



FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

## **TRABAJO DE FIN DE GRADO**

**Micelas como agentes de descontaminación ambiental**

Autor: Miriam Menéndez de la Vega Puerta  
Tutor/es: Rafael Gómez Ramírez

2019



FACULTAD DE CIENCIAS

-  
GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES  
TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Micelas como agentes de descontaminación ambiental**

Tribunal de calificación:

(Firma)

Presidente: \_\_\_\_\_

(Firma)

Vocal 1º: \_\_\_\_\_

(Firma)

Vocal 2º: \_\_\_\_\_

Calificación: \_\_\_\_\_

Fecha: \_\_\_\_\_

2019

**Segunda Página de Memoria del Trabajo Fin de Grado**

**Anexo V**

**INFORME PARA LA DEFENSA PÚBLICA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO**

D RAFAEL GÓMEZ RAMÍREZ, profesor del Departamento de QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA INORGÁNICA de la UAH, como tutor del Trabajo de Fin de Grado en CIENCIAS AMBIENTALES de D<sup>a</sup> MIRIAM MENÉNDEZ DE LA VEGA PUERTA titulado “Micelas como agentes de descontaminación ambiental”

INFORMA:

FAVORABLE

DESFAVORABLE

Alcalá de Henares, 31 de enero de 2019

Firma del tutor

Firma del cotutor

Fdo.: Rafael Gómez Ramírez

Fdo.: \_\_\_\_\_

(\*) Para trabajos realizados fuera de la UAH.

## Contenido

RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	1
OBJETIVOS .....	2
INTRODUCCIÓN.....	2
IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES EN EL SUELO.....	7
IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES EN EL AGUA.....	10
PROCESO DE MOVILIZACION DE LOS CONTAMINANTES EN EL SISTEMA SUELO-AGUA SUBTERRANEA.....	11
PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUA SUBTERRÁNEA POR MEDIO DE LOS SURFACTANTES .....	15
EJEMPLOS DE DESCONTAMINACIÓN CON SURFACTANTES.....	17
EJEMPLO 1.....	17
EJEMPLO 2.....	18
EJEMPLO 3.....	19
EJEMPLO 4.....	20
PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN CON BIOSURFACTANTES .....	21
EJEMPLOS DE DESCONTAMINACIÓN CON BIOSURFACTANTES.....	21
EJEMPLO 1.....	21
EJEMPLO 2.....	22
CONCLUSIONES.....	23
REFERENCIAS.....	24

## **RESUMEN**

Los contaminantes producidos por los hidrocarburos y metales pesados presentan diversas formas de movilización y de acumulación en los diferentes ecosistemas. Los más afectados son el suelo y el agua, y las técnicas de remediación van directamente destinadas a eliminar los contaminantes en estos medios para que no lleguen a la cadena trófica. Una técnica muy utilizada en la actualidad es el uso de surfactantes, sustancias químicas que permiten la solubilización y transporte de los contaminantes para que queden disponibles a los microorganismos encargados de la degradación. En numerosas ocasiones, los surfactantes producen una contaminación más elevada en el medio que los contaminantes iniciales, por ello, se están llevando a cabo técnicas de remediación a través de biosurfactantes, los cuales son producidos de forma natural por algunos microorganismos.

**Palabras clave:** hidrocarburos, metales pesados, surfactantes, solubilización, biosurfactantes, microorganismos.

## **ABSTRACT**

The pollutants produced by hydrocarbons and heavy metals present different forms of mobilization and accumulation in different ecosystems. The most affected are the soil and water, and the remediation techniques are directly aimed at eliminating contaminants in these media so that they do not reach the food chain. A technique widely used today is the use of surfactants, chemical substances that allow the solubilization and transport of contaminants to be available to the microorganisms responsible for degradation. In many occasions, the surfactants produce a higher pollution in the environment than the initial contaminants, therefore, remediation techniques are being carried out through biosurfactants, which are produced naturally by some microorganisms.

### **Key words:**

hydrocarbons, heavy metals, surfactants, solubilization, biosurfactants, microorganisms.

## **OBJETIVOS**

El objetivo del presente trabajo consiste en realizar una revisión acerca de la utilización de productos surfactantes como método de descontaminación de hidrocarburos y metales pesados presentes en suelos y aguas.

Debido a la gran cantidad de uso de los hidrocarburos como fuente de energía y a los metales pesados procedentes de actividades industriales, es urgente la necesidad de devolver el estado natural a los diferentes ecosistemas. Así, se han buscado tecnologías que implemente esta descontaminación ambiental

El uso de surfactantes supone la aplicación de una tecnología limpia, económicamente viable y que intenta ser respetuosa con el medio ambiente.

## **INTRODUCCIÓN**

A lo largo de los años, las actividades antrópicas han generado una serie de impactos en el medio ambiente. Tras la segunda revolución industrial, el crecimiento de la población y la rápida industrialización ha provocado el aumento de la demanda de hidrocarburos y de fertilizantes (ver figura 1).

El aumento del uso de estas sustancias ha generado importantes cambios en ambientes como el agua y el suelo, pudiendo provocar efectos negativos no solo en éstos, sino a otros medios u organismos como plantas, animales, o seres humanos, sobre todo cuando se producen a gran escala.

Los hidrocarburos, debido a su alto poder calorífico y energético, han sido utilizados principalmente como combustibles. Debido a un mal uso, derrames accidentales o fugas en su almacenamiