelo (Fernández, 1981).

Organismos coliformes

Los organismos coliformes son bacilos gram negativos, no esporulados, aerobios o anaerobios facultativos que a 35°C fermentan la lactosa con formación de ácido, se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza y en intestino del hombre. Muchas enfermedades infecciosas del hombre como la fiebre tifoidea, la disentería y el cólera son causadas por bacterias patógenas que se transmiten por medio de aguas contaminadas, de ahí la importancia de determinar los coliformes totales y fecales como indicadores inmediatos de contaminación en el agua. En los coliformes totales están incluidos los géneros: *Escherichia*, *Enterobacter*, *Citrobacter*, *Klebsiella*. La mayoría de estos organismos se encuentran en vida libre; es decir, en el medio ambiente y materia en descomposición, excepto el género *Escherichia* que vive solo en organismos como el hombre y animales de sangre caliente. Como coliforme fecal podemos citar a *Escherichia coli*, los coliformes fecales son indicadores de contaminación fecal reciente del agua.

Uno de los procedimientos para detectar bacterias coliformes es el método del número más probable (NMP), el cual permite estimar el número de coliformes

presentes en agua potable. El método NMP se basa en que las bacterias coliformes fermentan la lactosa, incubadas a $36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 a 48 horas, resultando una producción de ácidos y gas. El gas se manifiesta en las campanas de fermentación Durham cuando la muestra diluida está en un medio líquido.

En la determinación de coliformes fecales se investiga la presencia de *E. coli* por ser el coliforme más estrechamente ligado a contaminación fecal. Una de las características diferenciales de esta bacteria respecto al resto de los coliformes totales es la capacidad de fermentar la lactosa con producción de ácido y gas a $44.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El significado sanitario de los organismos coliformes en agua sugiere contaminación fecal reciente y es indicador de prácticas higiénicas inadecuadas (Fernández, 1981; NOM-112-SSA1-1994).

Bacterias mesofílicas aerobias (BMA)

Las bacterias mesofílicas aerobias incluyen una variedad de bacterias con capacidad para desarrollarse entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, que son los extremos de las temperaturas a las cuales suele realizarse este recuento. En este grupo pueden existir bacterias patógenas y no patógenas; por lo que el significado de su presencia en agua, sugiere la posible presencia de microorganismos patógenos y falta de higiene (NOM-092-SSA1-1994).

La calidad microbiológica del agua

La verificación de la calidad microbiológica del agua por lo general incluye determinación de microorganismos indicadores fecales y en algunas circunstancias, la evaluación de las concentraciones de patógenos específicos. Estos análisis investigan la presencia de *E. coli*, un indicador de contaminación fecal cuya presencia constituye una prueba definitiva de contaminación fecal reciente y que no debe encontrarse en el agua de bebida. En la práctica la detección de la presencia de bacterias coliformes termotolerantes puede ser un análisis alternativo aceptable en muchos casos. Aunque *E. coli* es un indicador útil, tiene limitaciones. Los virus y protozoos entéricos son más resistentes a la desinfección; por tanto, la ausencia de *E. coli* no implica necesariamente que no estén presentes estos organismos (Fernández et al., 2001; OMS, 2004).

Enfermedades

Actualmente las enfermedades más comunes transmitidas por el agua son las infecciones gastrointestinales ocasionadas por bacterias (fiebre tifoidea, cólera, salmonelosis, shigelosis); virus (hepatitis A y E, rotavirus, adenovirus) y protozoarios (*Entamoeba histolytica*) (Espigares, 2006). Estas enfermedades prevalecen en numerosos países en los que el tratamiento del agua de consumo humano es inadecuado (Giraldo, 2004). En un futuro otros organismos patógenos aparecerán y se extenderán en el agua, debido a diversos factores como: el aumento de la actividad agrícola, el crecimiento de la población, la migración y el cambio climático. Hoy en día el agua potable es meticulosamente desinfectada y las enfermedades provocadas por microorganismos son raramente causadas por beber agua.

Para eliminar del agua los microorganismos dañinos se pueden usar desinfectantes, por ejemplo: cloro, UV, ozono (O₃) y dióxido de cloro (ClO₂) (Calzada, 2007).

OBJETIVO

Determinar la calidad sanitaria del agua purificada que se expende en las llenadoras de la ciudad de Puebla a través de los indicadores microbianos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002, mediante técnicas conocidas y avaladas por la normatividad del país.

METODOLOGÍA

MUESTREO

Se realizó una investigación prospectiva, descriptiva, transversal y observacional, durante un período de estudio de 14 meses, comprendido de enero 2006 a marzo 2007. El estudio fue realizado en el Laboratorio de Microbiología del Departamento de Microbiología de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Se procesaron 70 muestras de agua (provenientes de garrafones de 19 litros) purificada y envasada de venta a granel al público, las cuales fueron adquiridas en establecimientos denominados "llenadoras". No se conoce el origen del agua que es utilizada. Las llenadoras se encuentran situadas por diversos rumbos de la ciudad de Puebla, en la Figura 2, se observa la ubicación de las purificadoras muestreadas donde el personal lleva a cabo el proceso de recepción, lavado del contenedor y llenado. El tiempo de traslado desde el punto de venta (llenadora) hasta el laboratorio no fue mayor a 4 horas (NOM-109-SSA1-1994, NOM-230-SSA1-2002). Ya en el laboratorio las muestras de agua fueron colectadas en frascos de vidrio estériles con capacidad de 125 mL tomadas directamente del garrafón (Figura 3).

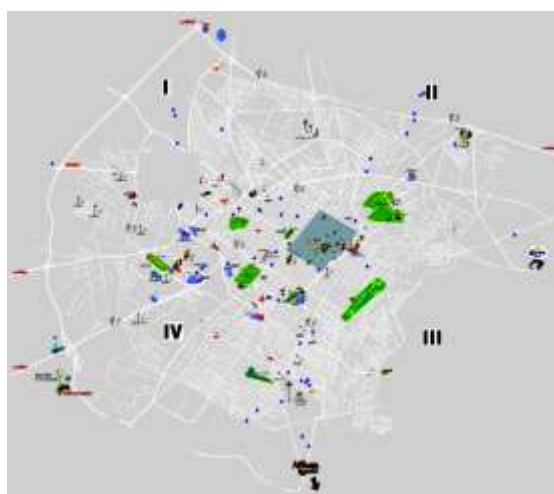


Figura 2. Mapa de ubicación de las purificadoras muestreadas en la Ciudad de Puebla



Figura 3. Proceso de análisis microbiológico del agua purificada en el laboratorio: a) desinfección externa del garrafón; b) obtención de la muestra en envases estériles; c y d) inoculación de la muestra en los medios de cultivo; e y f) evaluación del crecimiento

ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO

Para determinar la calidad sanitaria del agua, se utilizaron diferentes medios de cultivo marca Bioxon y técnicas de rutina utilizadas en Microbiología Sanitaria, de acuerdo a las metodologías presentadas en los Diagramas 1 y 2. (NOM-110-SSA1-1994; NOM-112-SSA1-1994; NOM-145-SSA1-1994 Apéndice informativo B; NOM-092-SSA1-1994).

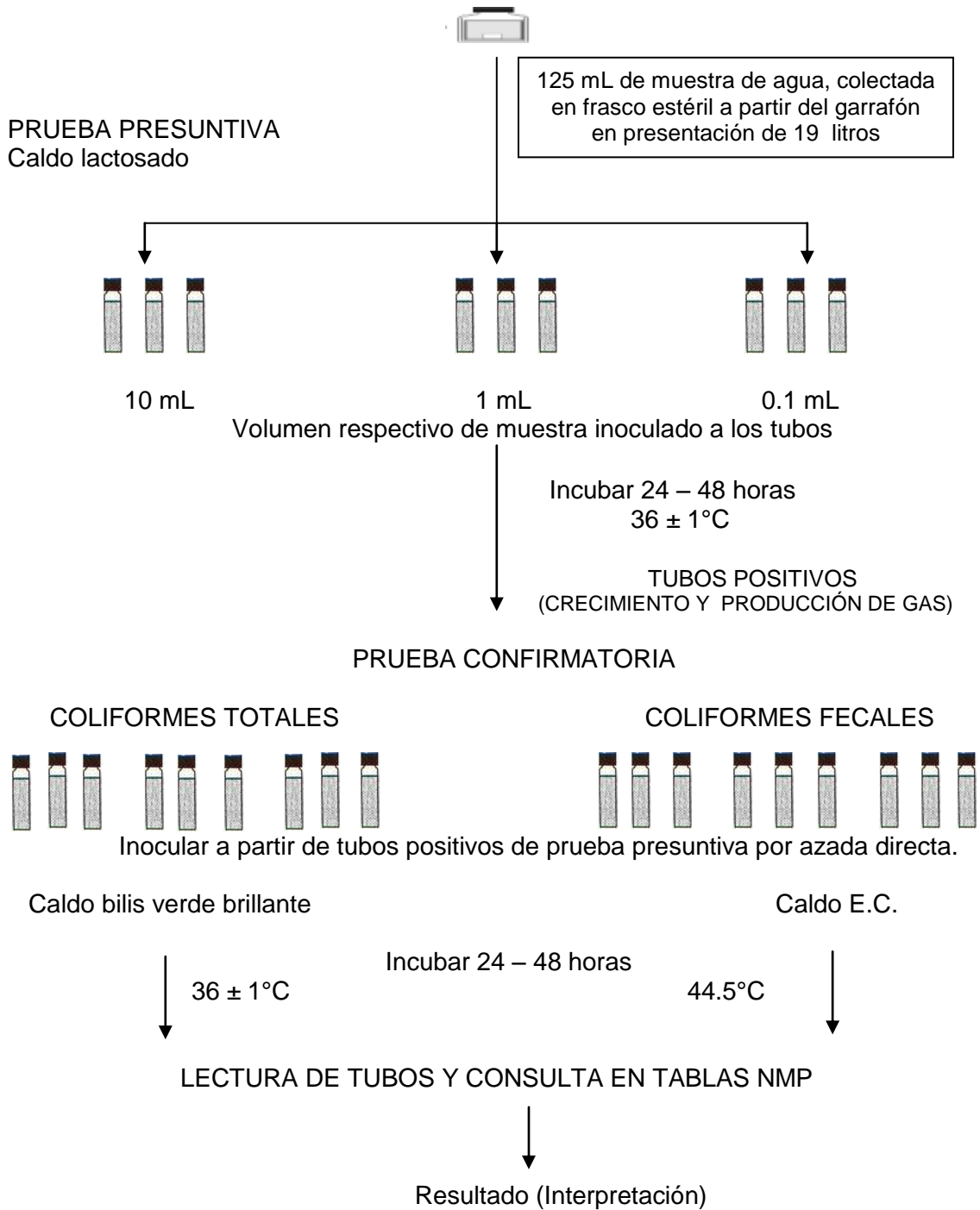


Diagrama 1. Determinación de coliformes totales y fecales por el método del número más probable (NMP) (NOM-112-SSA1-1994; Apéndice Normativo B NOM-145-SSA1-1995)

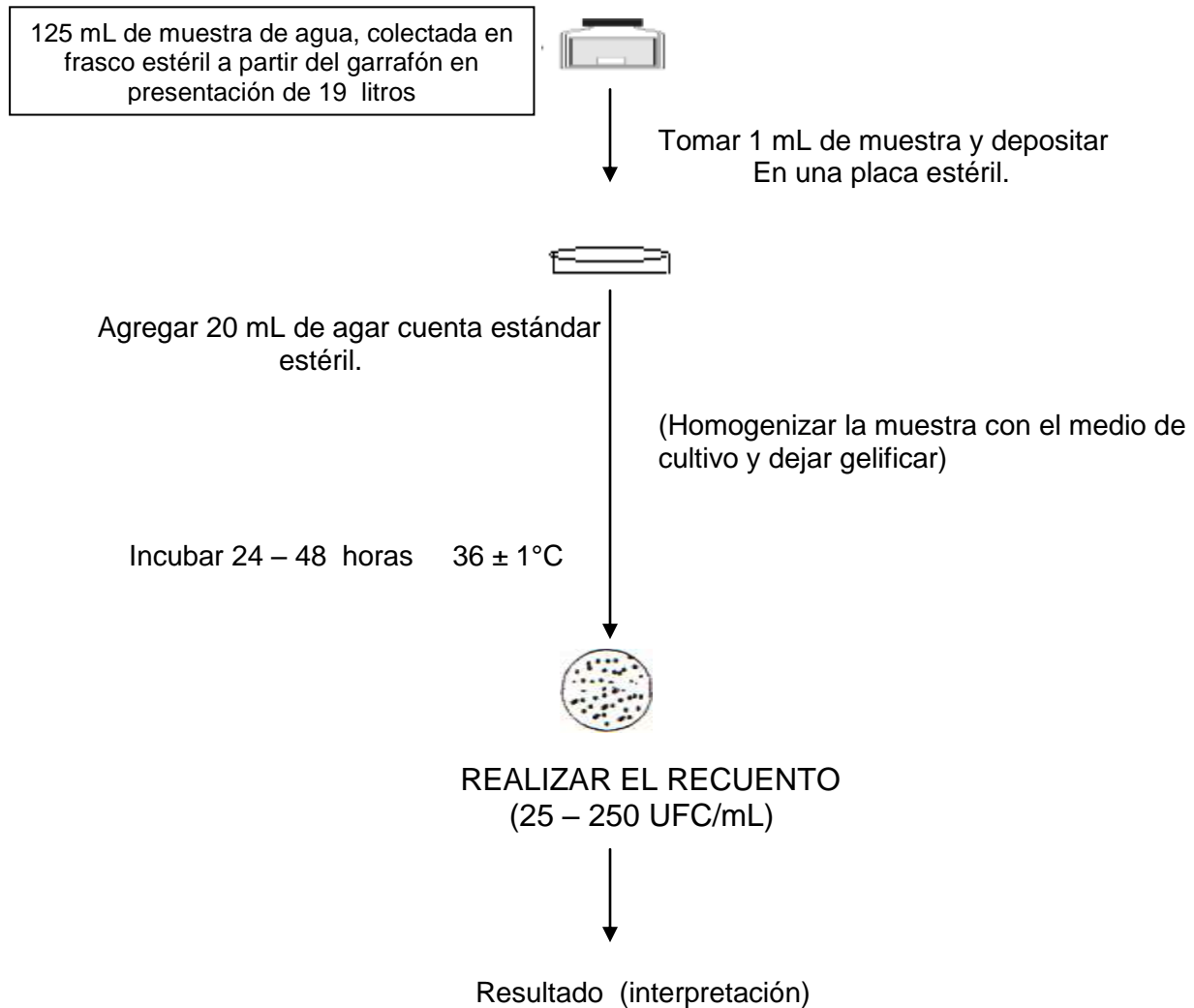


Diagrama 2. Determinación de bacterias mesofílicas aerobias (BMA) por el método de vertido en placa (NOM-092-SSA1-1994)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los consumidores, cuando compran un garrafón de agua o lo llevan a rellenar a las purificadoras, están convencidos de que el agua ha sido sometida a un proceso de potabilización. El cual se realiza generalmente con cloro, pasando por filtros de carbón activado, filtros con un diámetro de poro variable, ozono y expuestos a la acción de luz UV; además que el contenedor es sanitizado de forma adecuada. En conclusión, el producto final debiera cumplir con las especificaciones establecidas en las Normas Oficiales Mexicanas. Pero, debido a que el riesgo para la salud asociado al agua de bebida más común y extendido es la contaminación microbiológica, su control debe ser siempre un objetivo de importancia primordial (OMS, 2004).

¿Qué es lo que se esperaba? Que en ninguna muestra existiera la presencia de bacterias o al menos contuviera una carga mínima de contaminantes biológicos;

sin embargo, la realidad fue otra. Al contrastar nuestros resultados con los valores de referencia propuestos en la NOM-201-SSA1-2002 (coliformes totales CT: < 1.1 NMP/100 mL), se determinó que el 95.71% (67/70) de las muestras de agua, presentaron recuentos aceptables de CT y, por lo tanto, el agua podría considerarse como apta para el consumo humano. De acuerdo a los valores reportados, el agua posee una calidad sanitaria óptima; mientras que el 4.29% (3/70) de las muestras no cumplió favorablemente con este indicador microbiano, como se puede apreciar en la Figura 4.

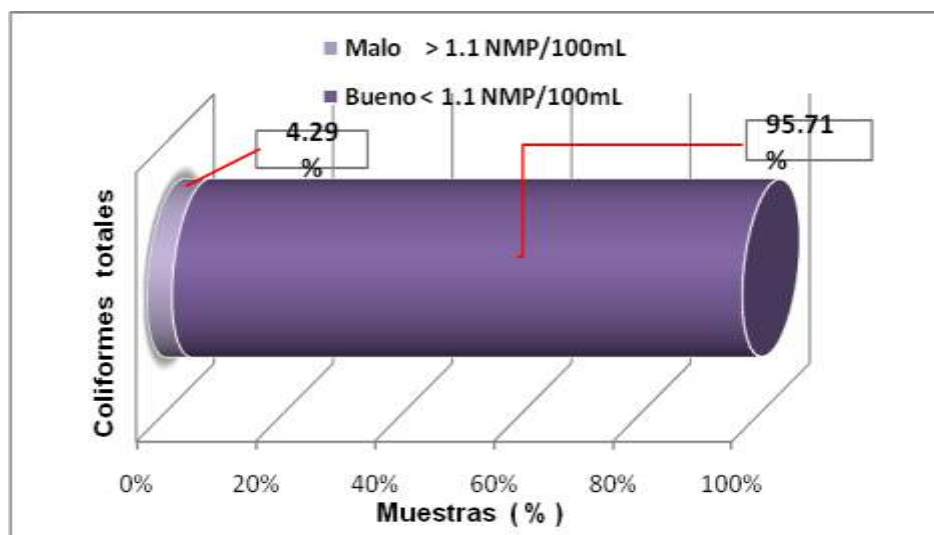


Figura 4. Calidad microbiológica del agua purificada con base a la NOM-201-SSA1-2002

Tradicionalmente los coliformes se han considerado como indicadores de contaminación en el control de calidad del agua destinada al consumo, porque son más resistentes que las bacterias patógenas intestinales y porque su origen es principalmente fecal, su ausencia indica que el agua es bacteriológicamente segura.

Para clasificar la calidad del agua bebible en base a la densidad de CF detectados, Figura 5, se ocupó el criterio propuesto por la Organización Panamericana para la Salud/Organización Mundial de la Salud (OPS/OMS), que catalogan la calidad del agua como: a) Bueno: si no se detectan CF; b) Regular: si el contenido varía entre 0.3 – 1.0 CF; c) Malo: > 1 hasta 10 CF; d) Muy malo: > 10 CF. Este evento se confirmó en el 4.29% (3/70) de las muestras analizadas (Apéndice informativo NOM-145-SSA1-1994), mientras que en el 79% (55/70) no fueron detectados los CF.

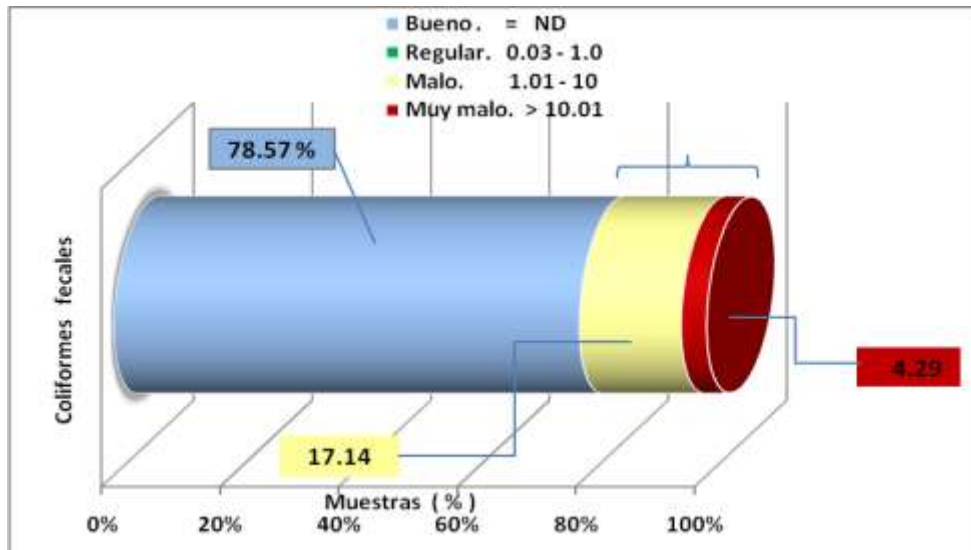


Figura 5. Calidad microbiológica de agua en base a la densidad de CF detectados, clasificación propuesta MINSA-OPS/OMS.

Respecto a los recuento de BMA, el 17.14% (12/70) estuvieron comprendidos en el rango de > 100 a 299 UFC/mL; 5.7% (4/70) entre 300 a 499 UFC/mL; 8.57% (6/70) entre 500 a 999 UFC/mL; 5.7% (4/70) entre 1000 a 1499 UFC/mL; el 17.14% (12/70) mayores de 1500 UFC/mL. Es decir, de manera global el 54.28% (38/70) de las muestras analizadas sobrepasaron el límite de referencia aceptable de bacterias mesofílicas aerobias (BMA) de < 100 UFC/mL, según lo establece el apéndice informativo "B" de la NOM-093-SSA1-1994. Mientras que el 45.71% (32/70) de las muestras de agua purificada cumplieron con el límite propuesto, para este indicador microbiano, como se puede apreciar en la Figura 6.

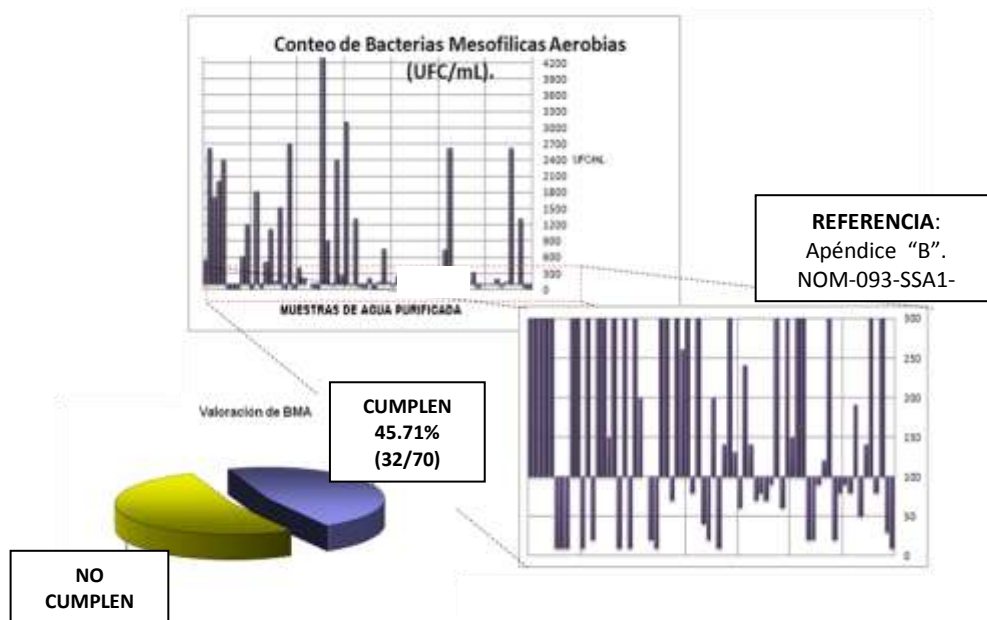


Figura 6. Cuantificación de bacterias mesofílicas aerobias (BMA) en muestras de agua purificada

Finalmente se puede apreciar en la Figura 7, que cuando las muestras fueron valoradas por los tres indicadores microbianos propuestos en esta investigación (CT, CF, BMA), hay una reducción significativa en el porcentaje de aceptación microbiológica del 95.71% (67/70) de las muestras al 44.29% (31/70) y el restante 51.72% (39/70) no cumplió con las especificaciones sanitarias propuestas en el estudio.

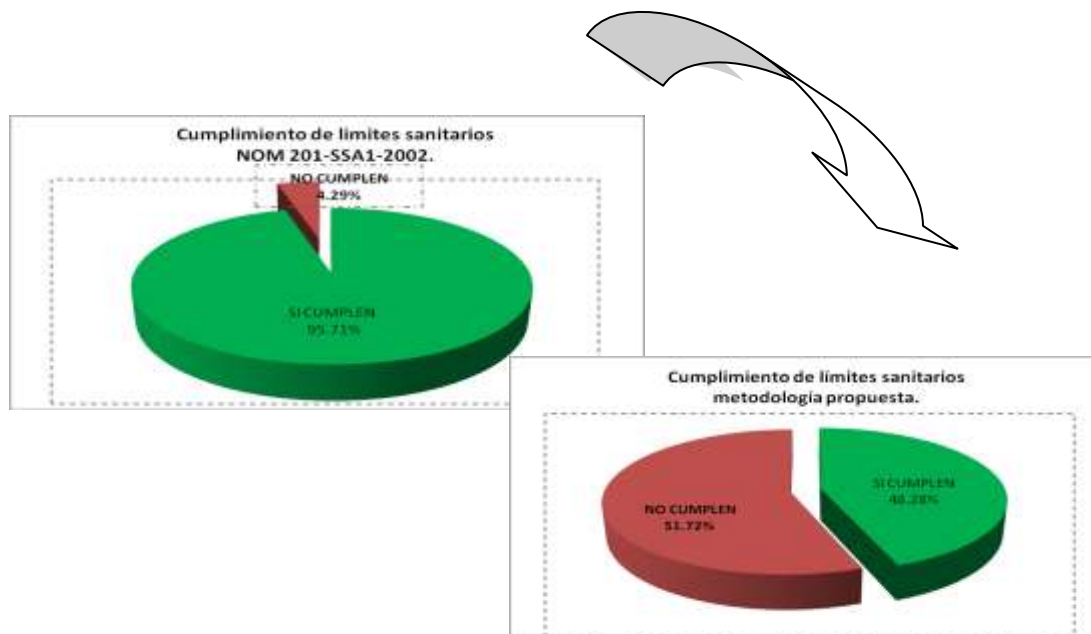


Figura 7. Cumplimiento de Indicadores Sanitarios con la NOM-201-SSA1-2002 y los indicadores propuestos en nuestra investigación.

Los resultados anteriores sugieren que las "llenadoras" presentan serias deficiencias en las prácticas sanitarias durante el proceso de potabilización. Las deficiencias pudieran ser en el proceso de purificación y/o manejo post-proceso (lavado, llenado y sellado del garrafón).

CONCLUSIONES

- Los resultados del estudio indican que el agua purificada de venta a granel que se distribuye en la ciudad de Puebla si cumple con las especificaciones sanitarias cuando fueron valoradas únicamente por el recuento de coliformes totales 67/70 (95.71%), según lo establece la NOM-201-SSA1-2002, con un límite permisible < 1.1 NMP CT/100 mL.
- La presencia esporádica e inaceptable de coliformes fecales 15/70 (21.43%) en el agua purificada, muestra con toda claridad que se requiere de protocolos más estrictos de control por parte de las empresas para evitar toda contaminación posible y asegurar la inocuidad del agua purificada.
- En general, las muestras de agua purificada revelan poblaciones microbianas significativamente grandes en contraste a la serie de métodos de desinfección y purificación que ha sido sometida el agua para su venta y consumo; 54.28%

(38/70) de las muestras en estudio sobrepasan el criterio establecido como un valor sugestivo de BMA (Aceptable < 100 UFC/mL), según el apéndice informativo B de la NOM-093-SSA1-1994 y solo el restante 45.71% (32/70) lo cumplen. Este valor no es considerado de carácter obligatorio por la Norma Oficial Mexicana.

- d) El porcentaje de aceptación microbiológica se reduce en forma significativa ya que solamente el 44.29% de las muestras cumplen los criterios establecidos en nuestra investigación (CT, CF, BMA).
- e) La presencia inaceptable de bacterias (CT, CF, BMA) por arriba de los límites establecidos en la Norma Oficial, obliga a revisar el proceso de purificación y las prácticas de tratamiento y manipulación que actualmente se siguen dentro de cada microempresas. Prácticas que evitarán riesgos potenciales a la Salud Pública, aspecto que afecta directamente la economía del consumidor y del país.

BIBLIOGRAFÍA

- Calzada M. J. A. 2007. Estudio microbiológico del agua purificada que se expende en los establecimientos (llenadoras) de la ciudad de Puebla. Tesis de Licenciatura Químico farmacobiólogo. Fac. CQ-BUAP. Puebla, Pue. México. 50 p.
- Cortes M. M. S. 2007. Determinación de la calidad microbiológica de los pozos en San Gregorio Zacapechpan, Pue. Tesis de Licenciatura Químico farmacobiólogo. Fac. CQ-BUAP. Puebla, Pue. México. 44 p.
- D.O.F. 1994. NOM-092-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método para la cuenta de bacterias aerobias en placa.
- D.O.F. 1994. NOM-093-SSA1-1994. Apéndice informativo B.
- D.O.F. 1994. NOM-110-SSA1-1994. Preparación y dilución de muestras de alimentos para su análisis microbiológico.
- D.O.F. 1994. NOM-109-SSA1-1994. Procedimientos para la toma, manejo y transporte de muestras de alimentos para su análisis microbiológico.
- D.O.F. 1994. NOM-112-SSA1-1994. Bienes y servicios. Determinación de bacterias coliformes. Técnica del número más probable.
- D.O.F. 1994. NOM-145-SSA1-1994. Apéndice informativo B. De la estimación de la densidad microbiana por la técnica del número más probable.
- D.O.F. 1994. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- D.O.F. 2002. NOM-201-SSA1-2002. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano envasados a granel. Especificaciones sanitarias. Determinación de bacterias coliformes.
- D.O.F. 2002. NOM-230-SSA1-2002. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.

- Earth Policy Institute. 2007. Disponible en: [http:// www.earth-policy.org/Updates/2007/Update68_data2.htm#table6](http://www.earth-policy.org/Updates/2007/Update68_data2.htm#table6)
- Espigares G. M. 2006. Virus en aguas de consumo. Hig. San. Amb. 6: 173 – 189
- FAO/WHO. Food Standard. 2001. Normas oficiales del CODEX alimentarius. No. 227. Normas generales para las aguas potables embotelladas/envasadas (distintas de las aguas minerales).
- Fernández E. E. 1981. Microbiología sanitaria agua y alimentos. Vol. I. 1ª Edición. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México. pp. 209 – 305.
- Fernández M. M. C., Álvarez A. A., Espigares G. M. 2001. Transmisión fecohídrica y virus de la hepatitis A. Hig. San. Amb. 1: 8 - 18
- García Q. M. 2002. El agua no es como la pintan. Gaceta Universitaria UDG. P.17. Disponible en: www.comsoc.udg.mx/gaceta/paginas/245/245-17.pdf
- Giraldo B. F. 2004. Guía de promoción y desarrollo comunitario para asegurar la calidad del agua en los países en desarrollo. OPS / CEPIS / PUB.04.104 pp. 1-5
- International Bottled Water Association (IBWA). 2007. The 2007 Statistics. Disponible en: http://www.bottledwater.org/public/statistics_main.htm
- OMS. 2004. Las Guías: un marco para la salubridad del agua de bebida. En: Guía para la calidad del agua potable. Vol. I. 3ª Edición. Ginebra. pp. 1-35
- Procuraduría Federal del Consumidor. 2007. Quien es quien en los precios. Disponible en: http://www.profeco.gob.mx/encuesta/brujula/bruj_2007/bol40_agua.asp

EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE LA PRESA MANUEL ÁVILA CAMACHO, PUEBLA

Noemí Bonilla y Fernández¹
Carlos Cabrera Maldonado²
Yolanda Ángeles Cruz²
Juana Deisy Santamaría Juárez²
René Rosiles Martínez³

¹ Departamento de Agroecología y Ambiente.
Instituto de Ciencias-BUAP
Puebla, Puebla, México
bfnohemi@hotmail.com

² Facultad de Ingeniería Química, BUAP.
Puebla, Puebla, México

³ Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia
Universidad Autónoma Nacional de México - UNAM
México, D F

RESUMEN

Los sedimentos superficiales de la presa Manuel Ávila Camacho, conocida comúnmente como laguna “Valsequillo”, fueron estudiados para determinar la contaminación por metales pesados, utilizando una extracción química secuencial de tres fases. Los porcentajes de distribución de los metales pesados en la fracción con mayor movilidad presentaron el siguiente orden de importancia en su porcentaje de distribución: Mn>Fe>Zn>Pb>Cd. En la segunda y tercera fracción los porcentajes de distribución fueron los siguientes: Fe>Mn>Zn>Pb>Cd. El análisis de especiación química mostró que la mayoría de los elementos metálicos se encuentran en la fase ácido soluble. Aunque no existen normas oficiales mexicanas sobre los valores de toxicidad en sedimentos, al ser comparadas las concentraciones obtenidas de los metales pesados estudiados, con los rangos permitidos en Canadá, aquéllas no rebasaron los límites establecidos, por lo que puede considerarse que la repercusión en la cadena trófica es moderada. No obstante lo anterior, se hace necesario el seguimiento detallado de las concentraciones de metales pesados en aguas de la presa Manuel Ávila Camacho, para obtener un estudio más completo y valorar de esta forma la carga contaminante de acuerdo a Normas Oficiales Mexicanas existentes.

Palabras clave: disponible, reducible, oxidable, extracción secuencial.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la presencia de los metales pesados en diferentes residuos, tanto líquidos como sólidos, constituye una gran preocupación, debido principalmente al riesgo que representan para la flora, la fauna e incluso para el ser humano a través de la cadena trófica.

Un medio disponible para evaluar e identificar las fuentes de contaminación por metales pesados es a través de los sedimentos, ya que son parte de cualquier ambiente acuático y no sólo proporcionan una perspectiva a cerca del grado de contaminación por medio de entradas naturales, sino que dan información acerca de la influencia que ejerce la contaminación inducida por las actividades del ser humano. Desafortunadamente, los metales pesados no son retenidos en los sedimentos de forma permanentemente debido al efecto de las variaciones de algunas condiciones ambientales, como el pH y la temperatura, las cuales condicionan las reacciones químicas observadas. Lo anterior puede ocasionar que los contaminantes metálicos se movilicen hacia el cuerpo de agua, convirtiéndose en fuentes potenciales de contaminación metálica (Filgueiras *et al.*, 2002).

Para determinar con precisión el grado de contaminación de los sedimentos por metales pesados y su capacidad de movilización, se requiere de una buena identificación de las fases geoquímicas, así como su disponibilidad. Asimismo, para determinar la especiación química en los sedimentos contaminados, se utilizan con frecuencia procedimientos de extracción, que pueden estar compuestos por una o varias fracciones. Las extracciones secuenciales son las más usadas, en especial el

esquema de extracción secuencial propuesto por Tessier *et al.*, (1979) es el más utilizado. Sin embargo, y de acuerdo a las metas de cada estudio, se pueden efectuar procedimientos modificados. Lamentablemente, esto ha originado dificultades para la comparación de los resultados entre diferentes autores (Rauret *et al.*, 1999). Por lo anterior, la Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas, ahora conocida como SM&T, estableció un esquema de extracción secuencial de cuatro fracciones, con el objeto de mejorar la calidad de los datos, logrando con esto hacer comparables los resultados, siendo este esquema el más utilizado en la actualidad. Esto ha permitido homogeneizar y mejorar dichos esquemas de extracción.

Un factor importante en la acumulación de los metales pesados es el tamaño de partícula de los sedimentos. Diversos autores establecen que para una óptima realización de cualquier esquema de extracción, el tamaño de partícula debe ser menor a 63 μm . Este tamaño suele ser el más empleado en la mayoría de los estudios (Pérez, 2004).

La presa Manuel Ávila Camacho, distribuye el agua contenida en su embalse para el riego agrícola. El agua almacenada principalmente a través de los ríos Atoyac y Alseseca se encuentra contaminada debido a la presencia de desechos orgánicos e inorgánicos originados por las actividades urbanas e industriales de los estados de Puebla y Tlaxcala. El presente estudio sobre la movilidad y biodisponibilidad de metales pesados, en los sedimentos superficiales de la laguna "Valsequillo", aporta datos relevantes para evaluar adecuadamente el riesgo que estos elementos metálicos representan para este importante sistema acuático.

La presa Manuel Ávila Camacho se localiza en el municipio de Puebla, al sureste de la ciudad del mismo nombre, transitando por la carretera estatal número 520 a 180 km. La capacidad máxima de almacenamiento original, en el año de 1946, fue de 404.5 millones de m^3 . Según un estudio batimétrico realizado en 1970 (que es el dato oficial actual) tal capacidad fue de 303.7 millones de m^3 , para llegar a una media de 228 millones de m^3 , determinado en septiembre de 1998.

En este estudio se determinó la distribución de los metales pesados Mn, Fe, Zn, Pb y Cd a través de tres fracciones de especiación. El método de extracción química sucesiva comprendió tres fracciones de extracción: metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (F-1), metal asociado a los óxidos de hierro y manganeso (F-2) y metal ligado a la materia orgánica (F-3). Los resultados pueden ser de utilidad para obtener una perspectiva de la movilidad de cada uno de los metales mencionados, así como la biodisponibilidad que poseen hacia la flora y fauna.

ANTECEDENTES

Prieto *et al.*, (2006), reportaron la lixiviación selectiva de arsénico y otros elementos de material sedimentario arrastrado por aguas subterráneas en Zimapan, Hidalgo, México. Llevaron a cabo la caracterización física y química de los elementos del

distribuidor general de agua potable de la ciudad de Zimapan con el fin de comprobar su relación con el origen del suministro. Los análisis realizados a lo largo de 10 meses revelaron contenidos elevados de SiO₂, Fe, Al, As, Ca y Mn. Ante la ausencia de normativa específica para determinar el índice de peligrosidad de estas muestras, llevaron a cabo estudios de extracciones secuenciales mediante los esquemas de Tessier *et al.*, (1979) y el BCR, que demuestran que los componentes más tóxicos se lixivian en las primeras etapas del sistema. La comparación con los resultados de las muestras de agua indicaron la existencia de procesos de lixiviación, lo que es especialmente grave en el caso de As, ya que llega alcanzar niveles de 11%.

López *et al.*, (2006), con la finalidad de determinar el fraccionamiento geoquímico de los metales Fe, Cd, Cr y Pb, colectaron sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, estado de Anzoátegui, Venezuela, seleccionando 23 estaciones (7 cerca de la conexión con el mar; 9 en la parte media y 9 en el sector interno). Utilizaron la técnica de extracción química selectiva, en cuatro fracciones operacionalmente definidas. F1: iones intercambiables; F2: metales asociados a carbonatos; F3: asociados a óxidos de Fe y Mn y materia orgánica y F4: asociados a minerales residuales, usándose para la cuantificación espectroscopia de absorción atómica. Obtuvieron como resultado que al menos 50% del Fe, Cr y Pb se encuentra asociado a la fracción residual (promedio en la fracción residual de 63; 82 y 58% respectivamente). Mientras que, el Cd estuvo relacionado principalmente a los iones intercambiables (en un 28%) y carbonatos (24%). Los metales contenidos en las fracciones con mayor potencial de biodisponibilidad (iones intercambiables + carbonatos) tendieron a acumularse hacia el sector interno de la laguna. Los autores sugieren que el Fe, Cr y Pb presente en estos sedimentos tienen origen principalmente litogénico, y el Cd antropogénico.

Tokalioglu *et al.*, 2005. Realizaron una comparación de los resultados obtenidos de las extracciones simple y secuencial BCR de metales. Su objetivo principal fue investigar si existía alguna diferencia entre el contenido de metales en muestras para diferentes tiempos de agitación utilizando el procedimiento BCR y conocer el efecto de HF en la disolución de la fase residual. Además, examinaron el patrón de extracción de metales aplicando el procedimiento original BCR empezando en el paso 2 y 3 respectivamente. Adicionalmente, determinaron la biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de metales utilizando el procedimiento de extracción secuencial BCR original y modificado. Finalmente, evaluaron el impacto del reactivo de extracción con EDTA 1M y el reactivo BCR en la distribución de la fase sólida de los elementos.

Davidson *et al.*, 2004. Compararon los cuatro pasos del procedimiento BCR con un procedimiento alternativo modificando en el paso 2 (fracción reducible), 0.2 mol l⁻¹ de oxalato de amonio (pH 3) en lugar de 0,5 mol L⁻¹ de clorhidrato de hidroxilamina (pH 1,5). Estudiaron varios sustratos: BCR CRM601, los lodos de una depuradora de aguas residuales y dos suelos industriales. Una de sus observaciones indicó que se recuperaron grandes cantidades de hierro en el paso 2 cuando se utilizó el oxalato de amonio y observaron la misma tendencia para el cobre. Sin embargo el manganeso y cinc no fueron muy afectados por la modificación del

procedimiento, a excepción del cinc ya que en los dos suelos industriales la extracción con oxalato resultó más eficaz que el uso de cloruro de hidroxilamina.

Gracia-Rico *et al.*, 2004. Determinaron la distribución de Cd, Cu y Pb en cinco fracciones geoquímicas de sedimentos costeros superficiales procedentes de las zonas ostrícolas de Puerto Peñasco, Caborca, Hermosillo y Guaymas, Sonora, México. Utilizaron el método de extracción secuencial y el de espectrofotometría de absorción atómica de llama. Encontraron que las concentraciones de Cd y Pb incrementaban de norte a sur, las de Cu fueron semejantes en Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo y en Guaymas la relación de Cu fue de 2:1 con respecto al resto de las zonas. En la fracción del metal intercambiable se presentaron los valores menores de Cd, Cu y Pb ($>LD$, 0.08, 0.13 g/g, respectivamente) y en la fracción residual de la zona ostrícola de Guaymas se detectaron los mayores niveles de cadmio 5.62, cobre 14.85 y plomo 46.55 g/g. La fracción de óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso resultó la de la mayor significancia ($p < 0.05$) debido a que en esta se detectaron los mayores niveles de metales no residuales, lo que indica que los sedimentos evaluados pudieron estar unidos a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso por su carácter de excelentes secuestradores de metales.

Spencer *et al.*, 2002. Determinaron la concentración de metales totales en fases de sedimentos y sedimentos históricamente contaminados de tres estuarios (Thames, Medway y Blackwater) en el sureste de Inglaterra. Compararon los datos obtenidos en un sedimento de alta calidad (SQVs) para determinar el potencial ecotoxicológico para los organismos del estuario correspondiente. Concluyeron que la concentración de los metales totales de los sedimentos no indicó daño en la biota. Sin embargo, para los sedimentos históricamente contaminados presentó daño y riesgo para la biota en mayor proporción para Thames seguida por Medway y Blackwater.

Ianni *et al.*, 2001, evaluaron y compararon dos procedimientos de extracción secuencial (la convencional propuesta por estándares y el procedimiento derivado de medidas y pruebas SM&T-programa de la Unión Europea (derivado de los procedimientos de Tessier y Förstner con diversas modificaciones). Además utilizaron un material de referencia certificada (CRM 601), por el contenido de metales pesados en las tres soluciones resultantes de la SM&T. Después de varias extracciones determinaron la composición de los reactivos y residuos con un equipo de microscopía electrónica de barrido de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Obtuvieron resultados fiables, tanto en términos de precisión como exactitud, en los dos primeros pasos de la SM&T. En cuanto al tercer paso, no pudieron llevar a cabo una comparación directa de los resultados obtenidos con los certificados debido a que se modificó la metodología.

Davidson *et al.*, 2001, estudiaron el efecto de la agitación ultrasónica en suelos y sedimentos para determinar cobre, hierro, manganeso y cinc, utilizando un procedimiento convencional y los tres pasos de extracción secuencial BCR. Obtuvieron datos similares en ambos métodos al determinar cobre, magnesio y cinc, pero no para la matriz del elemento hierro, puesto que con él se utilizaron

condiciones de sonicación, en el paso uno, dos y tres de la extracción secuencial (eliminado la digestión con peróxido de hidrógeno en el paso tres). Posteriormente el procedimiento desarrollado se utilizó en suelos empleando el sedimento certificado BCR CRM 601.

Samuel *et al.*, 1999, determinaron la biodisponibilidad de contaminantes en suelos, sedimentos y medios acuáticos. Mencionan que las concentraciones de metales pesados en suelos, sedimentos y medios acuáticos son controlados por la disolución y precipitación discretas de fases y minerales.

Los metales pesados pueden estar distribuidos entre muchos de los componentes de los sedimentos y pueden estar asociados a ellos en formas diferentes. La naturaleza de esta asociación es descrita como especiación (Krishnamurti *et al.*, 1995).

La problemática que presenta la contaminación de los sedimentos por metales pesados, es que dichos metales no se quedan retenidos en ellos ocasionando que, al ser influenciados por ciertos factores ambientales, los componentes metálicos se pueden liberar hacia el cuerpo de agua.

Entre los factores que influyen considerablemente en la liberación de los metales pesados se encuentran el cambio del pH, el potencial redox, la temperatura, la salinidad, la descomposición de materia orgánica, el contenido de oxígeno, etc. Todos estos factores, sean de origen natural o antropogénico, alteran las concentraciones de los metales contenidos en los sedimentos, ocasionando que estos elementos tóxicos entren a los ecosistemas acuáticos.

Dentro de los factores que se deben tomar siempre en consideración se encuentran el pH, principalmente en estudios donde se realizan trabajos de especiación, ya que afecta considerablemente la movilidad de los metales, así como también, influye en la adsorción o desorción (liberación de cationes) de los metales (Rauret *et al.*, 1998).

La temperatura es otro factor que se debe tomar en cuenta ya que su influye en la solubilidad de algunos metales afectando de esta manera su distribución (G. Rauret *et al.*, 1998; A. V. Filgueiras *et al.*, 2002).

La materia orgánica afecta también la distribución de los metales pesados. En efecto, los exudados orgánicos de ciertos organismos, los quelantes naturales como lo son el citrato y aspartato, los aminoácidos con grupos sulfhídrido presentes en el medio, los quelantes orgánicos de síntesis (EDT, NTA) y los ácidos húmicos y fúlvicos son algunas de las sustancias orgánicas capaces de retener los metales de forma temporal (Murphy y Spiegel, 1983; Broberg y Lindaren, 1987; Brogerg y McMasters, 1988; Campbell y Tessier, 1989; Lee *et al.*, 1997; Gonsior *et al.*, 1997).

ESPECIACIÓN QUÍMICA

Se puede definir a la especiación química, como la manera de identificar y determinar la forma en que están unidos algunos metales pesados a los sedimentos; la forma de unión que presentan los sedimentos, permitirá conocer el grado de movilidad y disponibilidad de los metales pesados.

Los sedimentos presentan diferentes fracciones a las cuales los metales pesados pueden estar unidos. Dichas fracciones están compuestas principalmente por la de ácido soluble, la reducible y la oxidable. A continuación se da una breve descripción de cada una de ellas.

Fracción ácido soluble

En esta fracción se determinan los metales que son coprecipitados o precipitados con carbonatos (Clevenger, 1990) y metales, debido a sus interacciones electrostáticas relativamente débiles, por lo que pueden liberarse de los sedimentos por cambios iónicos.

Esta fracción es susceptible a cambios en su composición iónica, cambios en el pH y a la influencia de reacciones de adsorción y desorción (Ure *et al.*, 2001). Usualmente la fracción ácido soluble es considerada como aquella que posee un potencial biodisponible alto.

Fracción reducible

Los elementos unidos a hidróxidos de Fe y Mn en esta fracción se liberan debido a la inestabilidad termodinámica que muestran bajo condiciones anóxicas (Pérez y Valiente, 2004). Estos óxidos se encuentran en grandes porciones ya sea en sedimentos o en suelos (Emmerson *et al.*, 2000).

En principio, esta fracción puede dividirse en otras tres fracciones; óxidos de Mn, óxidos de Fe amorfos y óxidos de Fe cristalinos (Krishnamurti *et al.*, 1995; W. P. Millar *et al.*, 1986), sin embargo, y para facilitar la extracción de metales pesados de esta fracción, se propuso utilizar sólo la fracción reducible que comprende las otras tres.

Fracción oxidable

Los elementos metálicos que pueden presentar una unión a varias formas de materia orgánica, están contenidos en esta fracción; la degradación de materia orgánica bajo condiciones oxidantes, es la responsable de la liberación de metales pesados (Pérez G. y Valiente M. 2004). Esta fracción no se considera como la de mayor movilidad o disponibilidad, esto ocurre por su asociación con sustancias húmicas con alta estabilidad molecular, ocasionando que los metales sean liberados de manera lenta (Miragaya J. G. y Sosa, A. M. 1994).

Los metales pesados contenidos en estas fracciones se pueden estudiar, gracias a el uso de esquemas de extracciones secuenciales que permitan simular el rol de cada fracción en el ambiente (Filgueiras *et al.*, 2002).

Las extracciones secuenciales son técnicas analíticas que permiten la liberación de metales pesados, debido al uso de agentes extractores, que solubilizan las fracciones y facilitan la liberación de los metales contenidos en ellas. La mayoría de los esquemas empleados para la extracción de metales, se basan en los trabajos realizados por Tessier A., Campbell P. y Bisson M. en 1979, los cuales emplean cinco etapas para efectuar sus extracciones.

En casi todos los esquemas de extracciones secuenciales, los extractantes se aplican en cierto orden, con el fin de incrementar su reactividad, por este motivo, conforme se vayan obteniendo las fracciones, la forma de asociación del metal contará con menor movilidad (Rauret y Talanta, 1998).

De acuerdo al objetivo de cada estudio que se realice, se puede modificar de forma conveniente el esquema de extracción establecido por Tessier, con el objetivo de alcanzar las metas establecidas, obteniéndose esquemas de extracción tanto de una etapa como extracciones con múltiples etapas, así como la posibilidad de uso de diferentes tipos de reactivos; lo cual hace que la reproducibilidad y comparación de resultados sea muy difícil.

Como consecuencia de la anterior, la SM&T de la Comisión Europea antes conocida como BCR, ha intentado armonizar y mejorar esta situación, estableciendo un esquema de extracción secuencial de cuatro etapas basado en el propuesto por Tessier, para lograr una mejor comparación de datos y reproducibilidad que no se tenían anteriormente.

Dentro de los parámetros que se estudiaron y modificaron para lograr un procedimiento eficiente se encuentran: el pH del extractante que se va a utilizar, la temperatura, duración de cada fase de extracción y el contenido de humedad de la muestra, además de modificaciones en parámetros ya establecidos como el tiempo de centrifugación y la velocidad necesaria e incluyendo la necesidad de efectuar una fase residual para lograr un control interno del procedimiento.

Una vez que se realizaron las modificaciones necesarias para la realización óptima del esquema de extracción secuencial, dicho procedimiento presentó tres etapas necesarias para identificar y determinar las formas de unión de los metales, produciendo durante la primera la liberación de metales en forma de iones intercambiables. La segunda etapa produjo la liberación de metales unidos a óxidos de hierro y manganeso y durante la tercera permitirá la liberación de metales unidos a la materia orgánica y sulfatos, además de la ejecución de una fase residual.

En suma, el esquema de extracción secuencial puede ofrecer, además de identificar las formas en que se encuentran unidos lo metales pesados, los siguientes puntos:

1. Caracterización de fuentes de contaminación.
2. Evaluación de la movilidad y biodisponibilidad del elemento metálico.
3. Identificación de los sitios con mayor porcentaje de concentración de metales pesados para valorar su acumulación (Filgueiras *et al.*, 2002).

OBJETIVO GENERAL

Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales de la presa Manuel Ávila Camacho por medio de una extracción secuencial de tres fases.

OBJETIVO ESPECÍFICOS

Cuantificar los metales pesados en cada fase de la extracción.
Determinar la disponibilidad de los metales pesados en las fracciones ácido soluble, reducible y oxidable.

METODOLOGÍA

El muestreo de sedimentos superficiales en la presa Manuel Ávila Camacho se realizó entre los meses de julio a octubre del 2005. Apoyados en la carta Topográfica E14B53 escala 1:50 000, (INEGI, 1995) y realizando recorridos en lancha a lo largo y ancho de la presa, fueron seleccionados aleatoriamente 24 sitios de muestreo dentro de la presa y uno en el canal de salida de la empresa Industrial de Alambres S. A. de C. V., que vierte sus aguas residuales en ella.

Los sitios elegidos para el muestreo de los sedimentos superficiales a diferentes profundidades fueron referenciados geográficamente utilizando un aparato GPS 12 XL y su ubicación se muestra en la Figura 1, para la toma de los sedimentos se utilizó un muestreador tipo Ekman, sostenido con una cuerda acerada de 60 m, con la que se midió la profundidad. Las muestras se colocaron en frascos de plástico de 1 kg lavados con solución de ácido nítrico al 10% y enjuagados con agua destilada, que posteriormente se trasladaron al laboratorio para su procesamiento.

De acuerdo al esquema de extracción secuencial de la SM&T se llevaron a cabo los siguientes pretratamientos: las muestras se secaron en cápsulas de porcelana en una estufa a 105 °C durante 24 horas. Una vez secas, se fraccionaron a un tamaño de partícula fina con un pistilo de madera, se tamizaron y homogenizaron con un tamiz de acero inoxidable malla 200 para obtener un tamaño de partícula de < 63 µm. En el Cuadro 1, se muestran los veinticinco sitios de muestreo con sus nombres y coordenadas geográficas.

Los criterios para la selección de los sitios de muestreo fueron la convergencia de las aguas residuales de las comunidades asentadas alrededor de la zona de estudio y la profundidad.

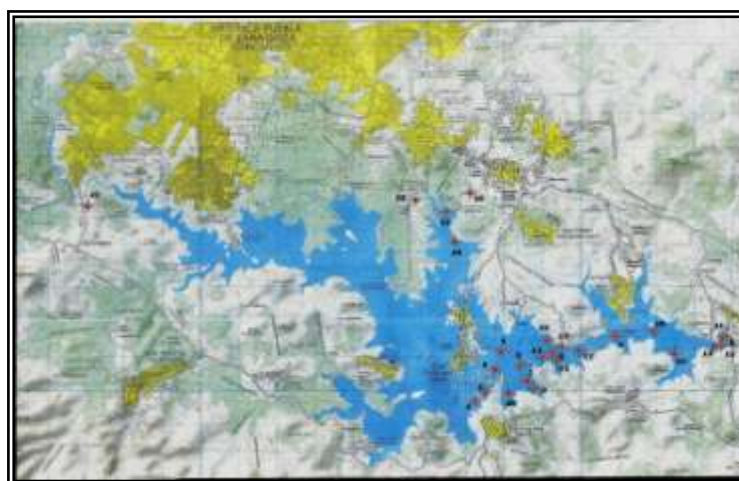


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo en la presa Manuel Ávila Camacho

Cuadro 1. Nombre, ubicación geográfica y profundidad de los sitios de muestreo de los sedimentos en la presa Manuel Ávila Camacho.

M	Comunidad	Altitud msnm	N Norte	WO Oeste	Profundidad m
1	San Baltasar Tetela (parte central de la presa)	2059	18°53'59.5"	98°10'08.7"	20.0
2	San Baltasar Tetela, (ancla)	2059	18°54'05.8"	98°10'04.9"	18.0
3	Los Ángeles Tetela	2060	18°54'08.4"	98°10'04.9"	19.5
4	Buena Vista Tetela (convergen dos barrancas)	2067	18°54'49.7"	98°10'02.6"	20.5
5	Acatitla (convergen dos barrancas)	2061	18°54'38.4"	98°09'59.5"	21.5
6	San Baltasar Tetela (al lado izquierdo de la panga)	2054	18°54'09.0"	98°10'03.0"	22
7	Acatitla	2060	18°54'13.0"	98°09'58.0"	22
8	El Carrisal	2069	18°54'53.5"	98°09'26.3"	29.5
9	Los Cantiles	2071	18°54'45.6"	98°09'12.5"	20.0
10	Balbaneda	2065	18°54'3104"	98°08'58.0"	30.0
11	La Cortina	2062	18°54'38.0"	98°06'3902"	33.0
12	La Cortina	2067	18°54'38.4"	98°06'31.5"	25.0
13	El Bordo	2061	18°54'41.2"	98°06'52.1"	33.0
14	Balbaneda	2071	18°54'37.8"	98°07'07.8"	33.0
15	San José Tejaluca	2068	18°54'49.2"	98°07'49.1"	31.0
16	Africanam	2067	18°55'11.8"	98°07'48.7"	29.0
17	San José Tejaluca	2069	18°54'49.8"	98°08'07.9"	22.0
18	El Oasis	2073	18°55'00.7"	98°08'12.3"	30.0
19	Las Brisas	2069	18°54'42.9"	98°08'30.7"	33.0
20	Los Pericos	2063	18°54'36.6"	98°09'00.1"	32.0
21	Puente Echeverría	2075	18°57'02.5"	98°16'11.3"	0.07
22	Río Alseseca (puente)	2078	18°57'01.8"	98°11'12.0"	1.50
23	Los Arcos	2067	18°56'55.2"	98°10'47.3"	1.50
24	San Antonio Arenillas	2063	18°56'44.9"	98°10'38.9"	0.02
25	Fábrica Industrial de Alambres (agua residual)	2075	18°57'35.7"	98°10'29.2"	0.02

Esquema de extracción secuencial

El procedimiento utilizado fue el esquema de extracción secuencial propuesto por la SM&T, compuesto por tres etapas, especificadas como fracciones, siendo la fracción 1, la denominada como: ácido soluble (iones intercambiables y carbonatos), la fracción 2: la reducible (hidróxidos de Fe y Mn) y la fracción 3: la oxidable (materia orgánica y sulfatos). El procedimiento de extracción secuencial se muestra en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Esquema de extracción secuencial para metales pesados en sedimentos.

Etapa	Fracción	Procedimiento Para 1 g de muestra
1	F1. Unida a iones intercambiables y carbonatos	40 ml de ácido acético 0.11 M, agitar por 16 horas, centrifugar durante 20 minutos y decantar.
2	F2. Unida a óxidos de Fe y Mn	Al residuo de la fracción anterior, adicionarle 40 ml de clorhidrato de hidroxilamina 0.5 M, agitar por 16 horas, centrifugar 20 minutos y decantar.
3	F3. Unida a la materia orgánica y sulfatos	Al residuo anterior se le adicionan 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8 M a temperatura ambiente, se digiere por una hora, después se le agregan 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8 M y se calienta a 85°C en baño María durante una hora, se le adicionan 50 ml de acetato de amonio 1.0 M, se agita por 16 horas, y se centrifuga por 20 minutos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de las concentraciones de los metales pesados contenidos en las tres fracciones obtenidas de los sedimentos analizados, se realizaron en el Departamento de Toxicología de la Facultad de Veterinaria y Zootecnia de la Universidad Nacional Autónoma de México, en un espectrofotómetro de flama Perkin Elmer AAnalyst 100.

Las concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para las tres fracciones de los metales Fe, Mn, Zn, Cd y Pb se muestran en el Cuadro 3.

El hierro en fracción 1 mostró valores de 4.54 a 261.39 con un valor medio de $53.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, la fracción 2 dio valores entre 97.73 a 1909.28 con promedio de $948.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y de la fracción 3 se obtuvieron valores de 27.27 a 1943.38 con valor medio de $1098.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, estas cantidades rebasan las concentraciones requeridas por las plantas como oligoelemento. Méndez (2002) menciona que las concentraciones de Fe deben ser aproximadamente $4.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La presencia del Fe en la fracción 1, es escasa y casi nula en diecisiete de los 25 sitios estudiados (Figura 1), los únicos sitios que dan indicios de presencia en la

fracción con mayor movilidad son los sitios 1, 6, 7, 8, 21, 22 y 25, sólo con porcentajes de distribución menores al 12%, con lo que se puede observar que este metal no se encuentra apreciablemente biodisponible, siguiendo en orden de significancia, la distribución de este metal en la segunda fracción la que se encuentra unida a los hidróxidos de Fe y Mn donde presentaron valores porcentuales que variaron del 10 al 84%; siendo los sitios 1, 7, 18, 20, 21, 22 y 23 los más sobresalientes con concentraciones de 415.95 a 1522.88 mg·kg⁻¹ y un porcentaje de distribución del 69 al 85%.

Por último, la fracción 3 presentó altos porcentajes de distribución en la mayoría de los sitios de muestreo, siendo el sitio 24 el que posee una distribución del 90%, seguido de los sitios 12 y 13 los que alcanzan rangos entre 89 y 82% respectivamente, los sitios que presentaron una oscilación en el porcentaje de distribución de 35 al 75% fueron: 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 23; por otro lado los sitios con escasa presencia en este metal fueron: el 1, 7, 22 y 25.

Cuadro 3. Concentraciones de tres fracciones secuenciales para los metales Fe, Mn, Zn, Cd y Pb en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, en las muestras de sedimentos de la presa Manuel Ávila Camacho.

M	Nombre de la comunidad	Fe $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			Mn $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			Zn $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			Cd $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			Pb $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
		F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
1	San Baltasar Tetela (parte central de la presa)	261.39	1909.28	306.84	342.54	113.46	19.26	39.55	36.75	5.19	2.02	0.67	1.34	14.66	34.20	9.77
2	Ban Baltasar Tetela, ancla	31.82	1611.53	1902.46	496.69	134.87	32.11	29.16	36.75	15.58	2.69	1.34	1.34	4.89	19.54	14.66
3	Los Ángeles Tetela	22.72	950.09	1688.81	524.52	201.24	38.53	12.38	23.17	10.38	1.34	0.67	1.34	14.66	14.66	9.77
4	Buena Vista Tetela (convergen barrancas)	25.00	577.33	1175.12	286.88	181.97	55.66	7.19	14.38	8.39	1.34	0.67	0.67	14.66	19.54	9.77
5	Acatitla (convergen barrancas)	34.09	941.0	1909.28	503.11	188.40	64.22	22.37	35.56	15.18	2.02	0.67	1.34	4.89	24.43	14.66
6	San Baltasar Tetela (al lado izq. de la panga)	143.19	1770.63	1611.53	306.15	132.73	25.69	29.56	32.36	11.58	1.34	1.34	1.34	4.89	29.31	0.00
7	Acatitla	238.66	1770.63	468.23	473.14	128.45	17.12	37.95	30.36	5.59	1.34	1.34	0.67	14.65	24.43	9.77
8	El Carrisal	188.65	1704.72	1702.44	333.98	74.93	34025	27.56	24.77	13.98	0.67	0.67	1.34	4.89	29.31	0.00
9	Los Cantiles	20.56	1777.45	1886.55	610.16	265.47	66.36	15.98	27.96	10.78	1.34	0.67	1.34	19.54	24.43	9.77
10	Balbaneda	6.82	827.35	1156.93	426.04	184.11	32.11	5.99	17.98	9.58	2.69	0.67	1.34	19.54	14.66	14.66
11	La Cortina	18.18	543.23	818.26	192.68	169.13	23.55	4.39	11.98	7.99	2.02	0.67	2.02	9.77	19.54	14.66
12	La Cortina	11.36	325.03	1888.83	280.46	224.79	66.36	3.99	14.78	13.98	1.34	1.34	2.02	19.54	14.66	0.00
13	El Bordo	4.54	388.67	1943.38	595.17	357.53	132.73	8.39	23.17	13.98	2.02	1.34	1.34	19.54	24.43	14.66
14	Balbaneda	4.54	950.09	909.18	259.05	216.23	34.25	3.19	10.78	9.18	1.34	0.67	0.67	19.54	14.66	9.77
15	San José Tejaluca	9.09	740.98	1179.66	509.53	385.36	59.94	4.39	15.18	9.96	1.34	0.67	1.34	9.77	9.77	9.77
16	Africam	11.36	704.61	456.86	149.86	57.80	10.70	3.19	7.19	5.99	2.69	1.34	2.02	19.54	4.89	0.00
17	San José Tejaluca	6.81	468.23	1570.61	336.12	147.72	42.81	5.99	19.17	10.78	2.69	1.34	0.67	14.66	9.77	9.77
18	El Oasis	9.09	415.95	227.29	220.51	81.35	6.42	3.99	7.59	4.39	2.02	0.67	0.67	24.43	0.00	0.00
19	Las Brisas	13.63	597.78	1011.46	372.52	132.73	27.83	7.59	13.98	8.39	3.36	0.67	1.34	34.20	9.77	0.00
20	Los Pericos	9.09	1106.93	1527.43	383.22	169.13	34.25	7.19	22.37	9.98	2.69	1.34	1.34	34.20	14.66	0.00
21	Puente Echevería	118.19	1043.28	565.96	124.17	32.11	14.98	36.36	24.77	9.98	2.02	1.34	1.34	29.31	9.77	0.00
22	Río Alseseca (puente)	115.92	1522.88	134.10	149.86	42.81	12.84	58.73	48.74	7.59	2.69	1.34	0.67	39.08	9.77	0.00
23	Los Arcos	15.91	804.62	384.13	190.54	66.36	12.84	55.53	101.08	12.38	3.36	1.34	1.34	39.08	9.77	0.00
24	San Antonio Arenillas	13.63	97.73	1006.92	289.02	184.11	19.26	28.36	65.12	11.98	2.69	1.34	0.67	29.31	9.77	0.00
25	Fábrica Industrial de Alambres (agua residual)	13.63	161.38	27.27	29.97	25.69	27.83	59.93	80.31	319.65	3.36	4.71	4.71	39.08	14.66	19.54

Para el manganeso se obtuvieron valores entre 29.97 a 610.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para la fracción 1, con un valor medio de 1106.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, para la fracción 2 las concentraciones encontradas fueron entre 25.69 a 385.36 con promedio de 154.54 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los valores observados para la fracción 3 oscilaron entre 6.42 y 132.75 con un promedio de 36.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. El porcentaje presentado en la (Figura 2) para el manganeso osciló del 62 al 76% en 15 de las 25 muestras, siendo por muy poco margen los sitios 7, 2 y 8 los de más alta disponibilidad hacia el cuerpo de agua, la segunda fracción muestra un porcentaje de $\pm 40\%$ en los sitios 4, 11, 12, 14, 15 y 24, los cuales al estar en la segunda fracción se encuentran unidos a hidróxidos de Fe y Mn, contribuciones menores al 10% presenta la fracción oxidable en la cual los metales pesados se pueden asociar a varias formas de material orgánico a través de reacciones de complejación y procesos de bioacumulación (Filgueiras, 2002), siendo las muestras 5, 12 y 13 las de mayor significancia en esta fracción. Las altas concentraciones de Mn pueden afectar la penetración de las raíces en el subsuelo (Méndez, 2002), afectando drásticamente su desarrollo, sobre todo en sedimentos que experimenten condiciones reductoras.

En cuanto al cinc se encontraron valores para la fracción 1 entre 3.19 y 59.93 con media de 20.76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, la fracción 2 mostró valores de 7.19 a 101.08 con promedio de 29.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y para la fracción 3 se obtuvieron valores que oscilaron de 4.39 a 319.65 con valor medio de 21.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. El metal Zn muestra una fracción dominante siendo esta la fracción 2, como se observa en la Figura 3, la distribución presentó una oscilación del 40 al 62% entre los 25 sitios muestreados, siendo los de mayor distribución los sitios 24 y 23 con valores de 55.53 y 28.36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente, los otros sitios presentan un porcentaje de distribución entre 39 a 52%, siendo los sitios 9 y 10 los que alcanzan un 52% y el sitio 21 una distribución baja del 39% con respecto a los demás sitios, observándose que en este sitio la distribución de la primera fracción fue la que dominó, lo mismo sucede en los sitios 22, 7 y 1 donde el porcentaje de distribución fue de 49 a 51%, estos resultados muestran que el Zn en los sitios 22, 7 y 1 se encuentra con mayor movilidad y biodisponibilidad con respecto a los otros sitios, una vez más la fracción 3 muestra poca presencia significativa en las tres fases del esquema, siendo los sitios 1, 7, 22, 23 y 24 los que presentan poca disponibilidad a comparación con las otras fracciones en los sitios mencionados, el único sitio que está distribuido casi a la par con la fracción 2 es el sitio 12 con $\pm 2\%$ por debajo del porcentaje de distribución de la fracción 2.

Para el cadmio la fracción 1 mostró valores de 0.67 a 3.38 con un valor medio de 2.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, La fracción 2 dio como resultado valores entre 0.67 a 4.71 con promedio de 1.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y la fracción 3 presentó valores de 0.67 a 4.71 con una media de 1.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. El patrón de distribución del Cd se muestra en la (Figura 4) en ella se observa que la fracción 1 predomina entre las demás fases, observándose que en las fracciones 2 y 3 existe una distribución similar entre las dos, sobresaliendo en la fracción 3 los sitios 8, 11, 12 y 15 con una distribución del 40 al 60% en la fracción oxidable y un 40% en el sitio 7 con concentración de 1.34 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la fracción 2, dejando a los sitios 17, 18 y 19 con una concentración que va de 2.02 a 3.36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, en la fracción 1 y un porcentaje de distribución de 58 al 61%, sin

embargo, se puede considerar que las bajas concentraciones que se presentan en cada una de las fases de extracción se deban a que la contaminación de este metal sea de origen natural.

Por lo que respecta al plomo se encontraron valores para la fracción 1 de 4.89 a 39.08 con valor promedio de $19.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. La fracción 2 mostró valores que oscilaron entre 0.00 a 29.31 con promedio de $16.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y para la fracción 3 se obtuvieron valores de 0.00 a 19.55 con media de $6.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. La presencia del plomo fue diferente a los demás metales pesados en cuanto a la distribución, como puede observarse en la Figura 5, debido a que hubo fracciones donde no se detectó (fracción 3), mostrando también que el sitio 19 presentó un 100% con una concentración de $24.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la fracción 1, siendo los sitios 16, 22 y 23 los que le siguen en mayor concentración con porcentajes que alcanzaron el 80% del total en esta fracción; altos valores se encontraron en los sitios 5, 6 y 8 con porcentajes de 84 al 89% y concentraciones en de 24.43, 29.31 y 29.31 en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente en la fracción 2, la fracción 3 muestra una presencia casi nula en los sitios 6, 8, 12, 16, 19, 20, 21, 22, 23 y 24, sobresaliendo en esta los sitios 2, 5, 11, 15 y 17 con concentraciones que oscilaron de 9.77 a $14.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, la casi inexistente presencia de la fracción 3 en los extractos para la determinación del Pb se puede deber a la baja adsorción y complejación de este metal con la materia orgánica.

Extracción secuencial de metales pesados en sedimentos

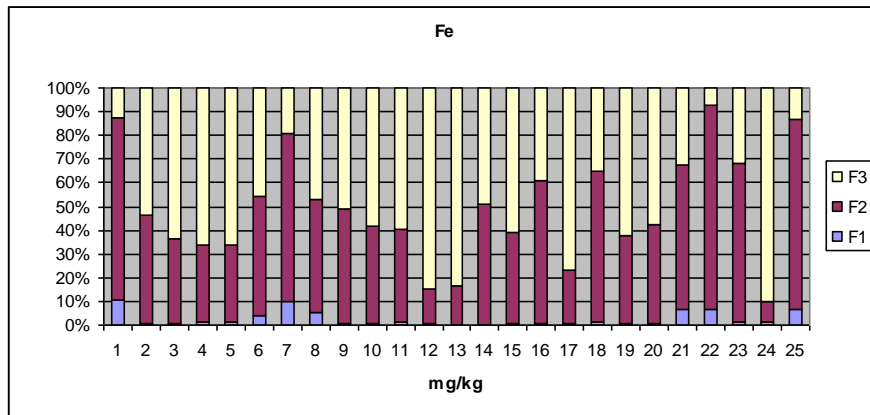


Figura 1. Distribución de hierro.

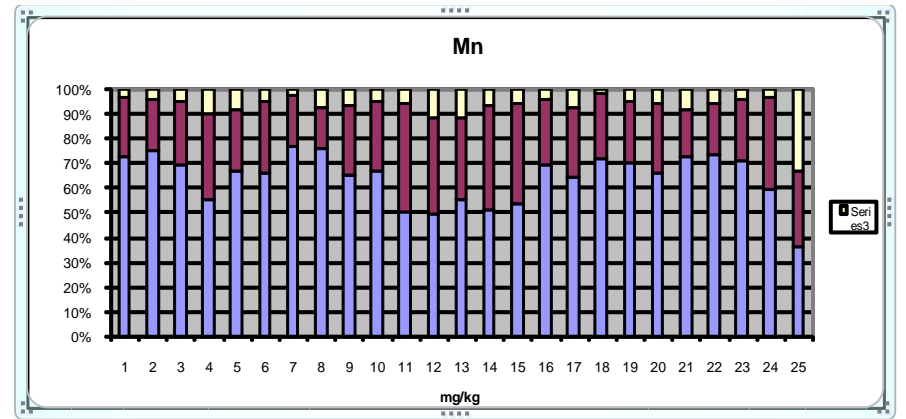


Figura 2. Distribución de manganeso.

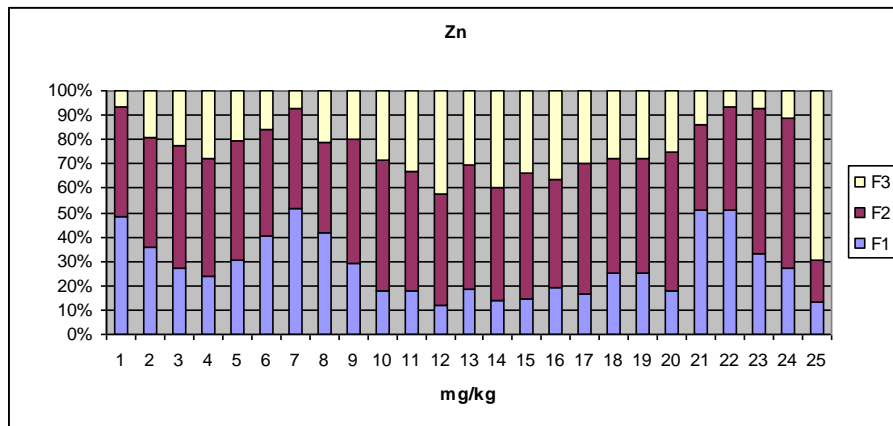


Figura 3. Distribución de cinc.

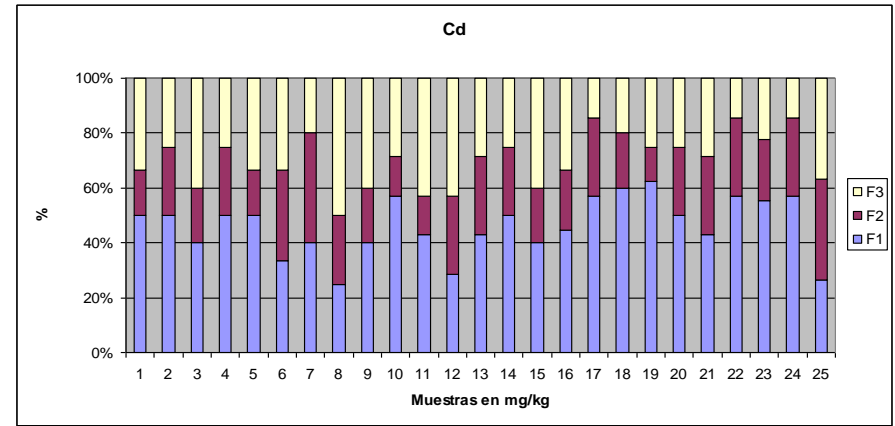


Figura 4. Distribución de cadmio.

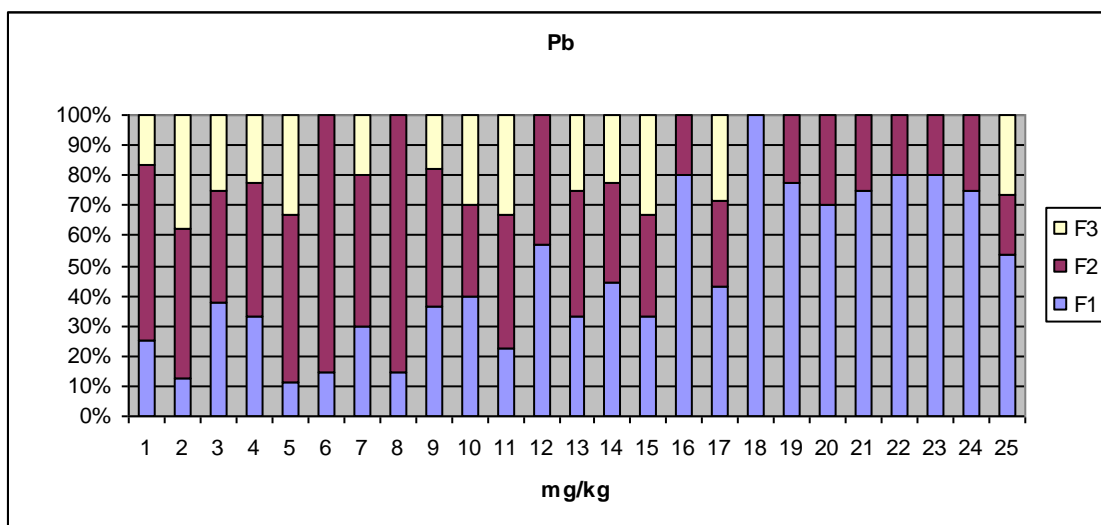


Figura 5. Distribución de plomo

CONCLUSIONES

Para el estudio de la contaminación por metales pesados, cuantificados por el método de extracción química secuencial (3 fases), de los sedimentos superficiales de la presa Manuel Ávila Camacho, se puede concluir que la primera fracción con mayor movilidad presentó el siguiente comportamiento de acuerdo a los porcentajes de distribución: $Mn > Fe > Zn > Pb > Cd$, en la segunda y tercera fracción fueron los siguientes: $Fe > Mn > Zn > Pb > Cd$. De acuerdo a los rangos permitidos en Canadá, éstas no rebasaron los límites establecidos y se puede considerar que los metales pesados encontrados no están en concentraciones que representen un alto riesgo ambiental. Sin embargo es importante realizar estudios para determinar las concentraciones de éstos metales en la columna de agua que se utiliza para el Distrito de Riego 030 "Valsequillo" para con ello determinar el daño a la cadena trófica. Asimismo sería importante determinar la concentración de otros metales pesados como el Cu, As y Hg.

De acuerdo a los resultados, en las muestras que provienen de la empresa Industrial de Alambres S. A. de C. V., se encontraron las mayores concentraciones de Zn, Cd y Pb. Se requiere una atención inmediata para la eliminación de metales pesados de las descargas de la empresa antes de sus vertidos.

Los metales pesados presentes en los sedimentos superficiales, se encuentran como iones complejos, es importante considerar que debido al cambio climático que actualmente vivimos, las condiciones de temperatura constantemente cambian y esto puede producir incrementos en la concentración de metales.

BIBLIOGRAFÍA

- Canadian Environmental Quality Guidelines, 2001. Consejo Canadiense de ministros del Medio Ambiente (CCME). Disponible en: <http://www.ccme.wa>
- Clevenger, 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. water, air, & soil pollution. 50: 241-254.
- Davidson M. C., Hursthouse A. S., Tognarelli D. M., Ure A. M. Urquhart G. J. 2004. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment?. *Analytica Chimica Acta* 508(2):193-199.
- Emmerson, R. H. C., O'Reilly-Wiesel, S. B., Macleod, C. L., Lester, J. N. 2000. A multivariate assessment of metal distribution in inter-tidal sediments of the blackwater estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 960-968.
- Filgueiras A., Lavilla I. y Bendicho C. 2002. Chemical sequential extraction of metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4:823-857.
- García R. L., Soto C. M. S., Jara M. M. E., Gómez A. A. 2004. Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20(4):159-167.
- Ianni C., Ruggieri N., Rivaro P., Frache R. 2001. Evaluation and comparison of two selective extraction procedures for heavy metal speciation in sediments. *Anal Sci.* 17(11):1273.
- Krishnamurti, S. R. G. y Naidu, R. 1995. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environ. Sci. Technol.* 36:2645-2651.
- Méndez G. T., Rodríguez D. L., Palacios M. S. 2000. Impacto del riego con las aguas contaminadas, evaluando a través de la presencia de metales pesados en suelos. *Terra.* 18(4):277-288.
- Miragaya, J. G. y Sosa A. M. 1994. *Water, air and Soil Pollut.* 77:141-150.
- López Fabi., William S., Ivis F., Márquez A. Martínez G. 2006. Fraccionamiento de los metales pesados Fe, Cd, Cr y Pb en los sedimentos superficiales de la laguna de Píritu estado Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente* 45(1):51-60.
- Pérez G. y Valiente M. 2004. Determination of pollution trends in an abandoned mining site by application of a multivariate statistical analysis to heavy metals fractionation using SM & T-SES. *J. Environ. Monit.* 7: 29-36.
- Prieto G., F. Pérez M. F., Barrado E. E. 2006. Lixiviación selectiva de arsénico y otros elementos de material sedimentario arrastrado por aguas subterráneas en Zimapán Hidalgo, México. *Interciencia.* 31:50-56.
- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sauquillo A, Rubiio R., Davidson C., Ure A and Ph. Quevauviller. 1999. Improvement of the BCR three sequential extraction procedure prior to the new certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1: 57-61.
- Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in. *Contaminated Soil and Sediment.* *Talanta*, 46: 449-455.
- Spencer K. L., MacLeod C. L. 2002. EGS distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards. *Hydrology and Earth System Sciences.* 6(6):989-998

- Samuel J. T. Valerie L. 1999. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96:3365-3371.
- Tessier, A. P. G. C., Campbell, M., Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 66:3562-3598.
- Tokalioglu S. Kartal S. 2005. Comparison of metal fractionation results obtained from single and BCR sequential extractions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75:180-188.
- Ure A. M. Quevauviller Ph. Muntau H. Griepink B. 2001. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the Improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the European Communities. *Intern J. Environ Anal. Chem.* 51:135-151.

**EVALUACION DE LA GERMINACIÓN Y PRODUCCIÓN DE BIOMASA DE
JITOMATE (*Lycopersicum esculentum* Mill) EN SUELOS REMEDIADOS BAJO
INVERNADERO**

**Mario Alberto Tornero Campante¹
Engelberto Sandoval Castro¹**

¹ Campus Puebla-Colegio de Posgraduados
Puebla, Puebla, México
mtornero@colpos.mx

En: **QUÍMICA Y SUSTENTABILIDAD AMBIENTAL.** Tornero C. M. A., Bonilla y F. N.,
Cabrera M. C. Velasco H. Ma. de los A. (Coordinadores). 2009. Publicación especial de la
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México. pp. 37-51.
ISBN: 978-607-487-103-6

RESUMEN

En la mayoría de los países productores de petróleo, los derrames de compuestos derivados de este, por diferentes circunstancias son muy frecuentes, requiriendo trabajos de remediación para los ecosistemas afectados, suelos, aguas, pantanos etc. El presente trabajo, recoge la experiencia de evaluar la respuesta y comportamiento del cultivo del jitomate bajo condiciones de invernadero, produciéndose en suelos que fueron remediados por algunas de las Compañías que ofrecen el servicio en México. El derrame se dio a partir del accidente ocurrido con petróleo crudo en el Km. 407 + 640 del Oleoducto Nuevo Teapa-Venta de Carpio-Tula, el día 17 de enero del 2002, en una superficie agrícola de 70 ha de riego, ubicada en los municipios de Acatzingo y Huixcolotla en el estado de Puebla. Cada una de las cuatro empresas utilizó su propio método de remediación. Terminado el proceso, se muestrearon los suelos agrícolas después de que estos habían sido remediados por las Compañías contratadas por Petróleos Mexicanos para tal fin y alcanzado las 1000 ppm de Hidrocarburos Totales de Petróleo, como lo establece la norma. Los resultados mostraron que la semilla no tuvo problemas para germinar, en cambio el desarrollo de las plantas de jitomate tuvo serios problemas desde su establecimiento hasta producción de materia seca y fruto, aún cuando los suelos habían alcanzado los límites máximos permisibles establecidos en la norma, como se esperaría de un suelo remediado.

Palabras claves: Derrame de petróleo, remediación, respuesta de cultivo, biomasa, fertilizantes.

INTRODUCCIÓN

En México existen actualmente ecosistemas contaminados con diferentes tipos de compuestos. Compuestos orgánicos e inorgánicos, basura de los centros urbanos, industriales; entre ellos la petroquímica como una de las más importantes por su aporte económico. Por la propia dinámica de esta industria, los derrames de productos derivados han sido frecuentes en suelos y agua en nuestro país.

El estado de Puebla como otros estados de la República Mexicana es atravesado por ductos de petróleo que vienen del Golfo, los cuales están expuestos a diversos factores que provocan derrames como el ocurrido con petróleo crudo en el Km. 407 + 640 del Oleoducto Nuevo Teapa-Venta de Carpio-Tula, el día 17 de enero del 2002, en una superficie agrícola de riego, en los municipios de Acatzingo y Huixcolotla.

La superficie afectada fue alrededor de 70 ha de suelos, distribuidas en 5 ejidos, un barrio y un predio de pequeña propiedad, con daños en diferente magnitud. Petróleos Mexicanos (PEMEX) solicitó la participación del Colegio de Postgraduados para realizar un proyecto de investigación interdisciplinario que permitiera evaluar y hacer algunas propuestas de aprovechamiento de los recursos suelo y agua, una vez que los suelos fueran remediados.

Uno de los subproyectos tuvo como objetivo: evaluar la productividad del suelo en la producción de las 10 especies económicamente más importantes en la zona afectada, una de estas fue el jitomate. Para el estudio y el seguimiento del ciclo productivo de las plantas en el suelo remediado fue necesario trabajar en condiciones de invernadero. El trabajo se instaló en la comunidad de San Agustín Calvario municipio de San Pedro Cholula, en los suelos remediados por 4 Compañías que fueron contratadas por PEMEX para tal fin.

Cada una de las Compañías delimitó su área y estableció su forma de trabajo. Dos de ellas utilizaron el esquema de celdas. Otra trabajó en lotes *in situ*. A cada uno de ellos, le denominaron tratamiento. Los resultados mostraron que las plantas de jitomate presentaron problemas para alcanzar un buen desarrollo. Aquellas plantas que lograron producir, tuvieron un crecimiento raquítrico con rendimientos muy escasos y la mayoría de las plantas, no alcanzaron a completar su ciclo de vida.

ANTECEDENTES

En un trabajo realizado por Adams *et al.*, (2008), se encontró que la toxicidad por hidrocarburos puede afectar la fertilidad en derrames recientes, antiguos y en suelos remediados y con concentraciones $<25,000$ mg de TPH kg^{-1} de suelo (base seca). En concentraciones de 2,500 mg de TPH kg^{-1} se observan afectaciones en el crecimiento de la vegetación e impactos en parámetros físicos y químicos de fertilidad, particularmente sobre la capacidad de campo, temperatura, capacidad de intercambio catiónico, repelencia al agua, y porosidad. En sitios donde se presentan en el suelo superficial hidrocarburos de fracción media, o de moderada meteorización, podría existir alguna toxicidad hacia las plantas y animales del suelo (10,000 mg de TPH kg^{-1} suelo). A concentraciones menores, la afectación es temporal (2-3 meses). Para sitios con hidrocarburos muy meteorizados en el suelo superficial (derrames muy viejos) la afectación de la fertilidad podría ser mayor. Estos efectos pueden ser mitigados con aplicación de abonos orgánicos, en una concentración de 1-4% en suelos superficiales con 3-5 % de hidrocarburos (30,000-50,000 mg TPH kg^{-1}).

La germinación y el crecimiento de siete especies (alto fescue, agropiron, puccinellia, el trébol blanco, canola, coliflor, y el girasol fueron probados en un suelo con tres niveles de contaminación de petróleo. Los tratamientos consistieron en C0 (suelo no contaminado), C1 (1:1 la w/w, no contaminado suelo contaminado), y C2 (1:3 w/w, suelo no contaminado: suelo contaminado). La presencia de hidrocarburos totales de petróleo (TPHs) en el suelo no tuvo ningún efecto sobre la germinación de semilla y en producción de materia seca al final del período de prueba. En este estudio los resultados mostraron que la germinación no predijo las diferencias de cosecha del crecimiento subsecuente y no puede ser usada como un acercamiento de encontrar cosechas convenientes para pruebas sobre el terreno (Besalatpour *et al.*, 2008).

Ferrera *et al.*, (2007), evaluaron la bioestimulación con fertilización inorgánica (solución nutritiva) u orgánica (vermicomposta de café) y de *Phaseolus coccineus*

(Pcocc) para determinar su potencial de limpiar un suelo contaminado con combustóleo ($50,000 \text{ mg kg}^{-1}$). El combustóleo redujo significativamente ($p \leq 0.05$) el crecimiento de Pcocc. El efecto negativo de este contaminante fue compensado con la fertilización, particularmente inorgánica, al estimular el crecimiento y la acumulación de materia seca de las plantas. La fertilización redujo los hidrocarburos del combustóleo en la rizósfera. *Phaseolus coccineus* tiene potencial uso en la fitorremediación de suelos contaminados con combustóleo; además, la fertilización orgánica e inorgánica contribuyeron en la reducción de los hidrocarburos del combustóleo en la rizósfera de Pcocc. El efecto negativo del combustóleo en el crecimiento de Pcocc fue compensado con la fertilización inorgánica y la fertilización orgánica, mientras que la población microbiana de la rizósfera contaminada fue parcialmente estimulada por la planta o por la fertilización.

En un estudio que se llevó a cabo para analizar y discutir la necesidad de realizar investigaciones integrales de biorremediación, fitorremediación y restauración de manglares por hidrocarburos que incluyan los diferentes subsistemas de dichos ecosistemas, en este se considera que se debe de efectuar experimentos fuera de laboratorio y microcosmos. Así mismo contempla que se debe efectuar estudios de seguimiento a largo plazo después de implementar la biorremediación y restauración de manglares impactados por hidrocarburos. Otro punto que concluye es que en México no se ha documentado ninguna experiencia de este tipo (Olguín *et al.*, 2007).

En una investigación que se realizó para examinar el potencial de cría dentro de la alfalfa como cultivo mejorado para fitorremediación se observó que las diferencias significativas fueron observadas previamente entre las plantas de este cultivo para (TPH's) mejorando la disipación. Este estudio se llevó a cabo bajo condiciones de dos invernaderos; en el primero se evaluó la herencia de este cultivo para la degradación rizosférica de contaminantes. En los experimentos recogidos después de seis meses se observó que la planta paterna con concentración mínima de TPH's era variable en la degradación de este. Los seis kg de suelo contaminado fueron colocados en cada bandeja plástica. Las plántulas y sus clones fueron trasplantados a las bandejas con quince plantas por bandeja. Como conclusión se obtuvo que la herencia, debería ser reproducible para la degradación mejorada basada en la evaluación de degradación TPH para los plantas padres. Los dos experimentos en esta investigación tenían mucha discrepancia en los resultados, indicando que condiciones ambientales, como temperatura, humedad de suelo, tipo de suelo, podrían afectar considerablemente la eficacia de fitoremediación. Es alentador que la cruce con padres L-Femeninos fueron asociados con las altas tarifas de degradación de TPH's en ambos experimentos (Schwab *et al.*, 2006).

En otro estudio de suelo contaminado con combustóleo a una concentración aproximada de $50,000 \text{ mg kg}^{-1}$ procedente de la localidad de Frijol Colorado, Veracruz. El suelo contaminado fue tamizado (2 mm) y colocado en recipientes. En cada recipiente se sembraron tres semillas de seis especies vegetales: tres especies de leguminosas y tres especies de gramíneas: En el caso de las leguminosas, todas las plantas de *Clitoria ternatea* y *C. arietinum* en suelo contaminado murieron entre

los 42 y los 56 días. Sin embargo, *Phaceolus. coccineus* mostró tolerancia a la presencia del combustóleo (50% de supervivencia al finalizar el experimento a los 90 días). Las tres especies de gramíneas presentaron mayor tolerancia a la presencia del contaminante (100% de supervivencia a los 90 días). De acuerdo con la altura de las plantas, la especie más susceptible al suelo contaminado fue *P. maximum*, mientras que las especies *Brachiaria* híbrido y *B. brizantha* presentaron mayor tolerancia al contaminante. Las dos especies de *Brachiaria* mostraron estadísticamente similar respuesta en todas las variables de crecimiento. Las leguminosas tuvieron mayor susceptibilidad al suelo contaminado mientras que las gramíneas fueron más tolerantes (Sangabriel *et al.*, 2006).

En un estudio realizado en la zona de los campos petroleros Cinco Presidentes, Rodador y la Venta en Tabasco, se observó que las familias vegetales mejor representadas en condiciones de sitios de derrames de petróleo y áreas aledañas fueron *Pomaceae* (16 especies), *Cyperaceae* (15), *Fabaceae* y *Asteracea* (10) aunque dos especies se observaron con mayor frecuencia: el bledo (*Amaranthus hybridus*) y la yerba aguada (*Pluchea purpurascens*), cubriendo casi completamente las áreas con derrames de uno a dos años. Otra planta que se observó en esta área contaminada fue el escobillo, el cual se encontró formando comunidades casi puras en suelo con derrames viejos de petróleo, mayor a 10 años (García *et al.*, 2006).

En el activo Cinco Presidentes Tabasco, México se realizó un estudio de evaluación del efecto del derrame de petróleo sobre las propiedades de cinco unidades de suelo y la producción de biomasa seca de tres pastos tropicales (alemán y egipto) en suelos contaminados por dichos derrames. Los derrames de petróleo corresponden a diferente unidad de suelo y con edades de 0.5-10 años. La zona de derrame tuvo efecto negativo en el rendimiento de materia seca del tallo y hoja de pasto humidícola en suelos Antrosol y Acrisol, para el primer ciclo. En el segundo ciclo las dos zonas menos contaminadas mostraron mayor biomasa de tallo y hoja en el Gleysol y tallo, hoja y raíz en el Histosol, con respecto a la zona centro del derrame. El análisis de regresión múltiple para las variables dependientes hoja tallo y raíz, usando como variables independientes MO, NH₄, K, Mg, CIC, NO₃, P, Ca y TPH's, indicó que las cinco últimas contribuyen significativamente a explicar la variabilidad de la biomasa. Como conclusión se obtuvo que la primera cosecha, el petróleo se relacionó negativamente con el rendimiento de materia seca del pasto en todos los suelos, en la segunda el rendimiento de materia seca fue igual o mayor, respecto a la primera excepto el pasto egipto en el suelo Gleysol y se relacionó positivamente con las concentraciones de P y Ca (Zavala *et al.*, 2005).

Banks y Schultz, (2005), en un estudio sobre un suelo contaminado con petróleo, colocaron las semillas en dicho material contaminado, y plántulas enumeradas después de un período de incubación especificado. En este estudio se utilizó la lechuga, el mijo, el rábano, el trébol rojo, y el trigo para probar la sensibilidad frente al suelo contaminado por petróleo en pruebas de germinación. Mientras la mayor parte de plantas aparecieron sensibles frente al contaminante, sólo la lechuga tenía una diferencia estadísticamente significativa en respuesta al suelo contaminado

y no contaminado. Los resultados mostraron que la germinación fue afectada por el porcentaje de suelo contaminado de petróleo y no contaminado. Como indicadores todas las plantas probadas mostraron una disminución de semillas germinadas al aumentar la contaminación en el sustrato. Como conclusión se obtuvo que la lechuga fue la única planta que demostró sensibilidad significativa al petróleo. Estos resultados solo fueron válidos para una dilución (100% suelo). Por ello estos resultados soportan el uso de lechuga para estudios de toxicidad en germinación en suelos contaminados con petróleo. Estas plantas son sensibles a la contaminación y es relativamente fácil para enumerar en estudios experimentales.

El suelo del parque de Ahmadi fue establecido para evaluar la conveniencia de suelo bioremediado para la plantación de paisaje de vegetación en Kuwait. Se comparó el crecimiento de cuatro especies de hierba (*Cynodon dactylon*, *Paspalum vaginatum*, *Pennisetum rubra*, y *Zoysia tenuifolia*) y cinco especies de cubierta de tierra (*Carissa grandiflora*, *Gazania uniflora*, *Ipomea palmata*, *Rosemarinus spp.* y *Wedelia trilobata*) en suelo bioremediado y suelo agrícola. En este experimento se usó la técnica de hendidura el diseño de bloques al azar con tres repeticiones. El crecimiento fue determinado sobre la base de la producción de biomasa sobre la tierra de la especie de planta. Las especies no mostraron diferencias significativas de crecimiento, en los dos suelos. Por lo tanto se concluyó que el suelo bioremediado satisfactoriamente puede ser utilizado para programas de desarrollo de vegetación (Al-Zalzaleh y Shabbir, 2004).

Con la finalidad de conocer la capacidad del maíz para emerger y crecer en un suelo contaminado artificialmente con petróleo crudo, se estableció un experimento en invernadero en Montecillo, Estado de México. Los factores y niveles fueron tipo de maíz (10 colecciones procedentes de Minatitlán, Veracruz, y el híbrido 'Jornalero') y concentración de petróleo en el suelo (0, 15,000, 25,000 y 35,000 mg kg⁻¹). En este experimento se evaluó el porcentaje de emergencia de las plántulas diariamente, a partir del quinto día después de la siembra. Al final del experimento 22 días después de la siembra, se evaluó altura de planta, longitud de raíz, volumen radical, peso seco total, índice de crecimiento en longitud de tallo y raíz e índice de acumulación de biomasa seca. La colección MV-08 presentó valores más altos de emergencia en todas las concentraciones de petróleo crudo en el suelo. Los resultados de este trabajo muestran que las colecciones con mejor respuesta de emergencia y crecimiento fueron MV-06 y MV-08. La concentración de petróleo de 25,000 mg kg⁻¹ de suelo permitió un mejor crecimiento y desarrollo, con base en emergencia, altura de planta, longitud de raíz, pesos secos de follaje, raíz y biomasa total (Quiñones *et al.*, 2003).

En el Instituto de Kuwait, resultados preliminares sugirieron que el suelo bioremediado es capaz de apoyar el crecimiento de planta sin efectos adversos. En este estudio el crecimiento de un número de plantas ornamentales en el suelo bioremediado fue comparado con el suelo normal agrícola para evaluar la conveniencia de suelo bioremediado para el empleo en proyectos de paisaje/vegetación en Kuwait. Los resultados indicaron que el suelo bioremediado no afectó el establecimiento de plantas de prueba, pero influyó en su crecimiento a

grados que varían los incrementos de altura en el suelo bioremediado durante los 12 primeros meses. Basado en los datos de crecimiento, las plantas ornamentales probadas en el estudio fueron agrupadas en tres categorías: el primer grupo consistió en plantas cuyo crecimiento fue promovido en el suelo bioremediado; el segundo grupo incluyó plantas cuyo crecimiento no fue afectado; y el tercer grupo comprendió la especie que era sensible a agentes contaminadores del aceite de petróleo (Suleiman y Bhat, 2003).

En un estudio sobre cuatro especies de plantas altas: *Avena sativa L.*, *avena*; *Lepidium sativum L.*, *berro*; *Brassica rapa Metzg.*, *nabo*; y *Phaseolus vulgaris L.* y 15 suelos, incluyendo cinco suelos minerales contaminados por aceite, fueron probados para evaluar la germinación de semilla a base de suelo continua y el temprano crecimiento de plántula como bioensayo. La germinación de semilla fue registrada y la biomasa muerta de plántulas de 14 días moderados. Un sistema de riego automático fue comparado con el riego diario manual. Los resultados obtenidos de este estudio muestran que el sistema de riego automático tenía efectos menores tanto sobre la germinación de semilla como sobre el temprano crecimiento de plántula, y que la sustancia nutritiva del suelo más que la textura, afecta considerablemente tanto la aparición de la plántula como la muerte de la biomasa. Se recomienda a la dilución proporcional de muestras sospechosas de pruebas primarias con un suelo de control apropiado para pruebas secundarias. La biomasa es un punto final de medida más sensible que la germinación de semilla. No se debe recomendar al frijol para uso, debido a su sensibilidad baja frente a la germinación mineral del aceite y pobre en el suelo (Gong *et al.*, 2001).

El efecto de añadir desechos orgánicos aceitosos sobre la cubierta de plantas y sobre el contenido de agua en el suelo fue estudiado en un suelo cubierto por una comunidad de forraje bajo en Tierra del Fuego (Argentina). Las muestras de suelo en 0-3, 3-6 y profundidades de 6-9 cm fueron tomadas en diciembre de 1993-1995, y analizadas para cuantificar hidrocarburos totales de petróleo (TPH). El sitio experimental estaba sobre un suelo de brezal ácido cubierto del 77% por un arbusto postrado de hoja perenne (*Empetrum rubrum*), y otros arbustos. La cubierta de suelo total era el 87%, con hierbas que comprenden sólo el 7%, *Festuca magellanica* (5%) y *Deschampsia flexuosa* (2%). La cubierta de planta total de vegetación fue aumentada tanto por la adición de desechos aceitosos como fertilizantes, pero estas variables no tenían un efecto recíprocamente sobre la cubierta de planta. En conclusión un clima seco frío y suelos deficientes en nutrimentos, la adición de desechos aceitosos en niveles apropiados es capaz de conservar las pérdidas de agua de suelo y puede aumentar el crecimiento de plantas. Esta investigación mostró que la adición de los desechos aceitosos a estos suelos de brezal de producción de forraje baja es una técnica rentable para eliminar los residuos acumulados de petróleo de sitios indeseables (Mendoza y Portal, 2000).

En un experimento se estudió la respuesta de plantas a contaminantes de hidrocarburo por comparación entre el crecimiento de la cebada sobre suelo de control, superficie del suelo agrícola, suelo contaminado por aceite (40,000 mg kg⁻¹) hidrocarburos totales extractables, o TEH), y suelo contaminado por aceite tratado

por bioremediación ($20,000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TEH}$). El crecimiento de cebada y la producción fueron considerablemente reducidos por la contaminación del aceite. La bioremediación no mejoró la producción de cebada y disparó ligeramente la reducción de masa seca después bioremediación. La carencia de efecto de bioremediación es atribuida a la pobre porción de agua en el suelo, que era negativamente baja la influencia del hidrocarburo residual. Se concluyó que la relación de agua-suelo es uno de los factores más importantes en la evaluación del punto final de suelos bioremediados para el crecimiento de plantas (Li et al., 1997).

OBJETIVO

Estudiar el comportamiento en términos de germinación y producción de biomasa seca del cultivo del jitomate sembrado en suelos remediados por cuatro Compañías que utilizan sus propios métodos, bajo condiciones de invernadero.

METODOLOGÍA

El presente proyecto de investigación se realizó en la Junta Auxiliar de San Agustín Calvario municipio de San Pedro Cholula, Puebla, bajo condiciones de invernadero. El estudio incluye dos trabajos; uno para evaluar la germinación y otro para evaluar la producción de materia seca del cultivo de jitomate.

Los factores estudiados fueron: germinación de semilla y producción de biomasa seca. Para el caso de la germinación, se identificaron y se evaluaron las siguientes variables: semillas germinadas, peso de biomasa fresca y seca de plantas (materia seca), a los 80 días después de germinación o 40 después del transplante.

Si bien es cierto que no se pudo conocer con detalle los métodos empleados por las cuatro Compañías contratadas por PEMEX para dar tratamiento de remediación a los suelos agrícolas afectados en Puebla; fue posible identificar que la Compañía I, utilizó el método Químico-Biológico, mediante bacterias específicas para el proceso de bioaugmentación. La Compañía II, trabajó con el método químico-biológico con la aplicación de tratamientos “in situ” e “ex situ” que incluyó lavado de suelo y oxidación química no residual. La Compañía III, usó la tecnología WAST, que contempla la aplicación de un tratamiento físico químico industrial “in situ” (Figura 1) y “ex situ” (Figura 2). Finalmente la Compañía IV aplicó el método BIOFIEXTS es decir una remediación biológica físico extractiva. En todos los casos los suelos fueron liberados cuando se alcanzó los límites máximos permisibles como lo establece la NOM-EM-138-ECOL-2002.

Cada una de las cuatro Compañías llevó a cabo una identificación de unidades de trabajo a la que llamaron celdas o bioceldas (pilas o lotes) quedando de la siguiente manera: Compañía I (cinco unidades); Compañía II (tres unidades); Compañía III (cuatro unidades) y Compañía IV (cuatro unidades). Cada una de estas unidades fue considerada por los autores como un tratamiento.



Figura 1. Trabajos de remediación en lotes “*in situ*” y muestreo de suelo.

El suelo en el cual fue establecido el cultivo de jitomate, fue obtenido mediante un muestreo aleatorio de cada una de las unidades definidas (pilas o lotes), por las propias compañías. La muestra compuesta obtenida de cada una de las unidades estuvo constituida a su vez por 10 submuestras de las comunidades afectadas por el derrame de petróleo y colocado en bolsas de plástico y llevadas al invernadero.



Figura 2. Trabajos de remediación en celdas “*ex situ*” y muestreo de suelo.

En ambos trabajos de investigación el diseño experimental que se usó fue completamente al azar, con 17 tratamientos (16 unidades y un testigo). La parcela experimental en el primer trabajo fue de 20 plantas sembradas en una charola de poliestireno, con cuatro repeticiones. El suelo usado como tratamiento testigo fue

obtenido en la misma zona afectada, cuya parcela no tuvo afectación por el derrame, pero que ha estado sometida al mismo manejo que el resto.

En el segundo trabajo la parcela experimental fue una planta instalada en una bolsa de plástico negro (30 X 30) con tres repeticiones, dando un total de 51 parcelas experimentales. Cada una de las bolsas tuvo seis kg de suelo restaurado. Al interior del invernadero los tratamientos fueron distribuidos previo un sorteo y su orientación fue oriente-poniente. La plántula de jitomate de la variedad "Fuego Rojo" de hábito de crecimiento determinado, se produjo en el propio invernadero, en charolas de unícel con 200 cavidades. Se utilizó como sustrato el producto comercial Cosmocel colocando dos semillas de jitomate en cada orificio de las charolas.

El transplante se realizó cuando las plántulas alcanzaron 25 cm de altura, dejando una planta por maceta. Al momento de transplante la raíz de las plantas fueron sumergidas en un fungicida agrícola Terrazole 35%, la cantidad que se aplicó fue de 7 g en 2 L de agua.

La aplicación de la fertilización se hizo diariamente en el agua (solución nutritiva) aplicando dos riegos, uno por la mañana y el otro por la tarde.

La dosis de fertilización fue establecida para alcanzar una concentración de 100 ppm de N y de K, a partir de los productos comerciales de KNO_3 y Urea. La aplicación de la dosis de fertilizante fue para asegurar que el suelo tuviera los nutrimentos suficientes para abastecer nutrimentalmente a las plantas hasta alcanzar su madurez y su producción, adicionales a los aplicados al suelo por las Compañías en sus etapas de remediación.

El agua que se utilizó para regar el cultivo se obtuvo de un pozo, el cual está ubicado cerca del invernadero. Al inicio de este trabajo se tomaron datos de pH y conductividad eléctrica (CE) del agua y de la solución nutritiva aplicada a las plantas, una vez a la semana. Con relación a las plagas que atacaron al cultivo, solo se presentó pulgón. Esta se combatió con Tamaron en dosis de 10 ml/20 L de agua. La poda consistió principalmente en eliminar los brotes laterales, identificados como chupones con el fin de conservar un solo tallo principal. La actividad se llevó a cabo una vez por semana. Cuando las plantas iniciaron el crecimiento, se instalaron tutores, en este caso se utilizó rafia para sostener a la planta.

En la cosecha se obtuvieron tres cortes de jitomate de aquellos tratamientos que finalmente alcanzaron a producir algunos frutos. El momento de cosecha fue cuando alcanzaron su madurez. Estos fueron de tamaño pequeño y plantas débiles. El indicador de materia seca de biomasa de las plantas de jitomate se obtuvo sometiendo a secado en una estufa con recirculación forzada de aire, la planta en fresco. Estas se sometieron a una temperatura de 70 ° C durante 24 horas. Ambos trabajos se planearon para realizar un análisis de varianza utilizando el diseño completamente al azar con tres repeticiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERÍSTICAS DEL AGUA Y SOLUCIÓN NUTRITIVA

El agua con que se regaron las plantas de jitomate durante todo el ciclo del cultivo, tuvo un pH de 7.1, una conductividad eléctrica (CE) de 0.87 dS m^{-1} y la solución nutritiva aplicada tuvo un pH de 7.4 con una CE de 1.43 dS m^{-1} . En ambos casos se puede apreciar que el pH o la CE no fueron impedimento para la buena germinación y desarrollo de las plantas de jitomate en un suelo.

GERMINACIÓN DE SEMILLA

Para la variable germinación de semilla se consideraron cinco indicadores (Cuadro 1). Los resultados muestran que la germinación de la semilla varió de 70 (14/20) a 90% (18/20), incluso en dos de las Compañías, el número de semillas que germinaron fue mayor que en el propio tratamiento testigo. En cuanto al indicador de peso fresco y seco por planta, las Compañías uno y cuatro sobresalen y solo el testigo supera a esta última. Respuesta similar encontraron Besalatpour *et al.*, 2008; Adams *et al.*, 2008; Zavala *et al.*, 2005, al evaluar la germinación de diferentes especies de plantas en presencia de suelos con hidrocarburos totales de petróleo. Condición diferente mostraron las plantas en el módulo de germinación, donde el peso fresco y seco por planta superó ampliamente al resto.

Cuadro 1. Germinación de semilla de jitomate en suelos remediados

Compañía	No. de plantas	Peso fresco total (g)	Peso seco total (g)	Peso fresco / planta (g)	Peso seco / planta (g)
I	18/20	30.16	4.16	1.68	0.23
IV	16/20	27.76	3.33	1.74	0.21
II	14/20	21.16	2.84	1.51	0.20
III	18/20	23.43	2.74	1.30	0.15
TESTIGO	17/20	29.52	3.52	1.73	0.21
MODULO DE GERMINACION	91/100			3.00	0.28

Los datos indican que aún cuando las técnicas de tratamiento de suelos para su restauración por parte de las Compañías fueron diversas, la semilla de jitomate tiene la capacidad de presentar una buena germinación, aunque ésta sea de manera diferencial con los tratamientos dados por cada Compañía.

Si hasta esta etapa se tuviera que decidir cual de los métodos usados por las Compañías, se podrían mencionar dos; el usado por la I y la IV, seguida por la III y finalmente la II. Cuando la semilla de jitomate fue sembrada en charolas para evaluar la germinación (Cuadro1), la semilla no presentó problemas, comparada con el

testigo y con los niveles alcanzados en arena de tezontle (prueba de germinación). En cambio en macetas (Figura 3), el efecto de los contaminantes que el suelo, provoca la muerte de las plantas, ocasionado por una mayor concentración de hidrocarburos totales petróleo (Mendoza y Portal, 2000; Al-Zalzaleh y Shabbir, 2004).



Figura 3. Plantas de jitomate en suelos remediados en invernadero.

Producción de biomasa de jitomate

Con relación a la evaluación del desarrollo de las plantas de jitomate en suelos remediados, fue necesario producir la plántula por separado y hacer un transplante, cuando la planta tenía 25 cm de altura a los 40 días después de germinar, sobre suelo húmedo. Bajo este sistema de transplante, el comportamiento fue diferencial dependiendo de los tratamientos de cada empresa, en algunos de ellos fue posible alcanzar frutos maduros, pero la tendencia general fue que las plantas poco a poco se fueron muriendo en diferentes etapas de su desarrollo a los 80 días de sembradas, resultados semejantes les ocurrió a Suleiman y Bhat, 2003 (Cuadro 2).

En el Cuadro 2, se observa que con relación a sobrevivencia de plantas hasta esta etapa de crecimiento la Compañía III presentó el mayor número de plantas vivas (92%), seguida por el tratamiento testigo (67%) y luego la Compañía I con 60%. En cuanto a la altura alcanzada por las plantas, el mejor fue el testigo, seguido por las Compañías III, I, II y al último la IV.

Cuadro 2. Producción de biomasa de jitomate en suelos remediados

COMPAÑÍA	No. de plantas	Altura total (cm)	Biomasa total fresca (g)	Biomasa total seca (g)	Biomasa fresca/planta (g)	Biomasa seca/planta (g)
I	9/15	53.7	3011.2	823.0	334.6	91.4
IV	5/12	42.4	249.0	170.2	49.8	34.0
II	5/9	50.0	1105.4	349.1	221.1	69.8
III	11/12	60.0	1564.9	567.7	142.3	51.6
Testigo	2/3	65.5	590.4	295.2	150.2	75.5

La más alta cantidad de biomasa fresca y seca, fue producida por la Compañía I, seguida por la Compañía III, II, el tratamiento testigo y la menor cantidad obtenida le correspondió a la Compañía IV. Revisando los datos de biomasa fresca y seca a nivel de planta, que es finalmente la producción más importante si se busca rendimiento, se observó que fue la Compañía I la mejor, seguida por el testigo, luego las Compañías II, III y al último la IV. A diferencia de la primera etapa (germinación), donde la Compañía IV había sido la mejor.

Aunque no fue posible identificar con detalle los métodos empleados por las Compañías que trabajaron en la restauración del suelo, es posible identificar cual de las Compañías fue mejor, considerando el establecimiento del cultivo del jitomate, en términos de las dos variables importantes estudiadas en este trabajo: germinación y materia seca producida por planta.

La información obtenida sobre rendimiento, mostró que no todas las parcelas experimentales llegaron a producir materia seca y fruto. En el proceso de desarrollo las plantas fueron muriendo debido al efecto de los hidrocarburos en el suelo y la falta de tolerancia del cultivo. Zavala et al., (2007) y Li et al., (2005), llegaron a la conclusión de que en la primera cosecha, el petróleo se relacionó negativamente con el rendimiento de materia seca del pasto y cebada respectivamente probados en suelos estudiados.

Algunas plantas lograron producir frutos, pero estos fueron pequeños y pocos (Mendoza y Portal, 2000; Sangabriel *et al.*, 2006). Como consecuencia no se pudo realizar un análisis de varianza como se había sido programado.

CONCLUSIONES

1. La germinación de la semilla de jitomate en charolas en suelos remediados y en condiciones de invernadero, presentaron afectación leve en suelos remediados por algunas Compañías.
2. La producción de biomasa seca y fresca en planta de jitomate en condiciones de invernadero, se vieron afectadas diferencialmente por los métodos de remediación utilizados por cada Compañía.
3. Considerando la producción de biomasa seca para el cultivo del jitomate el método de remediación de suelos contaminados con petróleo, usado por la Compañía I fue el mejor, seguido por los métodos de las Compañías II, III y IV,
4. No se recomienda establecer de inmediato un cultivo de jitomate en suelos remediados después de un proceso de restauración por derrame de petróleo.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams R. H., J. Zavala C. y F. Morales G. 2008. Concentración residual de hidrocarburos en suelo del trópico. II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*. 33 (7): 483-489.
- Al-Zalzaleh, H. y Shabbir, G. 2004. Effect of bioremediated soil on growth of different plant species *Kuwait Journal of Science and Engineering* 31 (1): 107-118.
- Banks, M. K. y Schultz K. E. 2005. Comparison of plants for germination toxicity tests in petroleum-contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*. 167:211–219.
- Besalatpour, A., H. Khoshgoftarmansh, A., A. Hajabbasi, M. y Afyuni M. 2008. Germination and growth of selected plants in a petroleum contaminated calcareous. *Soil and Sediment Contamination*. 17(6):665-676.
- Ferrera C. R., A. Alarcón., Ma. R. Mendoza L., W. Sangabriel, D. Trejo A., J. S. Cruz S., C. López O. y J. Delgadillo M. 2007. Fitorremediación de un suelo contaminado con combustóleo utilizando *Phaseolus coccineus* y fertilización orgánica e inorgánica. *Revista Agrociencia*.. 41(8) : 817-826
- García L. E., J. Zavala C. y D. J. Palma L. 2006. Caracterización de las comunidades vegetales en una área afectada por derrames de hidrocarburos. *Terra Latinoamericana*. 24:17-26.
- Gong P., M. Wilke B., E. Strozzi y S. Fleischmann. 2001. Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils. *Cremosphere*. 44(3): 491-500
- Mendoza, R. y Portal, R. 2000. Landfarming of petroleum wastes in a cold dry climate of Tierra del Fuego. Effect on soil and vegetation. *Ciencia del Suelo* 18(1): 36-43.
- D.O.F. 2002. NOM-EM-138-ECOL-2002. Norma Oficial Mexicana de Emergencia. Que establece los límites máximos permisibles de contaminación en suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización del sitio y procedimientos para la restauración.
- Li, X., Y. Feng y N. Sawatsky. 1997. Importance of soil-water relations in assessing the endpoint of bioremediated soils: I. Plant growth *Magazine Plant and Soil*. 192(2):219-226.
- Olguín, J. E., M. E. Hernández y G. Sánchez G. 2007. Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 23 (3):139-154.
- Quiñones, A. E. E., R. Ferrera C., F. Gavi R., L. Fernández L., R. Rodríguez V. y A. Alarcón. 2003. Emergencia y crecimiento de maíz en un suelo contaminado con petróleo crudo. *Agrociencia*. 37(6):585-594.
- Sangabriel, W., R. Ferrera C., D. Trejo A., M. R. Mendoza I., J. S. Cruz S., C. López O., J. Delgadillo M. y A. Alarcón. 2006. Tolerancia y capacidad de fitorremediación de combustóleo en el suelo por seis especies vegetales. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 22(2): 63-73.
- Schwab, P., M. K. Banks y W. A. Kyle. 2006. Heritability of phytoremediation potential for the alfalfa cultivar riley in petroleum contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 177:239–249.
- Suleiman, M. K. y Bhat, N. R. 2003. Performance of ornamental plants in bioremediated soil arid. *Land Research and Management*. Disponible en: [http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926000~db=all~tab=issueslist~branches=17-v1717\(2\):169-176](http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926000~db=all~tab=issueslist~branches=17-v1717(2):169-176).

Zavala C. J., F. Gavi R., R. H. Adams S., R. Ferrera C., D. J. Palma L., H. Vaquera H. y J. M. Domínguez E. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el activo Cinco Presidentes. *Terra Latinoamericana*. 23 (3): 293-302.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES

José Alberto Galicia Aguilar¹
Enrique Guzmán Juárez¹
Armando Reyes Montero¹
Esiquio Ortiz Muñoz¹

¹ Facultad de Ingeniería Química, BUAP
Puebla, Puebla, México
alberto.galicia@fiquim.buap.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la metodología utilizada para la síntesis de membranas poliméricas a base de poliimidias aromáticas. Se sintetizaron las membranas acondicionando el tetrametil diaminobenceno, mediante una reacción de nitración del tetrametil benceno y posterior reducción del mismo. Los productos fueron caracterizados en cada etapa de la reacción mediante espectroscopia de IR, además de la medición del punto de fusión. Con el monómero obtenido, se llevó a cabo la síntesis de una membrana polimérica utilizando el método de evaporación de la solución. Las membranas sintetizadas pueden ser utilizadas en la separación de mezclas de gases incluyendo hidrógeno, metano, dióxido de carbono, entre otros, los cuales son considerados gases de alto valor energético.

Palabras clave: poliimidias, membranas densas, síntesis, caracterización

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de energía es un tema de interés tanto tecnológico como ambiental. Por una parte, se requieren nuevas fuentes de energía debido a la disminución mundial de las reservas probadas de hidrocarburos, lo cual representa un reto tecnológico. Pero por otra parte, la quema de los hidrocarburos como fuente principal de energía representa un alto impacto ambiental, debido a la producción de gases de efecto invernadero. Hoy en día, se plantea el uso de biocombustibles que reduzcan la emisión de contaminantes al medio ambiente. Asimismo, se propone el uso del hidrógeno como energético del futuro, entre otras alternativas para el abastecimiento de energía. No obstante, es necesario desarrollar la tecnología adecuada para la purificación de dichos energéticos. Las nuevas tecnologías para procesos de separación deberán ser congruentes con las expectativas de protección al medio ambiente, cuidando de no generar otras fuentes de contaminación.

Los gases usados en la industria tienen un alto impacto tanto tecnológico como comercial ya que desempeñan varias funciones importantes, como materias primas, productos o subproductos, en diversos procesos. La separación de gases con membranas es una tecnología relativamente nueva que ha logrado gran aceptación a nivel industrial dado su bajo impacto ambiental y su factibilidad económica. Esta tecnología ofrece hoy en día una alternativa de separación viable a los procesos tradicionales existentes. Actualmente se encuentran operando numerosos procesos donde las separaciones de corrientes de gases se efectúan mediante membranas, siendo las más novedosas las de tipo polimérico (Wang *et al.*, 2006, Gupta *et al.*, 1996). Por ello, es de un alto interés tanto científico como tecnológico el desarrollo de procedimientos que permitan la preparación de membranas poliméricas con la formulación específica para lograr una alta eficiencia de separación.

ANTECEDENTES

Las poliimididas aromáticas pueden ser utilizadas para la fabricación de membranas poliméricas debido a sus características de:

- Resistencia mecánica.
- Resistencia térmica.
- Solubilidad en gran parte de disolventes orgánicos

Para el uso de una membrana, es indispensable que ésta sea capaz de resistir condiciones de separación en ambientes complejos y deteriorantes; logrando evitar que con el paso del tiempo la membrana adquiera propiedades plásticas (Lin *et al.*, 2001). Las membranas a base de poliimididas presentan una alta selectividad hacia gases con gran valor energético (Huang *et al.*, 2006 y Wang *et al.*, 2002), como H₂, N₂, O₂, CH₄ (Yoshino *et al.*, 2003). El éxito del uso de una membrana para separar una mezcla se mide en función de: *i*) la permeabilidad, que es la relación de flujo respecto al espesor de la membrana y la fuerza conductora y *ii*) la selectividad, que es la relación entre las permeabilidades individuales.

Muchos materiales son utilizados para la síntesis de membranas según la aplicación deseada. Así, las membranas se clasifican de acuerdo a:

- La permeabilidad – selectividad de la capa si esta es porosa o densa,
- El tipo de material usado para la síntesis de la membrana, y
- El tipo de estructura que forman simétrica (homogénea) y antisimétrica (heterogénea).

Las membranas densas sintetizadas a partir de materiales orgánicos e inorgánicos son las que se utilizan comúnmente para las separaciones a escala molecular, como la separación de gases. Cabe resaltar que el uso de materiales de origen orgánico son los que más han atraído la atención de las recientes investigaciones en el desarrollo de membranas. Así, las membranas poliméricas se han sintetizado a partir de polisulfonas, policarbonatos, polisilanos, poliimididas, las cuales se pueden preparar en forma de películas delgadas o como módulos a base de hilos capilares. Esta última configuración confiere a la membrana una mayor área para la transferencia de masa y mayor resistencia mecánica ya que la ésta en realidad está formada por una serie de “fibras” que se unen para formar los módulos de separación. No obstante, es preferible el uso de membranas de película delgada para determinar las condiciones primarias tanto de síntesis como de operación.

Las membranas sintetizadas en base a poliimididas aromáticas son capaces de separar eficientemente mezclas de gases tales como metano e hidrógeno. Tienen además una alta resistencia mecánica, estabilidad térmica y propiedades de transporte de gases (Prasad *et al.*, 1994; Chung *et al.*, 2004). En particular, las membranas basadas en hexafluoropropano diimida (6FDA) muestran una alta resistencia mecánica, selectividad y permeabilidad a diferentes moléculas. Usando 6FDA como monómero estructural se han sintetizado diversos tipos de membranas basadas en poliimididas. Así, las membranas sintetizadas a base de poli [2,6–tolueno–

2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano diimida] 6FDA-2,6-DAT han sido utilizadas en la separación de gas natural, reportando coeficientes de permeabilidad a 35 °C, de 40 barreras (1 barrera = 10^{-10} cm³ cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹) y selectividad de alrededor de 45 (Tanaka *et al.*, 1992, Ohya H., 1996). Al utilizar este tipo de membranas en corrientes de gas puro, la permeabilidad a CO₂ aumenta y la selectividad hacia CH₄ en mezclas de CO₂/CH₄ es del orden de 74 barreras. Este resultado se ha explicado en función de la plastificación de la membrana por el CO₂. En efecto, una de las limitantes en el uso de estas membranas es la plastificación por CO₂ aún a presiones moderadas (Prasad *et al.*, 1994). El CO₂ produce la plastificación de la membrana vía un hinchamiento de los intersticios espaciales entre las cadenas poliméricas y como consecuencia, la difusión de penetrantes se acelera y se reduce la selectividad de los gases. Se han realizado investigaciones con membranas similares a base de poliimidas de 6FDA-dureno (1,2,4,5-Tetrametil benceno) para determinar los coeficientes de selectividad de mezclas de gases a base de O₂, N₂, CH₄, CO₂. Con membranas densas en forma de películas planas, se ha reportado que la selectividad aumenta cuando la presión aumenta, lo cual se ha asociado al tamaño molecular del penetrante (Lin *et al.*, 2001). El efecto plastificante puede verse también como un efecto de añejamiento que presentan las membranas debido a la permeación de los gases, pero también es debido a las condiciones de temperatura y presión de operación. En este caso, se ha reportado que los coeficientes de permeabilidad para gases como O₂, N₂, CH₄ y CO₂ disminuyen cuando la presión aumenta. El añejamiento de la membrana afecta la permeabilidad, la cual se vuelve entonces una función de tamaño cinético de la molécula, siendo el CO₂ y CH₄ los que más cambios muestran en sus coeficientes de difusión. Los sitios disponibles para la adsorción disminuyen con el tiempo, lo cual se debe al deterioro de las cavidades de la membrana.

Cuando se preparan las membranas en forma de capilares se observa de igual manera un efecto de añejamiento del material. Lin utilizando el mismo sistema de reacción (6FDA-2,6-DAT), preparó un módulo que consiste en un arreglo de membranas capilares y encontró que debido al estiramiento de las cadenas poliméricas de los capilares y a la densificación del empaquetamiento durante el añejamiento, la permeabilidad disminuye. Por su parte, la selectividad cambia en función de la velocidad de cizallamiento debido a la pérdida de la capa estructural de la superficie.

Una alternativa que se ha explorado para evitar la plastificación de los materiales es la síntesis de la membrana mediante reticulación química. Con la reticulación de la membrana, la estabilidad térmica mejora en relación a membranas no reticuladas (Liu *et al.*, 2001). La reticulación es posible llevarla a cabo en dos pasos: Primero se sintetiza la mezcla 6FDA-dureno y posteriormente se modifica el compuesto formado mediante la reacción de reticulación (Figura 1). De esta manera, la reticulación ocurre entre los grupos amino que reaccionan con los grupos imida del reticulante. Los grupos amino del disolvente reaccionan con los grupos imida para formar grupos amida, mediante los cuales ocurre la polimerización. Para que ocurra la reticulación, el hinchamiento de las películas de la amina por el disolvente es un

prerrequisito importante, por lo que este actúa como un agente espaciador en la membrana.

La polimerización se lleva a cabo rápidamente, pero entre mayor es el tiempo de reacción con el disolvente, mayor es el grado de reticulación de la membrana (Liu *et al.*, 2003). Con el aumento en el grado de reticulación de la membrana, la permeabilidad de ésta disminuye, tal como se esperaba, debido a la formación de estructuras más estrechas al interior de la membrana. Así, se ha reportado que el coeficiente de difusión de la membrana disminuye al disminuir la permeabilidad de la membrana.

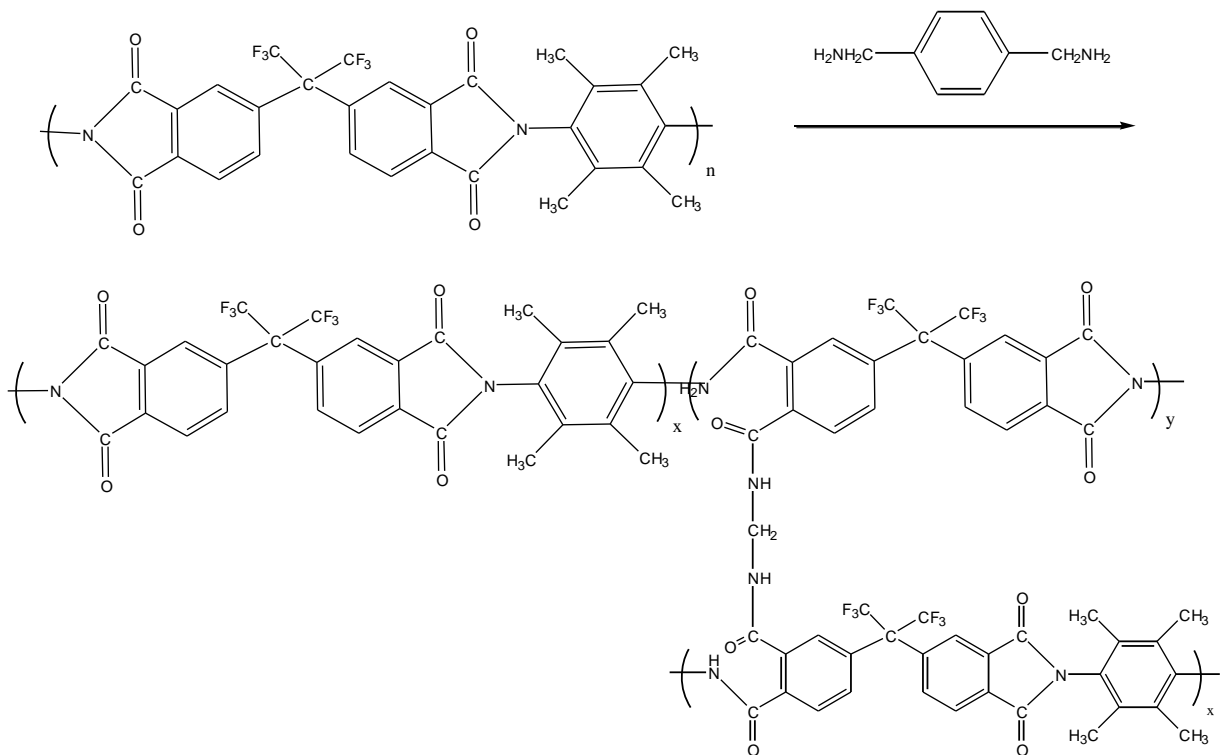
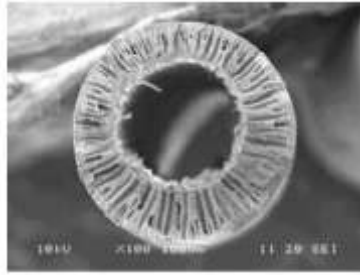
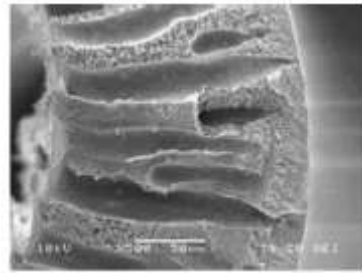


Figura 1. Mecanismo de modificación de la membrana (Liu *et al.*, 2001).

Otro método para la síntesis de las membranas reticuladas consiste en copolimerizar la poliimida junto con otros materiales que aporten a la membrana final elementos estructurales. Esta polimerización se aplica para la fabricación por ejemplo, de módulos de membranas capilares. Así, el sistema formado por 6FDA–dureno, fue modificado por Liu (2001, 2003) con polieter sulfona (PES) para formar un módulo de membranas donde la capa exterior esta formada por la PES en tanto que la capa interior por el 6FDA–dureno. La Figura 2, muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido de una membrana sintetizada en forma de fibra hueca. La membrana está compuesta por una serie de capilares como se muestra en la segunda imagen.



Sección transversal, 100 aumentos



Sección transversal, 500 aumentos

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de fibra hueca a base de 6FDA-Dureno/PES (Liu *et al.*, 2003).

Con la reticulación de la membrana, la velocidad de permeación disminuye y el factor de separación aumenta para mezclas formadas por CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 . De estos resultados se determina que la permeabilidad y la selectividad de la membrana varían en función del tamaño cinético de las moléculas permeadas. Las membranas reticuladas permiten reducir la plastificación de la misma, sin embargo la velocidad de flujo de permeación se ve afectada por lo que es necesario determinar el grado de reticulación de la membrana necesario en función de los gases a separar.

Adicionalmente a la naturaleza química y modificación de los elementos que se utilizan para formar las membranas, se requiere determinar las condiciones de operación que van a determinar la capacidad de permeación de la membrana en un proceso de separación. En este sentido cabe resaltar que los procesos de separación de gases mediante permeación a través de membranas se llevan a cabo a bajas temperaturas, por lo que el uso de una membrana polimérica es posible. Por el contrario, la presión de operación juega un papel importante. Para gases relativamente condensables como CO_2 , la permeación aumenta con la presión en el módulo de separación, mientras que para gases incondensables como el N_2 , la permeación disminuye. Así, la fuerza motriz para llevar a cabo una separación es la presión, por lo que la membrana deberá ser mecánicamente resistente a las condiciones del proceso.

La separación de mezclas de gases con tecnología de membranas es un proceso de bajos requerimientos energéticos y, al no requerir de la adición de componentes adicionales, para llevar a cabo la separación es ambientalmente amigable. Para su implementación a gran escala, se requieren establecer las metodologías de síntesis que permitan obtener membranas de composición química específica, de acuerdo a las necesidades de los productos a separar. En este trabajo se presenta una metodología usada para la síntesis de membranas poliméricas a base de poliimidas aromáticas, a partir de la modificación química de los monómeros utilizados.

OBJETIVO

Establecer una metodología para la síntesis de membranas poliméricas a base de poliimidas aromáticas.

METODOLOGÍA

Para la síntesis de las membranas a base de poliimidas, se requiere de un monómero con grupos amida en su estructura, los cuales puedan ser polimerizados para formar la poliimida. El reactivo con los grupos amida utilizado en este trabajo, se preparó a partir del 1,2,4,5-Tetrametil-benceno (Figura 3), mediante una reacción de nitración. Para la reacción se utilizó una mezcla nitrante compuesta por H_2SO_4 y HNO_3 a una temperatura de 70°C por espacio de 2 horas. El producto de reacción se purificó mediante recristalizaciones con metanol. Posteriormente el producto fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo.

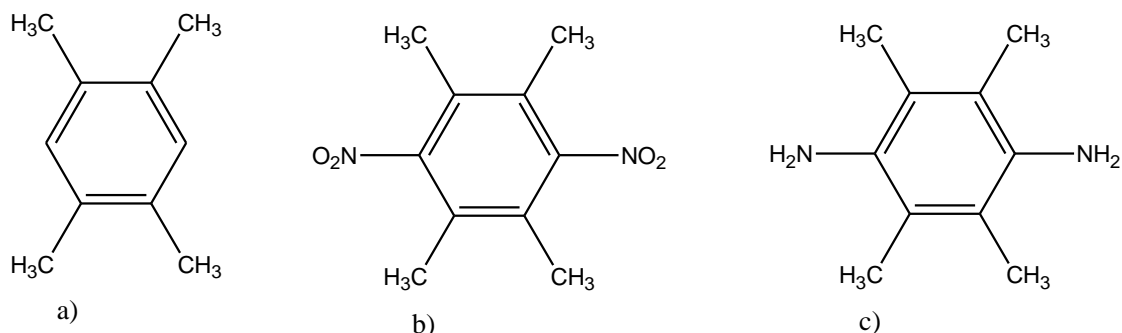


Figura 3. Estructura de la materia prima utilizada para la síntesis a), del reactivo nitrado b) y del monómero con el grupo diamino c).

Para crear los sitios amino, se llevó a cabo una reacción de reducción utilizando un catalizador a base de hierro. El catalizador utilizado fue una hidrotalcita de hierro – magnesio ($\text{Mg}/\text{Fe} = 3$). La reacción de reducción se llevó a cabo durante dos horas a 70°C utilizando hidrato de hidracina como agente reductor. El producto obtenido fue de nueva cuenta purificado y caracterizado para determinar su estructura. Con el compuesto amino obtenido, se realizó una reacción de policondensación entre el compuesto diamino obtenido y el 6FDA. Adicionalmente, se realizó una reacción de policondensación entre el compuesto 6FDA y diaminopiridina. Este último fue adquirido de un proveedor.

Finalmente el proceso de formación de la membrana se llevó a cabo en dos pasos. Primero se colocó el producto de reacción en un vidrio óptico, donde se permitió evaporar lentamente el disolvente y segundo se le dió un acondicionamiento térmico a 250°C durante 48 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos obtenidos en cada etapa de proceso de síntesis fueron caracterizados mediante espectroscopia de IR para determinar la obtención del producto deseado y se determinó su punto de fusión.

REACCIÓN DE NITRACIÓN DEL 1,2,4,5-TETRAMETILBENCENO (TMB)

La reacción se siguió mediante cromatografía de placa fina, teniendo como referencia la materia prima. La reacción se detuvo cuando no se observó la presencia de materia prima en la placa cromatográfica. El producto obtenido fue lavado en repetidas ocasiones y posteriormente recristalizado en metanol. Luego de la purificación se obtuvieron cristales de color blanco. El punto de fusión de los cristales obtenidos fue de 212 °C. La estructura de los cristales fue determinada mediante espectroscopia de IR, la Figura 4 muestra el espectro obtenido de la materia prima, es decir del 1,2,4,5-tetrametilbenceno (TMB) y del producto de la reacción de nitración. En el espectro de la materia prima se observa una vibración intensa a 868 cm^{-1} la cual se asocia al benceno tetrasustituido. Una vez realizada la reacción de nitración, ésta vibración desaparece, lo cual indica que la materia prima fue transformada durante la reacción. En el espectro de IR del producto se identifica a 1530 cm^{-1} la vibración asimétrica del grupo NO_2 y a 1367 cm^{-1} la vibración simétrica del grupo NO_2 (Nakanishi).

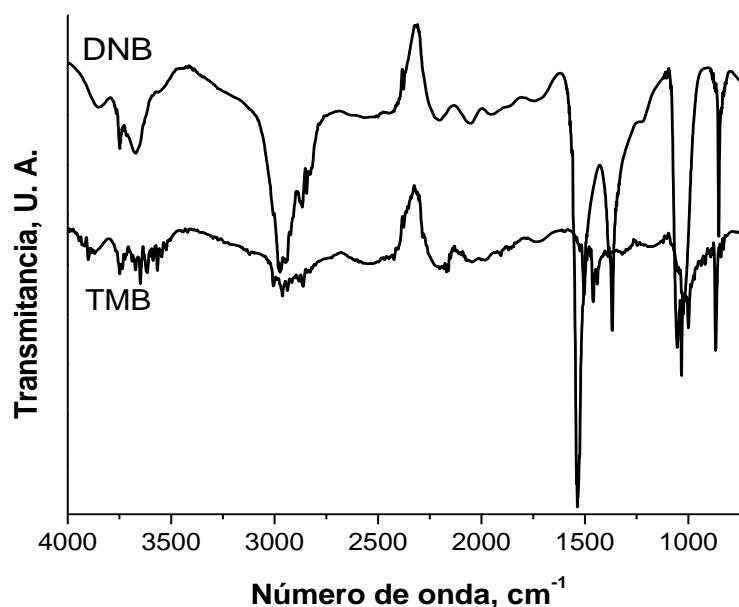


Figura 4. Espectro de IR del reactivo y del producto de la nitración.

REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL 2,3,5,6-TETRAMETIL DINITROBENCENO, DNB

La reacción se siguió mediante cromatografía de placa fina y se utilizó el DNB obtenido anteriormente como materia prima. La reacción se detuvo cuando no se observó más la presencia de la materia prima. El producto de la reacción de reducción fue purificado mediante recristalizaciones con metanol. Los cristales

obtenidos fueron de color amarillo y se guardaron en un frasco oscuro para protegerlos de la luz. Se determinó el punto de fusión de los cristales, el cual fue de 205.3 °C. La estructura del producto se determinó mediante espectroscopia de IR y se comparó con el espectro de la materia prima. En la Figura 5, se muestra el espectro de IR del DAB [1,2,4,5-tetrametildinitrobenzo (materia prima)] y del producto de la reacción de reducción. En el espectro de la materia prima se observan vibraciones muy similares a las del producto de la reducción. El espectro de IR del producto se identifica a 3423 cm^{-1} una vibración asociada al grupo amino libre, a 3323 cm^{-1} la vibración de estiramiento asimétrico del grupo amino y a 2902 cm^{-1} la vibración de baja frecuencia del enlace de un grupo metilo y un anillo aromático. La vibración a 1630 cm^{-1} se asocia al enlace de anillo aromático y con el grupo amino en el plano, a 1443 cm^{-1} y 1422 cm^{-1} las vibraciones de anillo aromático y del grupo metilo respectivamente. Las bandas de vibración características que indican que la reacción se llevó a cabo se encuentran a 785 cm^{-1} y 727 cm^{-1} , y se asocian a grupos amino fuera del plano y a aminas primarias respectivamente (Nakanishi, 1962).

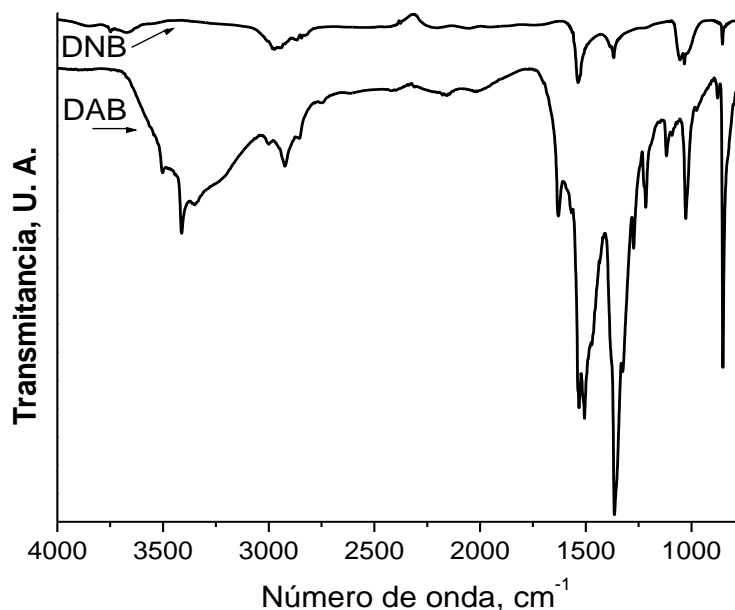


Figura 5. Espectro de IR del producto de la reducción.

REACCION DE POLICONDENSACIÓN ENTRE EL 6FDA Y UN COMPUESTO DIAMINA

La reacción de policondensación se llevó a cabo durante 24 horas utilizando el DAB sintetizado anteriormente o el diamino piridina que tiene dos grupos amino. Una vez concluido el tiempo de reacción, se separó el producto mediante la precipitación en metanol y se purificó mediante cromatografía de columna. Posteriormente se determinó el punto de fusión hasta 300 °C, donde no se observó fusión del polvo analizado, lo que se asocia a una alta estabilidad térmica del material. La estructura química del producto de la policondesación fue determinada mediante espectroscopia de IR, el espectro obtenido se muestra en la Figura 6. Las bandas

características del producto de la policondensación a 1786 y 1731 cm^{-1} corresponden a la vibración de los grupos carbonilo con un doblamiento simétrico y asimétrico, a 1450 cm^{-1} la vibración del anillo aromático y a 1257 cm^{-1} se trata de un estiramiento del enlace de carbono de anillo aromático y nitrógeno. Las bandas más sobresalientes del 6FDA que desaparecen se encuentran a 1854 y 1779 cm^{-1} , asociadas a la vibración del grupo ftálico. Después de observar el espectro es muy notable la eliminación de las bandas del 6FDA dando pie a la presencia de las bandas del grupo imida.

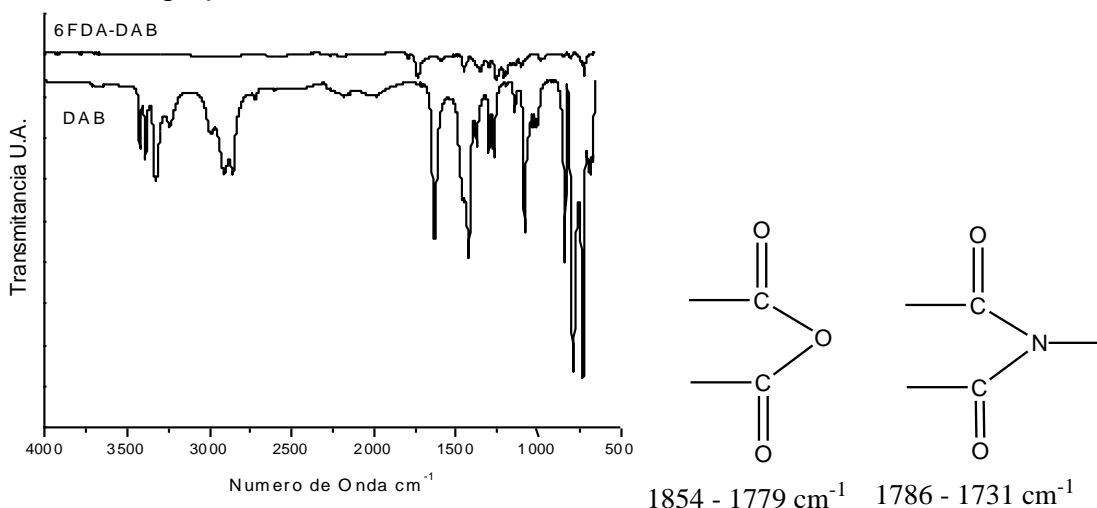


Figura 6. Espectro de IR del producto de la policondensación.

Por otra parte, se realizó la polimerización utilizando 2,6-diamino piridina con 6FDA, la estructura del producto de la policondensación fue monitoreada mediante espectroscopia de IR. Las bandas características del 2,6-diamino piridina se encuentran a 3392 cm^{-1} asociadas a un estiramiento simétrico del grupo amino, a 1593 cm^{-1} la vibración se asocia al enlace entre un grupo amino y un anillo, que en este caso se trata del anillo de piridina y a 1455 cm^{-1} se reporta la vibración del anillo de piridina. La vibración a 792 cm^{-1} está asociada a los hidrógenos adyacentes a un anillo aromático.

Síntesis de la membrana

Para la fabricación de las membranas se preparó una solución conteniendo 2% (w/v) de polímeros disueltos en diclorometano. Esta solución fue vertida en un vidrio óptico el cual sirvió de soporte. Enseguida se evaporó lentamente el disolvente a temperatura ambiente. Finalmente, la película formada se secó en vacío a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, para remover el disolvente residual.

En la Figura 7a, se muestra una imagen de la membrana sintetizada, a la cual se le realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas y se determinó la solubilidad de las mismas en diferentes disolventes. Las membranas fueron solubles en diclorometano, acetona y tetrahidrofurano, e insolubles en metanol y acetato de etilo.

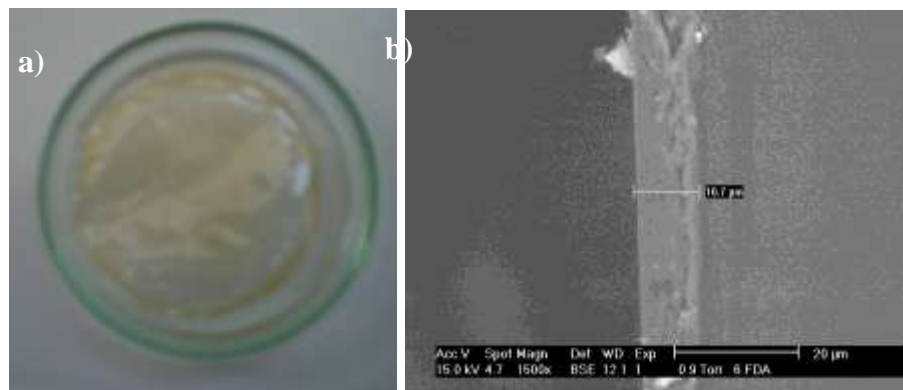


Figura 7. a) Imagen de la membrana sintetizada, b) Microscopia electrónica de barrido del perfil de la membrana.

Para determinar el espesor de las películas formadas se realizó un análisis mediante microscopia electrónica de barrido a 15 kV en condiciones ambientales. La Figura 7b, muestra la imagen obtenida a 1500x aumentos con la membrana puesta de perfil. El espesor mostrado fue medido en diversas partes de la membrana y se determinó que éste oscilaba alrededor de 10.7 μm .

La metodología descrita anteriormente, permitió llevar a cabo la modificación química de los monómeros para la polimerización de los mismos. Luego de la polimerización de los monómeros, la formación de la membrana es una etapa relativamente sencilla. Las caracterizaciones utilizadas permitieron determinar la estructura del polímero. La membrana sintetizada deberá ser probada en la separación de mezclas de gases para determinar su permeabilidad y su selectividad a diferentes condiciones de presión, flujo a través de la membrana y temperatura.

CONCLUSIONES

El éxito de la primera etapa del esquema de síntesis utilizado fue la completa disolución del TMB en el disolvente de reacción. En la segunda parte del esquema de reacción, la reducción del DNB, depende de dos factores los cuales son la cantidad adecuada de hidracina y el catalizador. Es importante resaltar que las condiciones utilizadas permitieron llevar a cabo la reacción de reducción del compuesto dinitro. A pesar de que no se determinó el rendimiento de la reacción de manera cuantitativa, ésta se siguió mediante cromatografía de placa fina, la cual indicó que la materia prima se consumió por completo en la reacción.

Los productos obtenidos para la fabricación de la membrana fueron sintetizados, purificados y caracterizados con el objetivo de conocer su estructura química y su punto de fusión. Se obtuvieron dos membranas de diferente composición con una relación de 1:1 entre los monómeros utilizados. Esta membrana, puede ser utilizada para permear gases puros o separar mezclas de ellos gracias al ambiente electrónico de la misma y su estabilidad térmica.

BIBLIOGRAFÍA

- Chung, T., Cao C., Wang R. 2004. Pressure and temperature dependence of the gas-transport properties of dense poly[2,6-toluene-2,2-bis(3,4-dicarboxyl phenyl) hexafluoropropane diimide] membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 42:354–364.
- Gupta S.K. y Sinha S.N. 1996. Effect of axial diffusion and fiber deformation on the performance of purge gas permeator. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 35, 11:4375 – 4378.
- Huang S. H., Hu C. C., Lee K. R., Liaw D. J., Lai J. Y. 2006. Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes. *European Polymer Journal*. 42, 1:140–148.
- Lin W., Chung T. 2000. The physical aging phenomenon of 6FDA-Durene Polyimide Hollow Fiber Membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 38:765–775.
- Lin W. H., Chung T. S. 2001. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*. 4838:1–11.
- Liu Y., Chung T.S., Wang R., Li D.F., Chung M.L. 2003. Chemical cross-linking modification of polyimide/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res*. 42:1190–1195.
- Liu Y., Wang R., Chung M.L. 2001. Chemical modification of polyimides for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 189:231–239.
- Nakanishi K. 1962. *Infrared absorption spectroscopy – practical*. Nankodo Company Limited.
- Ohya H. 1996. *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*; Gordon & Breach: Tokyo.
- Prasad R., Shaner R. L., Doshi K. J. 1994. *Polymeric gas separation materials* (Ed. D. R. Paul, Y. Yampol'skii). 531. Boca Raton, CRC Press.
- Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K. I. 1992. Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl substituted phenylenediamines. *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys*. 30: 907.
- Wang R., Cao C., Chung T. S. 2002. A critical review on diffusivity and the characterization of diffusivity of 6FDA–6FpDA polyimide membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 198: 259–271.
- Wang S., Hawboldt K., Abedinzadegan Abdi M. 2006. Novel dual-Membrane gas-Liquid contactors: Modelling and concept analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45(23):7882 – 7891.
- Yoshino M., Nakamura S., Kita H., Okamoto K., Tanihara N., Kusuki Y. 2003. Olefin/paraffin separation performance of asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA–DDBT copolyimide. *Journal of Membrane Science*. 212:13–27.

**LOS PROCESOS DE MEMBRANA EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES
GASEOSOS: EL CASO DE LOS COV**

**Georgette Rebollar-Pérez¹
Emilie Carretier¹
Philippe Moulin¹**

¹ *Université Paul Cézanne Aix Marseille, Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2 –UMR 6181) DPPE, Europôle de l'Arbois, BP 80, Bâtiment Laennec, Hall C 13545 Aix en Provence Cedex 04, France.
georgette.rebollar-perez@univ-cezanne.fr*

*En: QUÍMICA Y SUSTENTABILIDAD AMBIENTAL. Tornero C. M. A., Bonilla y F. N., Cabrera M. C., Velasco H. Ma. de los A. (Eds.). 2009. Publicación especial de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México. pp. 65-81
ISBN: 978-607-487-103-6*

RESUMEN

Dentro del concepto de desarrollo sostenible, el buscar alternativas que lleven al mejor aprovechamiento de los recursos para maximizar la eficiencia de los procesos industriales se impone ante la creciente necesidad de reducir el impacto ambiental derivado de estas actividades. El tratamiento de efluentes gaseosos nocivos a la atmósfera es uno de los rubros de relevante importancia. En este marco conceptual, un primer paso es la modificación de la legislación ambiental, en materia de emisiones de gases y vapores industriales. Toca en seguida a los industriales buscar opciones que no mermen su productividad y que les permitan cumplir con esta nueva legislación ambiental. La permeación de vapor mediante la utilización de membranas es un proceso en plena etapa de desarrollo que ofrece una alternativa al tratamiento de efluentes industriales y al mismo tiempo permite la recuperación de compuestos reutilizables como los COV. La baja tasa de retorno de la inversión y el alto valor agregado de los compuestos recuperados hacen de la permeación de vapor un proceso económicamente factible de bajo impacto ambiental.

Palabras clave: desarrollo sostenible, permeación de vapor, recuperación de COV

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la sociedad industrial enfrenta el reto de modificar los procesos tradicionales de manera que cumplan con un crecimiento sustentable enfocando "el progreso social, económico y político que satisfaga las necesidades, deseos y aspiraciones humanas básicas globales sin dañar el ambiente", de acuerdo con la definición de desarrollo sustentable. Drioli y Fontananova (2004) expresaron a inicios del presente siglo que una forma de promover el crecimiento sustentable es adoptando una estrategia de intensificación de los procesos. Ello consiste en la adquisición de técnicas y aparatos o dispositivos que ayuden a mejorar sustancialmente la producción a nivel industrial. Este resultado puede lograrse principalmente mediante la reducción de los costos de producción, del tamaño de los equipos, en el consumo de energía, de los desechos generados, así como mejorando el control a distancia, los flujos de información y la flexibilidad de los procesos.

Desde hace un par de décadas, la ciencia y tecnología de las membranas han contribuido en gran medida a la innovación significativa tanto en la implementación de procesos como de desarrollo de productos dentro del marco de desarrollo sustentable. Los procesos unitarios a base de membranas pueden satisfacer los requerimientos del proceso de intensificación por sus diversas ventajas: son procesos que trabajan a bajas temperaturas, no involucran cambios de fase o adición de químicos peligrosos, son operacionales y conceptualmente simples, son moldeables y fácilmente escalables y consumen menos energía que los procesos tradicionales de separación física (adsorción o criogénicos). Todo lo anterior permite un decremento sustancial en las relaciones entre el tamaño del equipo/capacidad de producción, en el consumo energético y/o la generación de residuos dando como resultado soluciones más económicas y técnicamente sustentables.

Sin embargo, algunas de las limitantes actuales para adaptar las operaciones unitarias de membrana en los procesos industriales a gran escala pueden ser atribuidas a las limitaciones operacionales de las membranas disponibles, como la baja permeabilidad y selectividad y su baja resistencia química y térmica. A ello se suman los escasos estudios referentes a la hidrodinámica de fluidos y el limitado entendimiento de la interacción entre los compuestos a separar y las membranas. Por ello, es necesario seguir impulsando la investigación relativa a los aspectos fundamentales de todos los procesos de membrana existentes y de los que están en desarrollo. Este trabajo es multidisciplinario pues debe involucrar también estudios de investigación sobre la dinámica y evolución de los procesos y de sistemas de control, lo cual ofrece interesantes oportunidades de desarrollo de diseños y la optimización de la producción innovadores.

La emisión de componentes gaseosos a la atmósfera ha representado uno de los problemas ambientales más tratados a nivel internacional en las últimas décadas. La reducción de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico figura entre las principales medidas correctivas para mitigar los efectos adversos de la contaminación del aire. El avance en la investigación y el desarrollo de la ciencia de las membranas han promovido las ventajas de estos procesos, transformándolos en opciones económicamente viables para el tratamiento de efluentes gaseosos a diversas escalas. Es por ello que este capítulo se enfoca a revisar sus principios básicos de funcionamiento para entender su aplicación en el tratamiento de emisiones gaseosas.

OBJETIVOS

Este capítulo tiene como objetivo presentar una revisión de los procesos de separación de membrana utilizados en el tratamiento de efluentes gaseosos con el objetivo de reducir las emisiones atmosféricas, particularmente de los compuestos orgánicos volátiles, bajo el marco de desarrollo sustentable.

LOS COV EMITIDOS A LA ATMOSFERA: DEFINICIÓN

De acuerdo con el Instituto Nacional de Energía (INE, 2008), los compuestos orgánicos volátiles distintos del metano, COVDM o COV, son considerados compuestos de efecto invernadero indirecto debido a que contribuyen a la formación de ozono en la atmósfera baja (a saber, el ozono troposférico, un gas de efecto invernadero GEI directo) y modifica el tiempo de vida del metano.

Las fuentes de emisiones de COV atmosféricas son diferentes y variadas y dependerán de la actividad productiva de cada zona o región geográfica. Las emisiones de COV han atraído particularmente la atención de las leyes y normas ambientales en las últimas décadas, debido a su creciente presencia en el aire y dadas sus propiedades dañinas e incluso tóxicas de algunos de estos compuestos. Si nos enfocamos nada más en México, a nivel nacional de acuerdo con el inventario de gases de efecto invernadero publicado por el INEGI en el 2002, durante en el periodo de 1990 a 2002, las emisiones de COV a la atmósfera incrementaron hasta

84.6% en este periodo. El Cuadro 1, sintetiza los rubros industriales que emiten de manera más importante contaminantes de tipo COV. Se puede observar que en el mismo periodo, la industria de fabricación de papel emitió COV a la atmósfera en mayor porcentaje, seguida por la de producción de asfalto y la industria petrolera.

Cuadro 1. Evolución del total de compuestos volátiles emitidos en distintos procesos industriales en México entre 1990-2002 (en miles de toneladas)

Industria	1990	1992	1994	1996	1998	2000	2002
Petróleo							
Almacenamiento	116.36	118.57	125.52	118.18	121.98	117.21	121.85
Refinación	38.9	39.64	41.96	39.51	40.78	39.18	40.73
Desint. catalítica	9.47	8.7	11.92	12.08	11.79	12.01	12.67
Prod. de asfalto	288	320	423.6	245	260.7	474.8	387.5
Prod. de vidrio	1.61	2.04	3.12	2.89	3.3	2.68	3.02
Prod. de amoniaco	12.37	12.58	11.60	11.75	8.55	3.83	3.53
Productos químicos	22.45	23.90	22.92	25.09	27.50	28.35	29.44
Hierro y acero	0.48	0.44	0.45	0.56	0.61	0.65	0.54
Fabr. de papel	692.49	672.02	1241.8	1389.9	1513.6	1614.3	1583.4
Bebidas alcohólicas	36.69	37.67	42.68	35.85	39.36	31.64	28.7
Panificación y otros alimentos	42.28	47.55	57.14	57.02	61.19	63.75	66.54
Pinturas y barnices	57.7	66.62	94.44	89.77	102.81	134.67	117.34
Impermeabilizantes	8.9	8.7	9.2	18.3	17.8	17.1	14.1
Tinta para impresión y escritura	ND	ND	10	14.7	20.4	20.2	24.7
Solventes	57.79	51.78	67.76	57.53	69.29	73.83	64.36

(INE, 2002)

Un compuesto aromático volátil puede definirse como una sustancia que tiene en su estructura básicamente átomos de carbono e hidrógeno, sin incluir al metano, en los cuales el hidrógeno puede ser sustituido por halógenos, azufre o nitrógeno, exceptuando los óxidos de carbono y los carbonatos, y que tiene una presión de vapor superior o igual a 0.01 kPa a 293 K (20 °C); dicho de otra manera, son volátiles a temperatura ambiente. Sus fuentes pueden ser tanto naturales como antropogénicas (Ministerio de la Ecología, la Energía y el Desarrollo Sustentable en Francia, 2008).

La familia de compuestos orgánicos volátiles agrupa varios miles de compuestos distintos como los hidrocarburos (de petróleo) o solventes, los cuales tienen características variables e impactan de manera directa la salud de los seres vivos, pues muchos son cancerígenos o tóxicos. Una gran mayoría de estos compuestos entran en la clasificación de los combustibles pero también se encuentran en muchos otros productos como las pinturas, tintas, pegamentos, quita manchas e incluso hasta en los cosméticos. Se emiten principalmente en los procesos de combustión de los carburantes (gases de chimenea) o por evaporación en su proceso de fabricación, almacenamiento o utilización. Los efectos de estos compuestos varían dependiendo de la naturaleza y composición de los mismos. Pueden ir desde la irritación olfativa, pasando por las insuficiencias respiratorias,

hasta provocar deformaciones mutagénicas y cancerígenas, como en el caso del benceno y algunos hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos (Actu-environnement, 2009).

Es por ello que en México se ha publicado una lista donde se indican los COV de alto riesgo para la salud de los seres vivos con las concentraciones máximas permisibles de emisión a la atmósfera, registrada la norma NOM-052-SEMARNAT-1993.

En consecuencia, la necesidad de establecer normas y la actualización de la legislación en nuestro país, en materia de emisiones ambientales, se ha hecho inminente para disminuir el impacto ambiental ocasionado por esas miles de toneladas emitidas año con año.

LEGISLACIÓN EN MATERIA DE EMISIONES ATMOSFÉRICAS DE COMPUESTOS COV

Desarrollar y establecer normas o una legislación que permita reducir el deterioro atmosférico es un proceso evolutivo lento. A nivel mundial, cada país norma sus emisiones de acuerdo a la calidad de las mismas la cual, a su vez, está en función de sus actividades socio-económicas. Los inventarios de emisiones llevados por los países industrializados son un ejemplo de una herramienta indispensable que ayuda al desarrollo y evolución de dichas normas (Giordan, 2002). En el ámbito general, los contaminantes de tipo COV se encuentran entre los más regulados debido a su alto índice de toxicidad y daño a la biosfera, como se mencionó anteriormente, especialmente en el ámbito internacional y bajo los términos de desarrollo sustentable (US EPA, 2008; Amann, 2008; Environment Canada).

En vista de las modificaciones de la legislación ambiental internacional, en México se han revisado y creado varias normas para clasificar, almacenar y establecer los límites máximos permisibles de emisión de los contaminantes COV tóxicos y nocivos para el ambiente. Dichas normas están publicadas en el Diario Oficial de la Federación y entran en vigor al día siguiente de ser aprobadas. Entre las normas concernientes a los compuestos orgánicos volátiles están las siguientes (Semarnat, 2009):

- NOM-052-SEMARNAT-2005
- NOM-075-ECOL-1995 (NOM-075-SEMARNAT-1995)
- NOM-092-ECOL-1995 (NOM-092-SEMARNAT-1995)
- NOM-121-ECOL-1997 (NOM-121-SEMARNAT-1997)
- NOM-123-ECOL-1998 (NOM-123-SEMARNAT-1998)
- NOM-042-SEMARNAT-2003
- NOM-044-SEMARNAT-2006
- NOM-076-ECOL-1995 (NOM-076-SEMARNAT-1995)

PANORAMA GENERAL DEL TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES DE TIPO COV

En la actualidad es cada vez más frecuente la implementación de tratamientos de emisiones que contienen COV. Las fuentes de emisión de COV no tratados pueden representar un riesgo de incendio o explosión al contacto con fuentes de calor (CCIP, 2008). Existen varios procesos de tratamiento de efluentes que contienen principalmente compuestos de tipo COV, los cuales pueden ya sea destruir el contaminante o recuperarlo. Los procesos de recuperación de los compuestos pueden resultar convenientes para su reciclaje o reuso.

Entre los procesos destructivos se encuentran la oxidación térmica o catalítica y los tratamientos biológicos (biofiltros, biolavado). La oxidación está entre los procesos frecuentemente utilizados. Sin embargo, este proceso presenta la desventaja de tener costos elevados de operación; los productos del tratamiento son generalmente gases de efecto invernadero, los cuales se suman a las fuentes de emisión de otros sectores, o bien compuestos corrosivos que dañan el equipo; requiere de un alto consumo energético, como en el caso de la oxidación catalítica, que opera a temperaturas superiores a los 500 °C; crea desechos secundarios, con la disposición del catalizador; o puede generar subproductos de reacción biológica igualmente tóxicos que la molécula original cuando se usan los procesos biológicos.

Dentro de los procesos que permiten la recuperación de compuestos se encuentra la condensación, la absorción, la adsorción y los procesos de membrana. La adsorción sobre carbón activado es uno de los procesos más económicos y eficientes en la eliminación de contaminantes. Además del carbón activado, las zeolitas y algunos polímeros adsorbentes se están convirtiendo en materiales frecuentemente utilizados en este proceso. Sin embargo, estos procesos recuperativos sólo transfieren el contaminante de la fase gaseosa a otra (líquida o sólida), necesitando acoplar un proceso unitario adicional para efectuar una correcta disposición de los desechos.

En todo caso, la selección de un proceso de tratamiento dependerá en gran medida de la cantidad de flujo y la concentración de compuestos COV del efluente a tratar. La Figura 1, muestra el posicionamiento de los diferentes procesos de tratamiento de las emisiones en función de estas dos variables. Otros criterios importantes de selección de un tratamiento son la naturaleza del contaminante y el costo del tratamiento. El uso de uno o varios de estos procesos combinados permite a los industriales respetar los valores de los límites máximos permisibles establecidos en materia de emisiones atmosféricas a través de los diferentes organismos reguladores de la calidad del aire en diferentes países. Entre estos procesos, los procesos a base de membrana ofrecen la ventaja de ser fácilmente maniobrados, así como de recuperar los compuestos con un alto grado de pureza sin generar residuos tóxicos directos o subproductos indeseables, contrariamente a los procesos en donde los compuestos son solamente transferidos de una fase gaseosa a otra. Más aún, el consumo energético de los procesos de membrana es menor que el de los otros procesos (Drioli y Fontananova, 2004). Es por ello que los procesos de membrana representan una alternativa rentable a la utilización de los procesos

convencionales de tratamiento de efluentes gaseosos para la recuperación de COV. Dentro de la tecnología de las membranas, este proceso recibe el nombre de permeación de vapor.

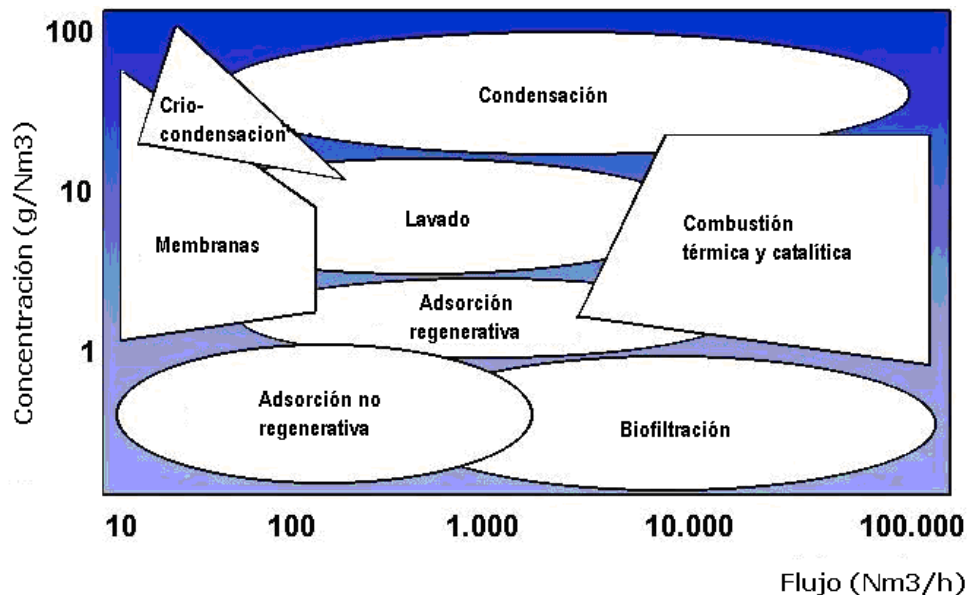


Figura 1. Posicionamiento de los procesos de tratamiento de los efluentes gaseosos en función del flujo y de la concentración de contaminantes (Heymes, 2002)

LA PERMEACIÓN DE VAPOR

PRINCIPIO BÁSICO DE OPERACIÓN DE UNA MEMBRANA

El funcionamiento de una membrana de permeación de vapor se puede comparar al de un filtro; la membrana deja pasar ciertos compuestos, mientras retiene otros. El flujo que atraviesa la membrana recibe el nombre de *permeado* y el que queda retenido es el *residuo*. En el caso de la separación de gases, una membrana generalmente "extrae" o "filtra" los componentes que se encuentran en menor cantidad en la corriente a tratar, concentrándolos en el permeado. Dicho modo de operación minimiza el área de separación requerida y en consecuencia contribuye a reducir el costo de la unidad de tratamiento. Este es el caso de las membranas utilizadas para tratar emisiones de COV. Las membranas fabricadas en la permeación de vapor tienen la característica de ser altamente selectivas para dejar pasar compuestos específicos y llevar a cabo una separación deseada con rendimientos adecuados (> 90% de eliminación de contaminantes). Los compuestos que atraviesan la membrana lo hacen siguiendo generalmente un mecanismo de transporte de masa llamado de solución-difusión. Brevemente, en este mecanismo los componentes a separar son adsorbidos sobre la superficie de la membrana del lado de la alimentación, se difunden a través del espesor de la membrana y finalmente se desorben del lado del residuo. La fuerza motriz que permite esta transferencia puede lograrse mediante un gradiente de presión; dicho gradiente puede generarse ya sea mediante la aplicación de vacío o haciendo circular un gas

inerte del lado del permeado, o bien usando un compresor para incrementar la presión de la alimentación y forzar el paso de los compuestos deseados a través del espesor de la membrana; una combinación de ambos también puede ser contemplada para aumentar la tasa de transferencia de masa. La configuración final dependerá en gran medida del costo de operación y de las características requeridas para cada corriente de entrada y salida. La Figura 2, muestra un esquema general de un proceso de separación a base de membranas.

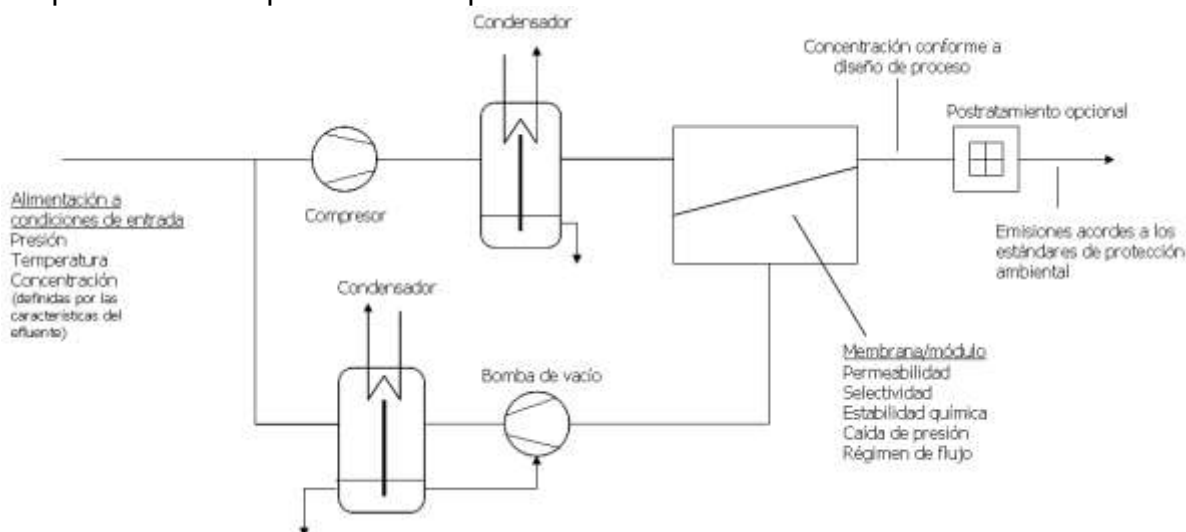


Figura 2. Esquema general de un proceso de separación a base de membrana (Tomado de Ohlrogge, 2006)

La cantidad de flujo de un compuesto que atraviesa una membrana de un espesor determinado debido a un gradiente de presión se denomina *permeabilidad*. Las diferencias en la permeabilidad de los compuestos que atraviesan una membrana dada resultan, entre otras razones, de las interacciones fisicoquímicas compuesto-membrana (Pandey y Chauhan, 2001). La capacidad de tratamiento de una unidad depende mucho del espesor de la membrana: entre más delgada sea la membrana mayor es la cantidad de compuestos que la atraviesan por unidad de área y de tiempo (o flujo de permeado).

El compuesto permeado queda muchas veces suficientemente concentrado para ser recuperado en una unidad de condensación. Si no es el caso, el flujo de permeado puede pasar a una segunda unidad de permeación de vapor o ser reciclados a la unidad de separación (Wijmans *et al.* 2004). Los procesos por permeación de vapor pueden tratar efluentes cargados con COV (del orden de 50 000-100 000 ppm COV) pero su eficiencia disminuye cuando se desea obtener bajas concentraciones residuales. En general la permeación de vapor no se utiliza para disminuir las concentraciones a menos de 200 ppm puesto que el flujo de permeado y el área de membrana requerida aumentan rápidamente, lo que implica un incremento en los costos totales. Por esta razón, en muchas ocasiones se escoge acoplar dos tipos de procesos para el tratamiento de un efluente. La combinación de los procesos de permeación de vapor con otros como la absorción (Majumdar *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2004) o incluso de condensación también son económicamente

viables y el rendimiento total supera la operación de los procesos aplicados de manera individual. El acoplamiento entre un proceso de membrana con otro de separación (adsorción, lavado, etc.) se denomina proceso híbrido de membrana.

LOS MÓDULOS DE MEMBRANA

Las membranas pueden fabricarse en forma de hojas planas, tubulares, espirales, capilares o como fibras huecas y ser acomodadas en dispositivos llamados *módulos*, confiriendo a las membranas áreas específicas diferentes (la razón entre el área de la membrana y el volumen ocupado por el módulo), como se puede observar en la Figura 3. La compactidad es un criterio importante en la aplicación de la permeación de vapor a escala industrial ya que las unidades pequeñas son fácilmente adaptables a los procesos preexistentes.

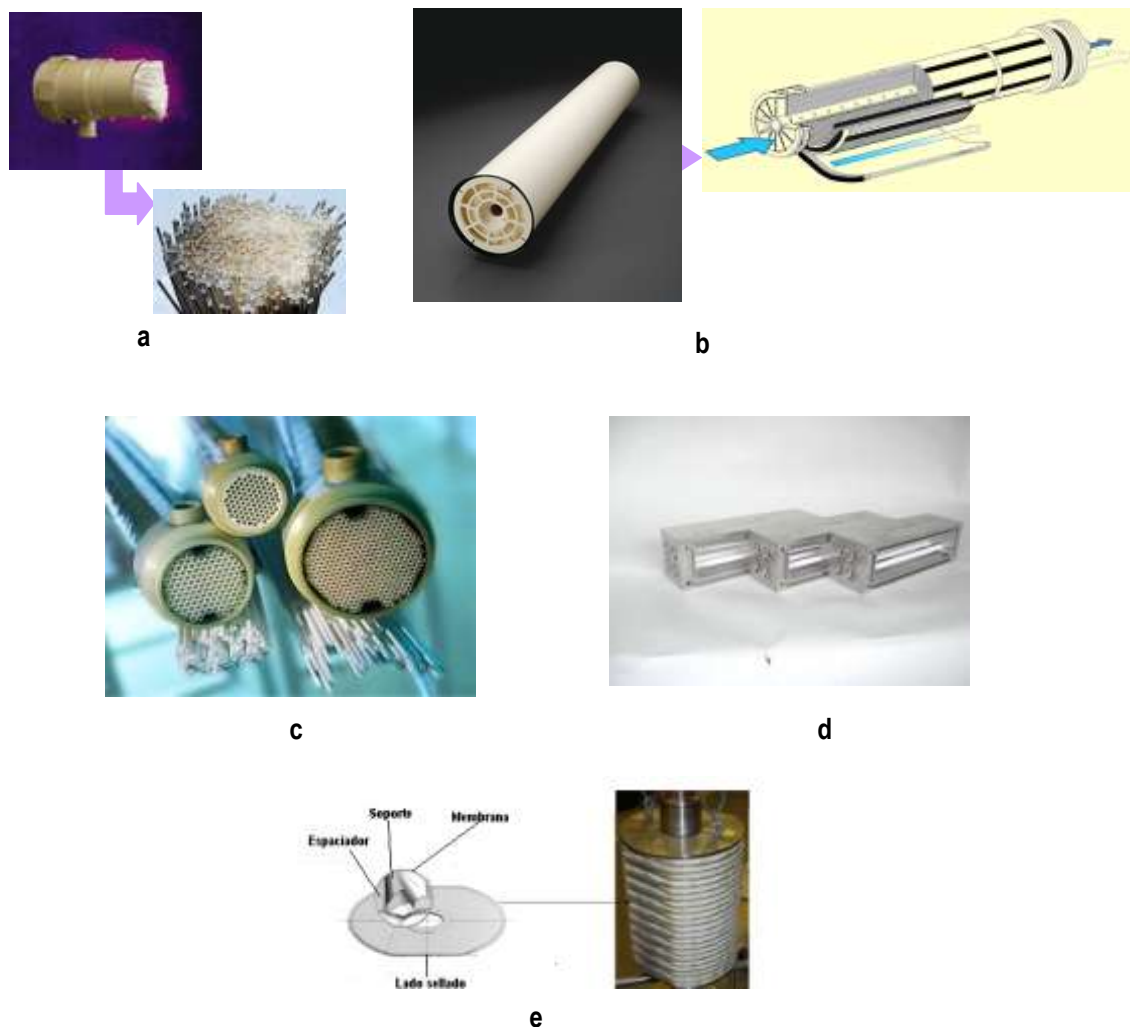


Figura 3. Los distintos tipos de módulos de membrana: a. fibras huecas; b. espirales; c. capilares; d. tubulares; e. planos.

(Fuentes: Pall Corporation, 2008; GeaFiltration, 2008; Millipore, 2008; Pervatech, 2007; GKSS, 2009)

Las geometrías más usadas en la permeación de vapor son las de tipo fibra hueca, capilar y espiral pues éstos ofrecen grandes superficies de transferencia de masa en volúmenes relativamente compactos. Las principales características de los módulos mencionados se presentan resumidas en el Cuadro 2. Los módulos de fibras huecas están compuestos por numerosas fibras ultrafinas acomodadas al interior de un tubo y sostenidas por medio de resina en las extremidades. Las fibras generalmente tienen un diámetro exterior entre 1000 y 50 μm y un diámetro interior de 800 a 25 μm . Pueden acomodarse hasta 0.1 - 2 millones de fibras en un solo módulo de 20 cm de diámetro interior. El área específica de este tipo de módulos puede alcanzar los 10 000 m^2/m^3 (Humphrey et Keller, 2001).

Cuadro 2. Características principales de los módulos de membrana

Parámetro	Tipo de módulo				
	Plano	Espiral	Tubular	Capilar	Fibras huecas
Costo de fabricación US\$/m ²	50-200	5-100	50-200	10-50	5-20
Razón superficie/ volumen (m ² /m ³)	100-400	300-1000	< 300	600-1200	< 30,000
Dimensiones	Diámetro 35-76 cm Espesor < 100 μm	Longitud: 1- 1.5 m Diámetro: 10-30 cm	Diámetro > 10 mm	Diámetro 0.5-10 mm	Diámetro < 0.5 mm
Superficie estándar de módulo (m ²)	5-10	20-40	5-10	50-100	100-300
Caída de presión	Baja	Moderada	Baja	Moderada	Elevada

(Baker, 2006; Pearson, 2007)

Los módulos capilares son similares a los de fibras huecas, teniendo los capilares dimensiones de diámetros mayores, entre 500- 2000 μm . La diferencia entre los módulos de fibras huecas y el capilar yace en la entrada de la alimentación: en el primero el gas a tratar se introduce en el espacio entre el enchaquetado y las fibras, saliendo el permeado por el interior de las mismas; en el capilar, resulta más conveniente hacer circular la alimentación por el interior de los capilares (Baker, 2006).

Los módulos espirales han encontrado gran aceptación y utilidad a nivel industrial en el procesamiento de gas natural (Baker y Lokhandwala, 2008). Este tipo de módulos están formados por hojas selladas por tres bordes y espaciadas con ayuda de una estructura perforada para hacer circular el efluente a tratar. Estas hojas

se enrollan a lo largo de un tubo perforado, donde se colecta el permeado. El rollo se introduce posteriormente en un cilindro presurizado haciendo entrar el efluente a tratar por uno de las secciones y haciendo salir el residuo por el extremo opuesto (Humphrey y Keller, 2001).

Los módulos de membranas tubulares tienen una relación área/tamaño de módulo pequeña, por lo que hace a estos módulos un poco menos económicos, limitando su aplicación. A pesar de sus limitantes, este tipo de membranas se encuentran fácilmente en el mercado aunque la aplicación va dirigida al tratamiento de agua (Pervatech, 2007; Hyflux, 2009).

LOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS

Los materiales utilizados para la fabricación de membranas en los procesos que llevan su nombre se pueden dividir en dos grandes grupos: los orgánicos y los inorgánicos. Los materiales orgánicos son polímeros de diferente naturaleza y tienen características específicas las cuales van a depender de variables como la flexibilidad de la cadena, el peso molecular, el estado térmico del polímero (goma o vítreo), la cristalinidad, la porosidad etc. De esta forma se encuentran los polímeros flexibles (goma) y los polímeros de estructura vítrea o rígida (Pandey y Chauhan, 2001). En términos de la porosidad, las membranas se pueden subdividir a su vez en membranas porosas y densas. En el caso de las membranas porosas, la separación se llevará a cabo en base al tamaño y dispersión de los poros, mientras que en el caso de las membranas densas la separación deseada de dos gases cualesquiera estará determinada significativamente por la interacción entre los compuestos a separar y la matriz polimérica. Los polímeros flexibles (goma) sirven principalmente para separar los compuestos condensables y de gran tamaño molecular. Por el contrario, los polímeros vítreos, con estructuras más rígidas, restringen la movilidad de las moléculas entre las cadenas poliméricas. Así, este tipo de materiales separan las moléculas con base en su tamaño molecular, es decir, las moléculas más pequeñas atraviesan las membranas mientras que las más grandes quedan retenidas del lado de la alimentación. Los polímeros son el material preferido para la fabricación de membranas porque se pueden formar fácilmente capas delgadas.

Los polímeros de estructura flexible han encontrado gran utilidad en la permeación de COV debido a su permeabilidad selectiva hacia estos compuestos, lo que favorece su separación o recuperación (Javaid, 2005). Entre estos polímeros, el polidimetilsiloxano (PDMS) ha sido extensamente estudiado y utilizado para la fabricación o recubrimiento de membranas. Otros polímeros también utilizados para la separación de COV son las poliamidas utilizadas en la recuperación de monómeros, la separación de vapores de gasolina y la separación de mezclas de olefinas/parafinas (Liu *et al.*, 2006). Por otro lado, la alta selectividad y buenas propiedades mecánicas de algunos polímeros vítreos como del poli trimetilsilil propino (PTMSP) (Park *et al.*, 2004) o el polimetil pentino (PMP) (He *et al.*, 2002) han permitido su desarrollo para aplicarlos en procesos de separación a nivel industrial.

Las membranas inorgánicas tienen igualmente propiedades que permiten la separación de gases, sobre todo en lo referente a las mezclas de hidrógeno en hidrocarburos. Entre los materiales más utilizados para su fabricación se encuentran las cerámicas (Pandey y Chauhan, 2001) o las zeolitas (Flanders *et al.*, 2000). Las cerámicas resultan de la combinación de un metal (aluminio, titanio o zirconio) con un no-metal, formando óxidos, nitruros o carburos. Las más utilizadas son las de óxidos metálicos de aluminio o de zirconio. Las zeolitas son de silicato de aluminio con estructuras cristalinas. Estos materiales presentan una excelente resistencia a alta temperatura (hasta 800 °C, contra 300 °C de las membranas poliméricas), presiones elevadas, pH extremos o a la actividad química de algunos gases que podrían alterar la estabilidad física de un polímero (hinchamiento principalmente) (De la Iglesia *et al.*, 2006). A pesar de ello, la alta porosidad de los materiales inorgánicos puede resultar un inconveniente para las mezclas de gases no condensables porque disminuye la selectividad de la membrana. Es por ello que se prefiere en muchas ocasiones fabricar membranas compuestas donde el soporte es una base de material altamente poroso revestido de una capa fina (del orden de micrómetros) y densa de polímero, la cual lleva a cabo la separación de gas. El soporte poroso permite que la capa selectiva tenga una mayor resistencia mecánica, variando su espesor entre 0.5-2 μm . Estas membranas, también llamadas híbridas, tienen la ventaja de soportar condiciones de operación extremas, tales como altas temperaturas o presiones así como de alta resistencia a un medio químicamente agresivo (Pandey y Chauhan, 2001). La utilización de esta generación de membranas en la permeación de vapor está experimentando una rápida expansión (Liu *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2005).

LA PERMEACIÓN DE VAPOR APLICADA EN LA SEPARACIÓN DE COV

El desarrollo de membranas con buenas características de separación es un factor clave para la aplicación de esta ciencia en los procesos industriales. En 2000, un gran porcentaje de los procesos de permeación de vapor concernían a la separación de nitrógeno del aire, la deshidratación del aire y la separación del hidrógeno del amoníaco (Baker, 2002). Posteriormente se aplicaron en el tratamiento de gas natural, eliminando el CO_2 y el H_2S para evitar la corrosión de las tuberías; en la separación de parafinas de las olefinas en la industria petroquímica; en la recuperación de metano del biocomposteo, o del biogas; en la separación del amoníaco en su proceso de producción; y sobretodo en la recuperación de COV.

Recientemente, la permeación de vapor ha tomado importancia debido a su impacto económico positivo en la recuperación de COV (Baker, 2002) sobre todo en términos de recuperación del capital invertido. La tasa de retorno sobre la inversión (también conocida en inglés como ROI o Tasa Interna de Retorno, TIR) depende del tratamiento y puede ir desde 4 hasta 18 meses. El Cuadro 3, presenta una comparación de los procesos de separación para el tratamiento de efluentes gaseosos cargados con COV. Es importante hacer notar que aunque los costos de inversión no son bajos, una tasa de retorno entre 6 y 24 meses vuelve rentables estos procedimientos a corto plazo. La estimación del costo de un proceso de permeación de vapor será función del equipo requerido (compresores o bombas de

vacío y membranas), de los costos de operación (mantenimiento, mano de obra, remplazo de membranas) y de la fracción de compuesto perdido (Hao *et al.*, 2008).

Como se mencionó anteriormente, el futuro de la permeación de vapor es prometedor a nivel industrial (Baker, 2006). Se preveen mercados multimillonarios para la recuperación de hidrógeno del gas de combustión o purga y la separación de hidrocarburos ligeros en las petroquímicas. Se esperan de igual forma avances en la producción de gas natural, así como de la implementación industrial de las membranas a conductividad iónica para el tratamiento de los diversos efluentes gaseosos industriales (Baker, 2006).

Cuadro 3. Comparación entre los procesos empleados en el tratamiento de efluentes gaseosos (Baker, 2006)

Proceso de separación	Principio de separación	Flujos volumétricos y concentraciones	Costo en dls.
Adsorción	Sorción física o química en la superficie del sólido	1000-100 000 m ³ ·h ⁻¹ 1-50 g·Nm ⁻³	2-40 (de funcionamiento por m ³)
Absorción	Sorción física en una fase líquida o gaseosa	1000- 100 000 m ³ ·h ⁻¹ , 2-50 g·Nm ⁻³	100 - 1 500 (de instalación de una unidad)
Condensación	Enfriamiento para licuar el contaminante de la fase gaseosa	2000 N m ³ ·h ⁻¹ , > 10 g·Nm ⁻³	Costo de funcionamiento elevado cuando se utilizan fluidos criogénicos
Oxidación	Oxidación química con el aire, ya sea térmica o catalítica	< 30 000 N m ³ ·h ⁻¹ , 5-20 g·Nm ⁻³	ND
Separación con membranas	Difusividad y solubilidad	10-100 N m ³ ·h ⁻¹ , 50-300 g·Nm ⁻³ air	50-500 (de instalación de una unidad)
Bio filtros	Absorción en una fase sólida y degradación por microorganismos	< 100000 m ³ ·h ⁻¹	0.3-0.6 (por m ³ de aire tratado)

ND, información no disponible

CONCLUSIONES

La permeación de vapor se ha presentado como un proceso alternativo o complementario a los procesos tradicionales de tratamiento de una gran parte de las emisiones atmosféricas. Las principales ventajas de la permeación de vapor son la eficacia de recuperación de algunos compuestos, la cual puede ser superior al 90%,

así como el alto grado de pureza de los compuestos recuperados. Sin embargo, dentro del marco de tratamiento de efluentes a nivel industrial la permeación de vapor es más rentable en términos económicos cuando está acoplada a otro proceso de tratamiento convencional (generalmente la adsorción o la condensación). El costo global de la instalación y la puesta en marcha de un proceso de permeación de vapor es comparable a aquél de otros procesos convencionales, pero el tiempo de tasa de retorno es más corto. La permeación de vapor permite el tratamiento de efluentes gaseosos antes de emitirlos a la atmósfera para reducir las emisiones de contaminantes y respetar así los límites máximos autorizados por la legislación ambiental. Este proceso de membrana permite además el reciclado de materia prima, como en el caso de los COV empleados en la producción de polímeros, representando así una ventaja económica al proceso de recuperación, evitando al mismo tiempo la contaminación atmosférica.

REFERENCIAS

- Actu-environnement. 2009. Dictionnaire encyclopédique. Periodo de consulta: Febrero 2009.
- Amann, M. 2008. CAFE Report # 6: Analysis for the final CAFE scenario. Disponible en: <http://www.iiasa.ac.at/rains/cafe.html>
- Baker, R. W. 2002. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(6):1393-1411.
- Baker, R. W. 2006. Membrane technology in the chemical industry: future directions. *Membrane technology in the chemical industry*. S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, Wiley-VCH. pp 305-335.
- Baker, R.W. y K. Lokhandwala. 2008. Natural gas processing with membranes: an overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47:2109-2121.
- CCIP. 2008. Les composés organiques volatils. Chambre de commerce et d'industrie de Paris. Disponible en: www.environnement.ccip.fr/air/reduction/reglementation-cov.htm.
- CITEPA.2008. Emissions dans l'air. Disponible en: <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>.
- De la Iglesia, O., M. Pedernera, Mallada, R. Lin, Z., Rocha, J., Coronas, J., Santamaría, J. 2006. Synthesis and characterization of MCM-48 tubular membranes. *Journal of Membrane Science* 280(1-2):867-875.
- Drioli, E. y E. Fontananova. 2004. Membrane technology and sustainable growth. *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A12):1557-1562
- Enviroment-Canada. 2008. Disponible en: www.ec.gc.ca/
- Flanders, C. L., V. A. Tuan, R. D. Noble y J. L.Falconer. 2000. Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZSM-5 membranes. *Journal of Membrane Science* 176(1):43-53.
- GeaFiltration. 2008. Disponible en: <http://www.geafiltration.com/>.
- GKSS, Membranes for fuel cell and hydrogen technology. Disponible en: <http://www.s-h2.de/downloads/nunes.pdf>. Periodo de consulta: marzo 2009.

- Hao, J., P. A. Rice y S. A. Stern. 2002. Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams. *Journal of Membrane Science* 209(1):177-206.
- Hao, J., P. A. Rice y S. A. Stern. 2008. Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Science* 320(1-2):108-122.
- He, Z., I. Pinnau y A. Morisato. 2002. Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation. *Desalination* 146 (1-3): 11-15.
- Humphrey J. L. and G. E. Keller. 2001. Les procédés membranaires. Procédés des séparation: Techniques, sélection, dimensionnement. Paris, DUNOD: 205.
- Hyflux Membranes. Disponible en: <http://www.hyfluxmembranes.com/ferrocep.html>.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2002. Inventario Nacional de gases de efecto invernadero 2002. Disponible en: www.ine.gob.mx/cclimatico/descargas/inegei_2002_pis.pdf.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2002. Inventario de emisiones de metano y los gases precursores de ozono en las industrias del petróleo y el gas natural, en México. Actualización 2003. Disponible en: www.ine.gob.mx/cclimatico/descargas/inegei_2002_ef_petroleo.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2008. Cambio climático en México. Disponible en: http://cambio_climatico.ine.gob.mx/comprendercc/qsehaceparamitigarelcc/ambitonacional.html
- Instituto nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Inventario nacional de gases de efecto invernadero 2002. Disponible en: http://www.ine.gob.mx/cclimatico/descargas/inegei_2002_pis.pdf.
- Javaid, A. 2005. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal* 112(1-3):219-226.
- Liu, L., A. Chakma y X. Feng. 2006. Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes. *Journal Memb. Sci.* 279(1-2): 645-654.
- Liu, S., W. K. Teo, X. Tan y K. Li. 2005. Preparation of PDMSvi-Al₂O₃ composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams. *Sep. Purif. Technol.* 46(1-2): 110-117.
- Millipore. Disponible en: www.millipore.com.
- Ministère de l'écologie, de l'énergie du développement durable et de l'aménagement du territoire. 2008. Arrêté ministériel du 2 février 2008, France. Disponible en: <http://www.basse-normandie.ademe.fr/>.
- D.O.F. 1993. NOM-052-SEMARNAT-1993 (antes NOM-052-ECOL-1993). Que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- D.O.F. 1995. NOM-075-SEMARNAT-1995 (antes NOM-075-ECOL-1995). Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías de petróleo.

- D.O.F. 1995. NOM-076-ECOL-1995 (NOM-076-SEMARNAT-1995). Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizan para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular de 3,857 kilogramos nuevos en planta.
- D.O.F. 1995. NOM-092-ECOL-1995 (NOM-092-SEMARNAT-1995). Que regula la contaminación atmosférica y establece los requisitos, especificaciones y parámetros para la instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo ubicadas en el valle de México.
- D.O.F. 1997. NOM-121-ECOL-1997 (NOM-121-SEMARNAT-1997). Que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmosfera de compuestos orgánicos volátiles (COVs) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios: carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.
- D.O.F. 1998. NOM-123-ECOL-1998 (NOM-123-SEMARNAT-1998). Que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso domestico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.
- D.O.F. 2003. NOM-042-SEMARNAT-2003. Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel, así como de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos.
- D.O.F. 2006. NOM-044-SEMARNAT-2006. Que establece los máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales, hidrocarburos no metano, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, partículas y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos, así como para unidades nuevas con peso bruto vehicular mayor a 3857 kilogramos equipados con este tipo de motores.
- Ohlrogge, K. and K. Stürken. 2006. The separation of organic vapors from gas streams by means of membranes, *en* Membrane technology in the chemical industry, S.P. Nunes and K.-V. Peinemann Eds. Wiley-VCH. p 93.
- Pall Corporation. Disponible en: www.pall.com.
- Pandey, P. y R. S. Chauhan. 2001. Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science* 26(6):853-893.
- Park, H. B., Y. K. Kim, J. M. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee. 2004. Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science* 229(1-2):117-127.
- Person. 2007. X-MEM1. Disponible en: www.person.sdu.d.
- Pervatech. The Ceramic Pervaporation Membrane. Disponible en: <http://www.mamut.net/pervatechbv/subdet3.htm>.
- Semarnat (Secretaría de medio ambiente y recursos naturales). 2009. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Pages/normasoficialesmexicanasvigentes.aspx>

USEPA. National Air Quality and Emissions Trend Report. Disponible en:
<http://www.epa.gov/ebtpages/air.html>.

Wijmans, J.G., Z. He, T. T. Su, R.W. Baker, I. Pinnau. 2004. Recovery of perfluoroethane from chemical vapor deposition operations in the semiconductor industry. *Separation and Purification Technology* 35:203-213.

AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Manuel Sánchez Cantú¹
Lydia María Pérez Díaz¹
Oscar Arroyo Porras¹
María de los Ángeles Velasco Hernández¹

¹Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, Puebla. México
mscantu10@hotmail.com

RESUMEN

Por más de doscientos años el suministro de energía a nivel mundial ha recaído casi en su totalidad en los hidrocarburos procedentes del petróleo. Sin embargo, la principal desventaja de utilizar energéticos derivados del petróleo es que día a día las reservas de petróleo disminuyen considerablemente. Otra desventaja es la contaminación atmosférica generada por el uso del diesel de origen petrolero, ya que la combustión de éste es una de las fuentes principales de los gases de efecto invernadero, además de otros contaminantes que incluyen a los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), CO, materia particulada y compuestos orgánicos volátiles. Entre otras fuentes básicas de energía disponibles se encuentran el gas natural, carbón, hidrológica y nuclear, no obstante, el renovado interés en la energía obtenida de biomasa tiene su origen principalmente en la necesidad de la disponibilidad de fuentes alternativas de energía, en la protección al medio ambiente y al incremento de la necesidad de energía debido al aumento en la población y a la industrialización. El biodiesel, una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos, es un combustible limpio derivado de aceites vegetales o grasas animales, el cual es una alternativa energética al uso del diesel obtenido a partir del petróleo. El presente estudio se basa en la revisión de los procedimientos disponibles para la producción de biodiesel, entre los que se encuentran principalmente el uso de catalizadores ácidos ó básicos en fase homogénea ó heterogénea.

Palabras clave: Fuentes alternativas de energía, transesterificación, catalizadores.

INTRODUCCIÓN

Debido a los efectos adversos de la combustión del diesel de origen petrolero (DP) ó petrodiesel, ha surgido la necesidad de producir fuentes alternativas de energía. En los Estados Unidos, la Directiva 2003/30/EC establece un contenido mínimo de 2 y 5.75% de bio-combustibles en los combustibles de origen petrolero y en el diesel usado para el transporte, para el 31 de Diciembre de 2005 y 2010, respectivamente. La Unión Europea ha establecido como objetivo asegurar un mercado del 20% para biocombustibles, en relación al total de los combustibles para motores para el año 2020 (Körbitz W. 1999).

En este sentido, las grasas y aceites de origen vegetal, ya sea en sus formas crudas o modificadas químicamente, ofrecen el potencial de sustituir una fracción de los destilados del petróleo y de petroquímicos del siglo XXI.

El biodiesel (BD), una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos (metil o etil ester), puede estar formado por el mismo ácido graso o diferentes ácidos entre sí mismos.

Los ácidos grasos son ácidos orgánicos lineales hidrofóbicos (insolubles en agua) que se diferencian por el número de carbonos y por la presencia de insaturaciones (dobles ligaduras entre los átomos), y que a la vez pueden diferenciarse en isómeros *cis* e isómeros *trans*) que le confiere características

químicas distintas, por ejemplo punto de ebullición más alto para los isómeros *cis*. La ausencia de esta doble ligadura se le conoce como ácidos grasos saturados. Existen ácidos grasos con más de una insaturación y se le denomina como ácido graso poliinsaturado. Es importante mencionar que la calidad del biodiesel se ve favorecida en presencia de estas insaturaciones *trans* (Vicente *et al.* 2006; Wade Jr. 2004; Carey *et al.* 1990).

El BD es una alternativa energética al uso del diesel obtenido a partir del petróleo, ya que ofrece varias alternativas como:

- biodegradabilidad
- naturaleza biorenovable
- contenido bajo en azufre
- baja toxicidad
- buenas propiedades para el transporte y almacenamiento
- alto número de cetano y
- baja volatilidad/flamabilidad (Toda *et al.* 2005; Srivastava *et al.* 2000; Lotero *et al.* 2005).

Entre los tratamientos que evitan los problemas asociados con la alta viscosidad de los aceites vegetales utilizados como combustibles de motores se encuentran: la dilución, microemulsificación, pirólisis y transesterificación con alcoholes de cadena corta, generalmente metanol o etanol (Vargas *et al.* 1998); siendo éste último el más utilizado. La glicerina formada durante la transesterificación también es de importancia por sus numerosas aplicaciones en los sectores alimenticios, cosméticos y farmacéuticos (Ebert, 1989).

La Figura 1, representa el esquema general de la reacción de transesterificación.

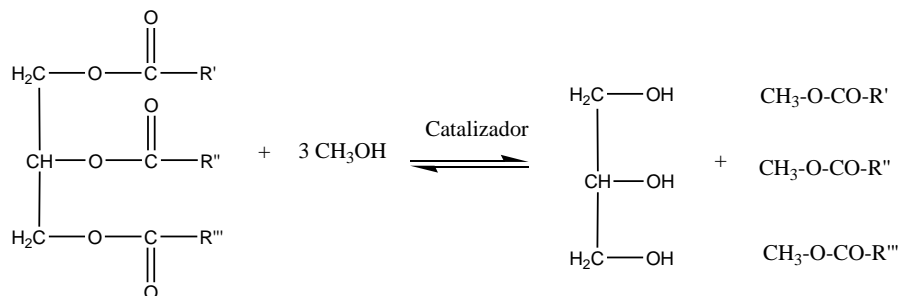


Figura 1. Esquema general de la reacción de transesterificación.

La transesterificación consiste de una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguidos por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y finalmente de monoglicéridos en glicerina, produciendo una molécula de éster por cada una de glicerina en cada paso. Estequiométricamente se requieren tres moles de alcohol por mol de triglicérido, pero en la práctica se emplea una mayor relación para desplazar el equilibrio hacia una mayor producción de ésteres. La selección del catalizador

para la transesterificación se basa en el contenido de ácidos grasos libres. Si el contenido de éstos es alto se lleva a cabo primero la esterificación catalizada por un ácido seguida por una transesterificación, tal como se muestra el mecanismo de reacción en la Figura 2.

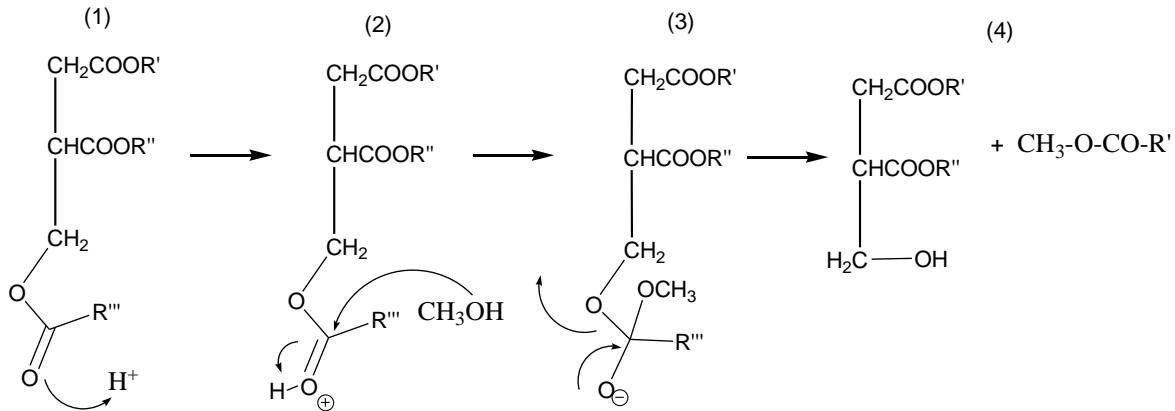


Figura 2. (1) En medio ácido se protona el oxígeno del carbonilo del triglicérido (2) el metanol reacciona como nucleófilo débil al carbonilo (3) se lleva a cabo un reordenamiento electrónico para producir el alcóxido (4) obtención del diglicérido y un monoglicérido R''' . El mecanismo continúa hasta la obtención de 3 monoglicéridos y de glicerol

Sin embargo, la velocidad de reacción es relativamente lenta y se requieren altas relaciones molares aceite/alcohol para desplazar la reacción a la izquierda (Figura 3) (Wade Jr. 2004; Carey, *et al.* 1990).

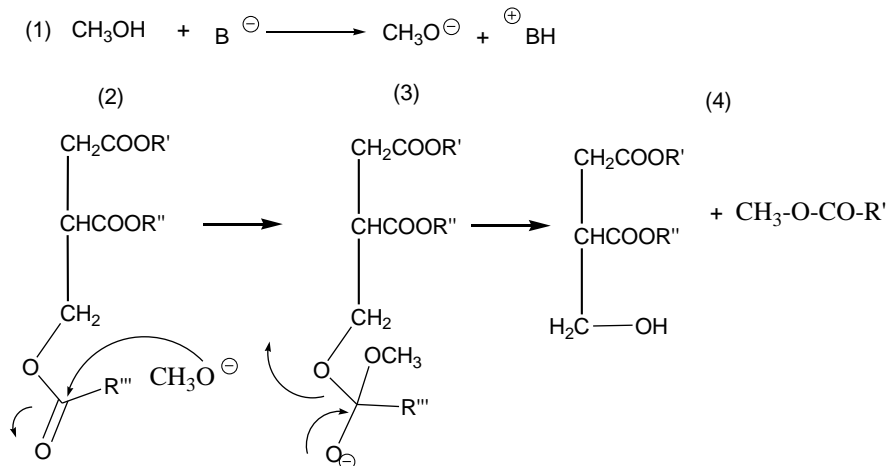


Figura 3. (1) Formación de la base (alcohol más una base KOH o NaOH), (2) ataque nucleofílico de la base sobre el carbonilo del triglicérido, (3) reordenamiento electrónico para producir el alcóxido correspondiente y obtención de un monoglicérido con un R''' (4) protonación del alcóxido y obtención del diglicérido correspondiente. El mecanismo continúa hasta la obtención de los 3 monoglicéridos y obtención de glicerol.

El biodiesel puede utilizarse puro o mezclado con el petrodiesel para producir mezclas, siendo las más comunes la B20 y B40 (20 y 40% de biodiesel, respectivamente). Éstas pueden emplearse en motores de combustión bajo diferentes condiciones de operación (Yoon et al. 2008).

El incremento en los niveles de producción del biodiesel no solamente se debe a las ventajas ambientales y tecnológicas descritas anteriormente, sino también a la intervención política en leyes ambientales que proporciona incentivos por el uso de biodiesel a través de reducción de impuestos. Estos incentivos son necesarios debido al alto costo del biodiesel con respecto al diesel extraído del petróleo. El costo elevado del biodiesel se debe principalmente al costo del aceite vegetal virgen. Por lo tanto, no es sorprendente que el BD producido a partir de aceites vegetales (por ejemplo, aceite puro de soya), sea más costoso que el diesel obtenido de la refinación del petróleo (Supple et al. 1999; Zhang et al. 2003).

Por lo tanto, es importante explorar alternativas para reducir sus costos de producción. En este sentido, los métodos que permiten la minimización de los costos de la materia prima son de especial interés. El uso de aceite quemado, es decir, aquel que ya ha sido utilizado para la preparación de los alimentos, para la producción de BD, es una manera efectiva para reducir el costo de la materia prima ya que se estima que el precio aceite quemado es de alrededor de la mitad del precio del aceite (Supple et al. 1999). Además, el uso del aceite quemado disminuye los problemas de contaminación debido a que la re-utilización de estos aceites de desecho puede reducir la responsabilidad del gobierno para la disposición de estos desechos, manutención de las cloacas públicas y tratamiento de las aguas de desecho. El hecho es que solamente un pequeño porcentaje de estos aceites son recolectados y usados para la producción de jabón (Encinar et al. 2005).

OBJETIVOS

- a) Realizar una revisión de los procedimientos para la obtención de biodiesel, principalmente aquellos que emplean catalizadores en fase homogénea ó heterogénea.
- b) Identificar los procedimientos de evaluación de la calidad del biodiesel.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

ACEITES Y ALCOHOLES EMPLEADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODISEL

Los aceites vegetales empleados como materia prima varían en sus propiedades físicas debido a sus distintas proporciones de ácidos grasos. Algunas de las diferencias se deben a sus distintos grados de insaturación. De esta manera, un alto contenido de ácidos grasos insaturados en los esteres mejora el funcionamiento del biodiesel a bajas temperaturas, sin embargo, la estabilidad a la oxidación disminuye. Por esta razón, las materias primas apropiadas para la producción de biodiesel son los aceites vegetales con una alta proporción de ácidos grasos insaturados que han

sido modificados a través de la ingeniería genética, por ejemplo el aceite de girasol con alto contenido oleico (Vicente *et al.* 2006).

En la literatura se ha reportado el uso de una amplia variedad de materias primas para la producción de biodiesel, las cuales incluyen diferentes tipos de aceites comestibles obtenidos a partir de la soya, arroz, canola, maíz, girasol, colza, oliva, coco, palma, avellana, lino, y semilla de algodón, entre otras (Haas *et al.* 2005). Otra fuente potencial para la producción de BD lo comprende el aceite quemado, el cual puede reducir los costos asociados con la producción del BD (Kulkarni *et al.* 2006), sin embargo aún existen muchas preguntas que deben responderse acerca de la optimización de la metanólisis del aceite quemado y la resolución de estas preguntas son de importancia para la manufactura del biodiesel (Encinar *et al.* 2005).

Los alcoholes que se han empleado son alcoholes de cadena corta tales como el metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol. Entre ellos el más preferido ha sido el metanol debido a su bajo costo y ventajas físicas y químicas (polaridad y que es el alcohol de cadena más corta). Éste puede reaccionar fácilmente con los triglicéridos y el catalizador puede disolverse en él más rápidamente en comparación con otros alcoholes. Ya que la acidez del etanol y de los alcoholes de cadena ramificada es baja, las reactividades de sus reacciones con los catalizadores para producir el ión alcóxido, el cual es el catalizador en la transesterificación, son reducidas.

El tipo de alcohol empleado en la transesterificación es muy importante ya que éste influencia la cinética de la reacción y las propiedades combustibles del biodiesel obtenido. El ester producido contiene en su estructura los enlaces del alcohol usado en la transesterificación, es decir los esteres monoalquílicos a través de la transesterificación se conocen como biodiesel. Este grupo alquilo del combustible es el radical alquilo del alcohol empleado. Si el alcohol utilizado es metanol, el biocombustible producido es un metil éster de ácidos grasos. En el caso del uso de etanol se produciría un etil éster, y así sucesivamente.

En consecuencia, la cadena del ácido graso y las porciones de los alcoholes contribuyen a las propiedades del éster graso y por ende vale la pena considerar las propiedades impartidas por otros alcoholes que podrían emplearse para la producción del biodiesel (Sanli *et al.* 2008).

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN FASE HOMOGÉNEA

Catálisis básica

Entre los catalizadores más utilizados en la transesterificación se encuentran el hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y metóxido de sodio. Estos son preferidos a los catalizadores ácidos y a la lipaza ya que los primeros son más rápidos (tiempos de reacción cortos), la reacción puede realizarse a temperatura ambiente, se requiere poca cantidad de catalizador (~1%) y los combustibles producidos con los catalizadores básicos no son corrosivos para las partes metálicas del motor, además de que las transesterificaciones catalizadas por ácidos requieren mayor cantidad de

alcohol que las reacciones catalizadas por bases (Rashid *et al.* 2008; Encinar *et al.* 2005; Kulkarni *et al.* 2006).

Sanli y colaboradores (Sanli *et al.* 2008) realizaron un análisis del efecto del tipo de aceite (girasol, maíz, soya, avellana, canola y algodón), alcohol (metanol, etanol, 2-propanol y 1 butanol) y catalizador (NaOH, KOH y H₂SO₄) en la reacción de transesterificación. A partir de sus resultados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- 1) El alcohol más adecuado para la producción de biodiesel es el metanol ya que cuando se empleó etanol, 2-propanol y 1-butanol la separación de la glicerina no pudo llevarse a cabo aún después de 48 h empleando temperaturas de 75, 77 y 110 °C, respectivamente.
- 2) Las condiciones de reacción para la obtención de BD es de: relación molar metanol/aceite de 6:1, 1.0% peso de KOH, temperatura ambiente y tiempo de reacción de 1 h.
- 3) Entre los aceites estudiados el aceite de girasol dio los mejores resultados mientras el aceite de algodón presentó los peores, en términos de conversión, viscosidad, así como valores libres y totales de glicerol. Además de que el tiempo de reacción fue relativamente mayor al de los otros aceites.
- 4) Al comparar al NaOH y al KOH se corroboró que los mejores resultados se obtuvieron al emplear que el hidróxido de potasio.

No obstante, a pesar de las ventajas mencionadas, la reacción de transesterificación no debe realizarse en medio alcalino si la concentración de ácidos grasos libres es mayor al 0.5%. Cuando los AGL reaccionan con el catalizador alcalino provocan la formación de jabón y agua, los cuales disminuyen la formación de los esterés e inhiben la separación del ester-glicerol-agua de lavado. Además la formación de jabón aumenta la viscosidad y ocasiona la formación de geles. En consecuencia, si el nivel de AGL excede el límite de 0.5% los catalizadores ácidos que son más tolerantes a los AGL, deberían ser utilizados.

Catálisis ácida

Actualmente la producción a escala industrial del BD incluye el uso de catalizadores básicos en fase homogénea obteniéndose altas velocidades de reacción y rendimientos elevados. Además de los aceites vírgenes empleados como materia prima existe un gran interés en el uso de fuentes de baja calidad que contienen un alto contenido de ácidos grasos libres. Estas fuentes presentan problemas importantes cuando son procesados con un catalizador básico. Los AGL provocan la formación de jabones que inhiben la separación del BD del glicerol. Esto provoca complicaciones en el proceso, ya que agrega costos adicionales asociados con el uso de varias unidades de separación para la eliminación de los productos saponificados. La rápida conversión del proceso catalizado por bases, comparado con el proceso ácido, se ve opacado por los altos costos asociados con el costo de los aceites vegetales vírgenes con bajas concentraciones de AGL. En ocasiones, el costo de tales aceites se aproxima al del petrodiesel.

En contraste, no se forma jabón con el catalizador ácido, por lo tanto pueden procesarse materias primas con altos contenidos de ácidos grasos libres de menor costo para la producción de biodiesel.

La influencia de las variables del proceso de la reacción de transesterificación ha sido estudiada por distintos autores (Ataya *et al.* 2007 y referencias dentro de ella). Los estudios realizados incluyen el examen del efecto del tipo de alcohol, de la temperatura, tipo y cantidad de catalizador. Los resultados indican que la temperatura de reacción, y no el tipo de alcohol, domina la velocidad de reacción y dictamina el tiempo requerido para alcanzar la conversión total. Otro resultado importante es que la conversión se incrementa con la temperatura, al aumentar la relación molar alcohol/aceite así como la concentración del ácido.

Al realizar un análisis de distintos tipos de ácidos se demostró que el ácido sulfúrico era el catalizador más efectivo para la reacción de transesterificación. Las condiciones de reacción que produjeron rendimientos mayores al 99% se llevaron a cabo con una relación molar 9:1 de metanol/aceite de soya, 120 °C y 1% peso de catalizador de H₂SO₄ (en base al aceite) para un tiempo de reacción de 19 horas (Goff *et al.* 2004).

La reacción de los ácidos grasos libres con el alcohol produce agua, la cual inhibe la esterificación de los AGL y transesterificación de los glicéridos. Recientemente Liu *et al.* (2006), reportaron que el agua inhibe la actividad catalítica del catalizador de H₂SO₄.

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EMPLEANDO CATALIZADORES SÓLIDOS.

Como se mencionó anteriormente, las rutas más reportadas para la conversión de aceites vegetales en biodiesel incluyen el uso de catalizadores básicos y ácidos fuertes en fase homogénea tales como NaOH, KOH, NaOCH₃, HCl y H₂SO₄ (Çetinkaya *et al.* 2004; Vicente *et al.* 2006; Sarma *et al.* 2005; Kulkarni *et al.* 2006).

Sin embargo, los catalizadores homogéneos presentan una serie de limitaciones. Debido a la naturaleza reversible de la reacción de transesterificación debe emplearse un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio para la producción de AEAGs, que posteriormente debe separarse y reciclarse. El catalizador se disuelve completamente en la capa de glicerina y parcialmente en los AEAG, lo que ocasiona que la separación de los productos sea una operación ardua. Como resultado, el biodiesel debe purificarse para eliminar el exceso de catalizador a través de una serie de lavados los cuales son lentos, tediosos y sobretodo, perjudiciales al medio ambiente. La glicerina contaminada con el catalizador tiene un valor reducido en el mercado y poco a poco se está volviendo un producto de desecho. Otro aspecto negativo de los procesos catalizados homogéneamente es que los catalizadores son corrosivos y no son re-utilizables. Además, involucran procesos relativamente complejos que envuelven el uso de uno o dos reactores y varias unidades de separación, lo que implica costos adicionales.

Por lo tanto, la transesterificación empleando tales ácidos y bases es incompatible con la química industrial sintética moderna que requiere procesos eficientes, selectivos y amigables al medio ambiente. Además, es importante notar que se promueve la formación de jabón al llevarse a cabo la reacción de aceites vegetales con un alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), en presencia de un catalizador alcalino homogéneo, lo cual conlleva una pérdida de producto y problemas asociados con la separación y purificación de los productos.

Una alternativa podría ser la transesterificación en metanol supercrítico la cual no requiere de catalizador. De hecho, en este caso, la reacción es muy rápida (menos de 5 minutos) y la ausencia de catalizador disminuiría los costos de purificación. Aunque algunas plantas en Europa emplean esta tecnología (Huber *et al.* 2006), la reacción requiere temperaturas muy altas (350-400 °C) y presiones de 100-250 bares, lo que implica altos costos de inversión. Por esta razón se espera que los catalizadores homogéneos convencionales sean reemplazados por catalizadores heterogéneos amigables al medio ambiente, debido principalmente a las regulaciones ambientales y a la simplificación de los procesos de producción.

El uso de catalizadores heterogéneos es ventajoso para la producción de biodiesel ya que éstos poseen la característica de que pueden ser re-utilizados y por ende, ser amigables al medio ambiente. Además, su uso conlleva a una separación de los productos más sencilla y mejor pureza ya que pueden eliminarse los lavados con agua (Reddy *et al.* 2006). Es claro que la introducción de un catalizador sólido para la producción de biodiesel podría reducir su precio de manera que el BD fuera competitivo con el diesel petrolero, desde el punto de vista económico.

Comparado con los procesos catalizados en fase homogénea, la transesterificación con catalizadores sólidos se produce a condiciones relativamente más severas, es decir, a presiones y temperaturas más altas que aquellas que se encuentran en los procesos homogéneos. Esto se debe al hecho de que los procesos catalizados por sólidos consisten en sistemas trifásicos (aceite, alcohol y catalizador), y por motivos de transferencia de masa, se prolonga la reacción de transesterificación.

En la literatura se reporta el uso de distintos materiales con características básicas entre los que se encuentran óxidos metálicos alcalino térreos y de transición (Singh *et al.* 2008), óxidos de lantánidos dopados con KF (Sun *et al.* 2008), óxidos de transición dopados con litio, sodio y potasio (Xie *et al.* 2007), alúminas dopadas (Bo *et al.* 2007), hidrotalcitas MgLa (Babu *et al.* 2008), MgAl dopadas con Na y K (Tittabut *et al.* 2008) y sin dopar (Cantrell *et al.* 2005), CaO (Reddy *et al.* 2006) y $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (Liu *et al.* 2008), entre otros. La investigación sobre la producción del biodiesel también ha incluido el uso de materiales sólidos con características ácidas como materiales zeolíticos (Twaiq *et al.* 1999), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y MeVOPO (donde Me es Al, Ga, Fe o Cr) (Di Serio *et al.* 2007), $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ sulfatada mesoporosa (Chen *et al.* 2007), $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y ácido nióbico (Kiss *et al.* 2008).

Las condiciones de reacción en cada sistema son variadas e involucran parámetros como presión, temperatura y tiempos de reacción, así como la naturaleza tanto del aceite precursor y del alcohol empleado. Además, debe considerarse un punto de gran importancia como lo es la temperatura óptima de activación del catalizador, ya que dependiendo de ésta se crearán diferentes tipos y cantidad de sitios ácido/básicos los cuales serán responsables de la actividad del catalizador en la producción de biodiesel, lo cual está íntimamente relacionado con el área específica del sólido y a su vez, con la cantidad de material empleado para la obtención del biodiesel (Lingfeng *et al.* 2007; Xie *et al.* 2006). Para que ciertas materias primas sean utilizadas en la producción de biodiesel el contenido de AGL debe ser menor al 0.5% (Basu *et al.* 1996). Esta reducción puede lograrse esterificando primero los AGL en presencia de un catalizador ácido. Este proceso de pre-tratamiento se ha empleado exitosamente empleando ácido sulfúrico (Koono *et al.* 1993), no obstante el uso de este catalizador homogéneo conlleva los problemas de proceso y separación mencionados anteriormente.

Una alternativa potencial para el procesamiento de este tipo de materias primas sería el desarrollo de un proceso que combinara las propiedades de los catalizadores ácidos y básicos mediante un primer pretratamiento con un catalizador sólido ácido para esterificar los AGL y posteriormente realizar la transesterificación con un catalizador sólido básico.

La producción de biodiesel utilizando catalizadores sólidos es ya una realidad tecnológica. En 2006 inició sus operaciones una planta comercial con capacidad de producción de 160,000 ton/año. La planta se basa en la tecnología Hesterfip-H desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP). El catalizador empleado es un óxido mixto de zinc y aluminio (Bloch 2006). El proceso opera a 200-250 °C pero no requiere recuperación del catalizador, los pasos de purificación de los productos son por lo tanto mas simples y se obtienen rendimientos muy altos de metil esterés. El glicerol producido con niveles altos de pureza (al menos del 98%) y se encuentra libre de sales contaminantes. Este aspecto es muy importante, desde el punto de vista económico ya que reduce el costo de la obtención de glicerol de alta pureza, incrementando la rentabilidad del proceso.

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL

Técnicas de análisis.

Las propiedades fisicoquímicas de los combustibles, en particular la composición química, posee un gran efecto sobre las características ambientales y económicas del diesel. Los grupos de hidrocarburos que se encuentran contenidos en el combustible diesel obtenido a partir del petróleo incluyen parafinas, naftenos, olefinas, dienos y aromáticos, por lo que ciertas propiedades como la volatilidad, punto de ebullición, número de cetano, dinámica y eficiencia de la combustión se encuentran en función de presencia y cantidad de estos hidrocarburos.

Los aceites empleados como materia prima tienen una estructura ligeramente diferente. Éstos contienen triglicéridos los cuales son mono, di- ó tribásicos en función de la composición de los ácidos grasos que los componen (Semenov *et al.* 2005).

Las técnicas de análisis comúnmente empleadas para la caracterización del biodiesel incluyen a la Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H) y a la cromatografía de gases (CG).

Espectroscopia de RMN ^1H .

En general las cadenas de ácidos grasos denotados anteriormente como R' , R'' , R''' varían en identidad y porcentaje de composición dependiendo del origen del triglicérido, por ejemplo en el aceite de soya, contiene un alto porcentaje de cadenas de ácidos grasos insaturados, donde R' , R'' y R''' son cadenas de ácidos grasos oleico, linoleico y linolénico respectivamente. El espectro típico del aceite de soya, muestra desplazamientos químicos y señales características (en CDCl_3 , Varian 200 MHz, Broker ARX-400, Broker Rheinstetten:Germany 400), como se muestra en el espectro (Figura 4).

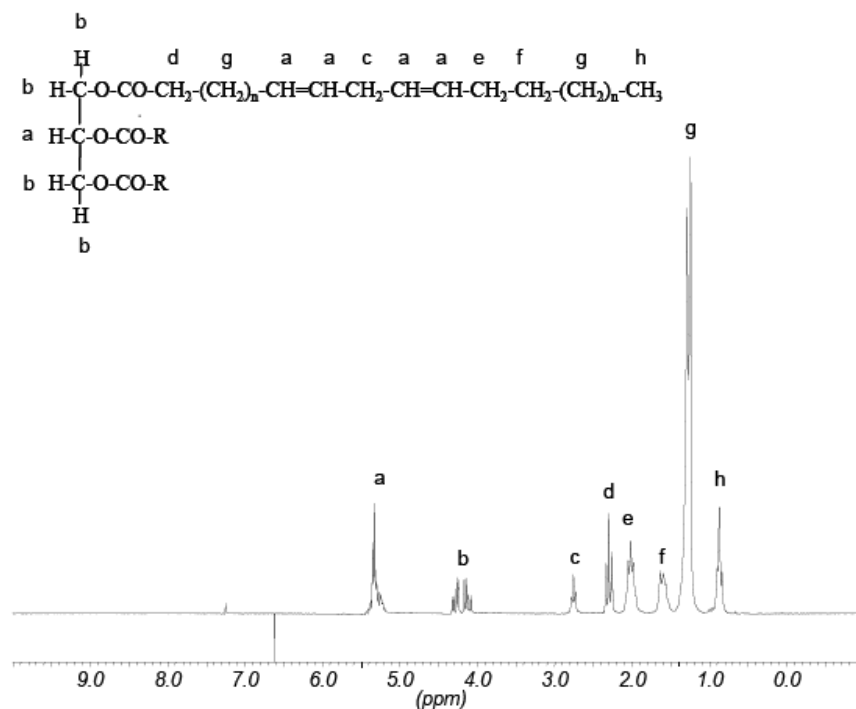


Figura 4. Espectro de RMN ^1H de aceite de soya.

Se denota con la letra **a** a los hidrógenos olefínicos y metínico del triglicérido con un desplazamiento químico en 5.1-5.5 ppm, como una señal múltiple, con la letra **b** los hidrógenos metilénicos, estos mismos hidrógenos se pueden diferenciar como Hb_1 y Hb_2 con un desplazamiento químico 4.05-4.40 ppm como dos señales dobles de dobles que integran para 4 hidrógenos, con una constante de acoplamiento $J= 12$ Hz, es importante mencionar que este desplazamiento, así como el desdoblamiento

de las señales son características para la caracterización de triglicéridos; por otra parte con la letra **c** se observan a los hidrógenos dialilmetilénicos con un desplazamiento de 2.6-2.9 ppm, con la letra **d** los hidrógenos de los grupos metilénicos carboxílicos con un desplazamiento de 2.2-2.4 ppm, con la letra **e** los hidrógenos de los grupos metilénicos vecinos a carbonos insaturados con un desplazamiento químico de 1.9-2.1 ppm, con la letra **f** a los hidrógenos de los grupos metilénicos vecinos a átomos de carbono saturados con desplazamiento en 1.5-1.7 ppm, con la letra **g** los hidrógenos de los grupos metilénicos ligados a dos átomos de carbono saturados con desplazamiento en 1.1-1.3 vecinos a átomos de carbono saturados y por ultimo con la letra **h** los hidrógenos de los grupos metilos terminales 0,7 a 0,9 ppm.

La caracterización del correspondiente alquil ester de ácidos grasos, producto de la transesterificación del aceite de soya (triglicérido) y alcohol (etanol o metanol), catalizada por acido o base), se realiza por RMN ^1H , observando: en el caso de utilizar metanol, una mezcla de metil ester de ácidos grasos (biodiesel), la mayor diferencia que se observarán en comparación al espectro de RMN ^1H con el aceite de de soya es una señal simple en 3.6-3.7 integrando para 3 hidrógenos que corresponde a grupo metílico, la ausencia de las señales en los protones glicéridos en 4.21 ppm, es indicio de la conversión de los triacilglicéridos en ester metílicos de ácidos grasos, como se muestra en la Figura 5 (Morgenstern et al. 2006; Babu *et al.* 2008).

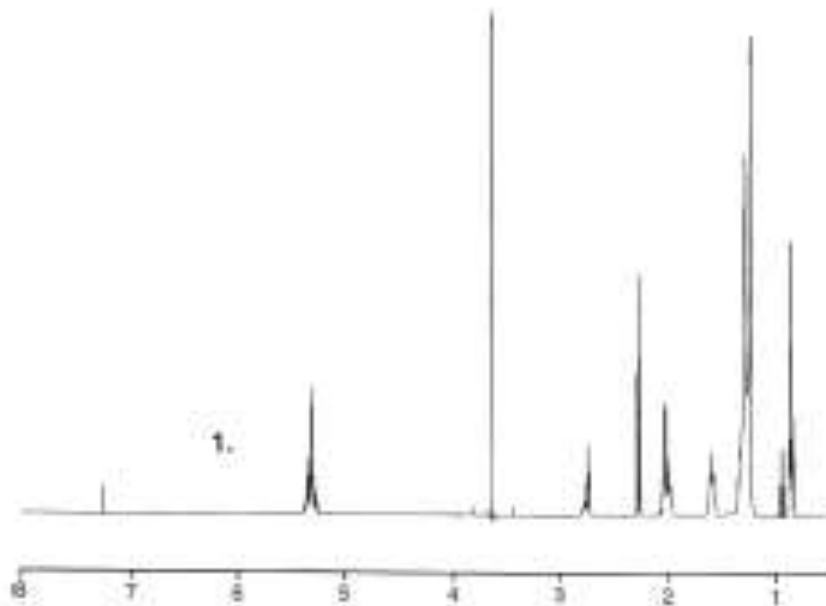


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de metil ester de ácidos grasos producto de la metanolisis con aceite de soya (CDCl_3 , Varian 200 MHz RMN)

El rendimiento del alquil ester formado se calcula usando la formula:

$$\text{Rendimiento} = \frac{A_1/3}{A_2/2}$$

Donde A_1 es el área de los picos correspondientes al metoxi y A_2 corresponde a los protones metilénicos, respectivamente (Babu *et al.* 2008).
Cromatografía de gases (CG)

Esta técnica se utiliza para conocer la calidad del aceite, identificando la cantidad y/o porcentaje de ácidos grasos presentes en el aceite, así como saber la cantidad de esteres alquílicos transformados a partir del aceite.

Para llevar a cabo esta determinación es necesario realizar la construcción de curvas de calibración para los principales ésteres alquílicos (Columna C-18 fase inversa o CG Varian, STAR 3400, columna DB-5) de esta manera conocer el contenido en porcentaje de ácido graso presente (Di Serio M. *et al.* 2006; Silva C. *et al.* 2007; Ndiaye P. M. *et al.* 2006).

De igual forma determina la calidad del producto de la reacción de transesterificación a partir del análisis de sus componentes, como se muestra en el cromatograma (Figura 6) (Einloft *et al.* 2008)

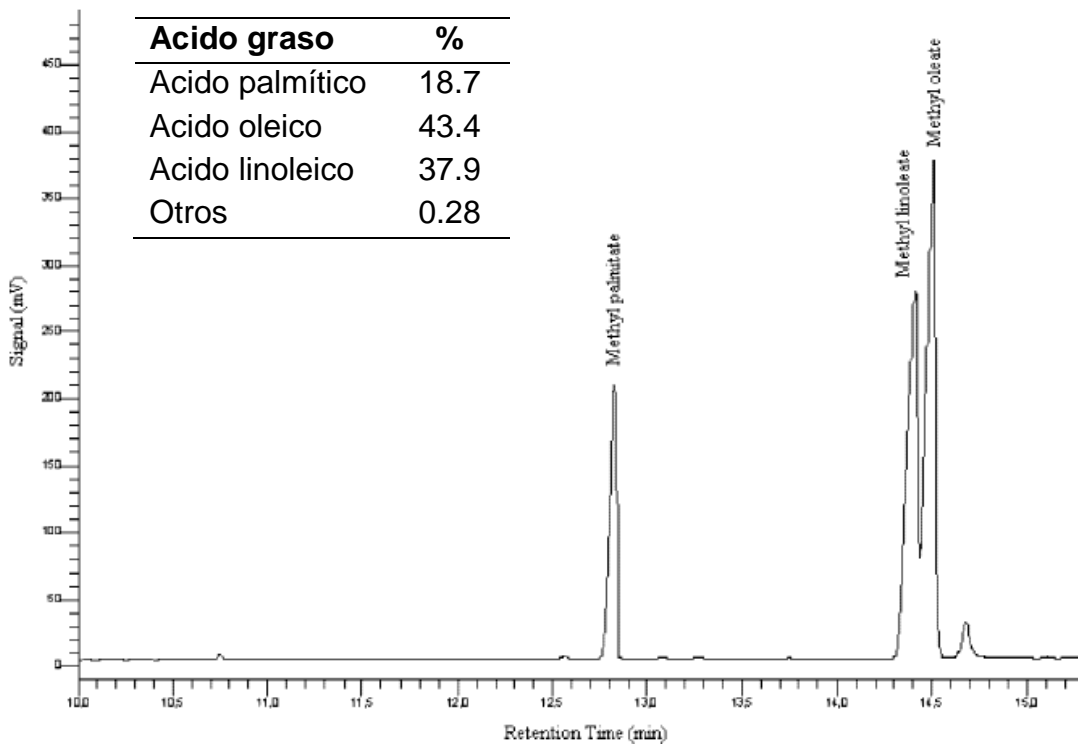


Figura 6. Producto de reacción de aceite de salvado de arroz con metanol obtención de los diferentes ácidos grasos.

El análisis cuantitativo para la estandarización externa se efectúa en base al triacilglicérido solución-estándar (trioleína), del diacilglicérido (dioleína), del monoacilglicérido (monooleína) y del etílico del oléico ácido (oleato del etilo) (Wang *et al.* 2006).

Evaluación de la calidad del biodiesel.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) ha establecido diferentes pruebas para evaluar la calidad del biodiesel y asegurar de esta manera su correcto funcionamiento (<http://www.astm.org/sn.htm>). En el Cuadro 1, se presenta una comparación entre el petrodiesel y el biodiesel. Como puede comprobarse ambos poseen propiedades similares, sin embargo el biodiesel exhibe ciertas ventajas tales como: mayor viscosidad, gravedad específica, densidad, punto de enturbiamiento y punto de fluidización. Estas propiedades influyen significativamente la atomización del combustible y las características de evaporación, lo cual resulta en cambios en el proceso de combustión.

Cuadro 1. Comparación entre el biodiesel y el petrodiesel.

Propiedad	Diesel	Biodiesel
Método ASTM	D975	D6751
Composición del combustible	C ₁₀ -C ₂₁ HC ^a	C ₁₂ -C ₂₂ AEAG ^a
Viscosidad cinética, mm ² /s (40°C)	1.3-4.1	1.9-6.0
Densidad, lb/gal (15°C)	7.079	7.328
Gravedad específica, kg/L	0.85	0.88
Punto de ebullición	188-343	182-338
Punto de enturbiamiento (°C)	-15 a 5	-3 a 12
Número de cetano	40-55	48-65
Punto de inflamación (°C)	60 - 80	120 – 170
Punto de fluidización (°C)	-35 a -15	-15 a 10

^a HC: Hidrocarburos; AEAG: Alquil Ésteres de Ácidos Grasos
Fuente: Kiss (2008).

En general, las características de combustión del motor diesel se ven afectadas por la atomización de los combustibles. A su vez, la atomización y evaporación son influenciadas por las propiedades de los combustibles tales como la gravedad específica, densidad y viscosidad. En este sentido, se están realizando grandes esfuerzos en el estudio y mejora de estas propiedades sobre el biodiesel y sus mezclas (Yoon *et al.* 2008).

CONCLUSIONES

A nivel mundial el biodiesel esta siendo producido en grandes cantidades y su producción continúa en crecimiento. La principal tecnología empleada el día de hoy se basa en la transesterificación de aceites refinados con metanol empleando catalizadores básicos homogéneos. Sin embargo, los problemas relacionados con esta tecnología (principalmente la purificación del producto y a los problemas ambientales relacionados), además de condenarla a la obsolescencia, ha estimulado

la investigación en el campo de la catálisis heterogénea para la producción del biodiesel. En la actualidad, los investigadores se encuentran realizando grandes esfuerzos para encontrar el catalizador idóneo y recientemente se encuentra en operación una planta basada en un catalizador heterogéneo producido por el IFP. Sin embargo, la investigación no se ha detenido ya que deben realizarse aún varias tareas. Uno de los desafíos más grandes es el de encontrar un catalizador heterogéneo que exhiba una actividad comparable a la del catalizador del IFP que opere a temperaturas inferiores que las que requiere la tecnología del IFP (~220-240 °C). De hecho, a tales temperaturas la presión del proceso es alta (40-60 bar), y en consecuencia la construcción de la planta se vuelve costosa.

Muchos de los catalizadores investigados parecen ser buenos candidatos para el desarrollo de procesos industriales, pero debe enfatizarse que un catalizador industrial debe ser resistente al envenenamiento y a la lixiviación de sus componentes activos. Desafortunadamente no todos los artículos revisados incluyen un examen profundo de la estabilidad del catalizador. Aún si el método correcto para corroborar la resistencia al envenenamiento y/o lixiviación incluye la evaluación en continuo en un reactor de lecho empacado, las evaluaciones realizadas en reactores por lotes pueden proporcionar información preliminar valiosa.

La revisión realizada muestra que la investigación en el campo de la catálisis heterogénea para la producción de biodiesel se ha incrementado en los últimos años y a pesar de que los mejores catalizadores presentan características prometedoras tales como realizar la esterificación y la transesterificación, no desactivarse por el agua, ser estable, no presentar lixiviación de sus componentes activos, ser activos a bajas temperaturas y ser altamente selectivos, los mejores resultados se alcanzarán en los próximos años si los esfuerzos de los investigadores continúa a la misma velocidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Ataya, F., Dube, M. A. y Ternan, M. 2007. Acid-catalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single- and two-phase reaction conditions. *Energy & Fuels*. 21:2450-2459.
- Babu, N. S., Sree, R., Prasad, P. S. S. y Lingaiah, N. 2008. Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst. *Energy & Fuels*. 22:1965–1971.
- Basu, H. N. y Norris, M. E. 1996. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. U.S. Patent 5,525,126.
- Bloch, M. 2006. Improved glycerin quality via solid catalyst. Transesterification technology. The ESTERFIP-H Process. Bio-Oil International Conference, Vigo. Disponible en: <http://www.biodieselspain.com/articulos/axens.pdf>.
- Bo, X., Guomin, X., Lingfeng C., Ruiping, W y Lijing, G. 2007. Transesterification of Palm Oil with methanol to biodiesel over a KF/Al_2O_3 heterogeneous base catalyst. *Energy & Fuels*. 21:3109–3112.

- Carey, F. A., Sundberg, R. J. 1990. Organic Chemistry. Structure and mechanisms. 3rd. Edition. New York.
- Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F. y Wilson, K. 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 287:183–190.
- Çetinkaya, M., Karaosmanoglu, F. 2004. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy & Fuels*. 18:1888-1895.
- Chen, X., Ju, Y. y Mou, C. 2007. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification. *J. Phys. Chem. C*. 11:18731-18737.
- Di Serio, M., Cozzolino, M., Giordano, M., Tesser, R., Patrono, P. y Santacesaria, E. 2007. From homogeneous to heterogeneous catalysts in Biodiesel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:6379-6384.
- Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. y Santacesaria, E. 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:3009-3014.
- Ebert, C. D. 1989. Method for reducing skin irritation associated with drug/penetration enhancer compositions. U.S. Patent 4,855,294.
- Einloft, S., Magalhães, S., Donato, T. O y Ligabue, A. 2008. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. *Energy & Fuels*. 22:671-674.
- Encinar, J. M., González, J. F. y Rodríguez-Reinares, A. 2005. Biodiesel from used frying oil. variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44:5491-5499.
- Goff, M. J., Bauer, N. S., Lopes, S., Sutterlin, W. R. y Suppes, G. J. 2004. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81:415-420.
- Haas, M. J., Scott, K. M., Michalski, P. J. y Runyon S. 2005. Lipid rich compositions, production of lipid rich compositions, production of fatty acid alkyl esters from heterogeneous lipid mixtures. United States Patent 6,855,838. Disponible en: <http://www.astm.org/sn.htm>
- Huber, G.W., Iborra, S. y Corma, A. 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106:4044-4098.
- Kiss, A. A., Dimian, A. C. y Rothenberg, G. 2008. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides. *Energy & Fuels*. 22:598–604.
- Körbitz, W. 1999. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect. *Renew Energy*. 16:1078–1183.
- Koono, S., Moriya, O., Noguchi, T. y Okamura, H. 1993. Process for producing carboxylic acid ester. E.P. Patent 566,047.
- Kulkarni, M. G. y Dalai, A. K. 2006. Waste cooking oils An economical source for biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:2901-2913.
- Lingfeng, C., Guomin, X., Bo, X. y Guangyuan, T. 2007. Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts. *Energy & Fuels*, 21:3740–3743.
- Liu, J., Lotero, E. y Goodwin, J. G. 2006. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 245:132-140.

- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S. 2008. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Energy & Fuels*. 22:1313–1317.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakaran, A., Bruce, D. A. y Goodwin, J. G. Jr. 2005. The catalysis of biodiesel synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44:5353-5363.
- Morgenstern, M., Cline, J., Meller, S. y Cataldo, S. 2006. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). 20:1350-1353.
- Ndiaye, P. M., Franceschi, E., Oliveira, D., Dariva, C., Tavares, F. W. y Oliveira, J. V. 2006. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *J. Supercrit. Fluids*. 37:29-37.
- Rashid, U. y Anwar, F., 2008, Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. *Energy & Fuels*. 22, 1306–1312.
- Reddy, C. R. V., Oshel, R. y Verkade, J. G. 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy & Fuels*. 20:1310-1314.
- Sanli, H. y Canakci, M. 2008. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuels*. 22:2713–2719.
- Sarma, A. K., Konwer, D. y Bordoloi, P.K. 2005. A Comprehensive analysis of fuel properties of biodiesel from Koroch seed oil. *Energy & Fuels*. 19: 656-657.
- Semenov, V. G. y Zinchenko, A. A. 2005. Alternative fuels of plant origin. Determination of fractional and chemical compositions. *Chem. and Tech. of Fuels and Oils*, 41(1): 43-51.
- Silva, C., Weschenfelder, T. A., Rovani, S., Corazza, F. C., Corazza, M. L., Dariva, C. y Oliveira, J. V. 2007. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:5304-5309.
- Singh, A. K. y Fernando, S. D. 2008. Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts. *Energy & Fuels*. 22:2067-2069.
- Sun, H., Hu, K., Lou, H. y Zheng, X. 2008. Biodiesel production from transesterification of rapeseed oil using $\text{KF/Eu}_2\text{O}_3$ as a catalyst. *Energy & Fuels*. 22:2756–2760.
- Srivastava, A. y Prasad, R. 2000. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 4:111-133.
- Supple B., Howard-Hildige R., González-Gómez E. y Leahy J., 1999. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79:175-178.
- Tittabut, T. y Trakarnpruk, W. 2008. Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrates and palm oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47:2176-2181.
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K. y Hara, M., 2005. Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*. 438:178.
- Twaiq, F. A., Zabidi, N. A. M. y Bhatia, S. 1999. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: Performance of various zeolite catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38:3230-3237.
- Vargas, R. M. Schuchardt, U. y Sercheli, R. 1998. Transesterification of vegetable oils: A Review. *J. Braz. Chem. Soc.* 9:100–210.

- Vicente, G., Martínez, M. y Aracil, J. 2006. A comparative study of vegetable oils for biodiesel production in Spain. *Energy & Fuels*. 20: 394-398.
- Wade, L. G. Jr. 2004. *Química Orgánica Quinta edición*, Editorial Pearson, Prentice Hall. pp. 1161-1165.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F. y Tang, S. 2006. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 252:107–112.
- Xie, W., Yang, Z., Chun, H. y Xie W. 2007. Catalytic properties of Lithium-Doped ZnO catalysts used for biodiesel preparations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:7942-7949.
- Xie, W., Peng, H. y Chen, L. 2006. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *J. of Mol. Catal. A: Chemical*. 246:24–32.
- Yoon, S. H., Park, S. H. y Lee, Ch. S. 2008. Experimental Investigation on the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures. *Energy & Fuels*. 22:652–656.
- Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D. y Kates M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89:1-16.

Química y Sustentabilidad Ambiental

Editor literario
Mario Alberto Tornero Campante

Diciembre del 2009
Este libro se imprimió en:
Talleres Código Gráfico
J. Mauro García Barrueta
Calle Acatita de Bajan No. 5727-3.
Col. Los Ángeles Mayorazgo
Puebla Pue. C. P. 72440
Tel: 266-72.07 Tel. /Fax 2373063

El tiraje consta de 150 ejemplares

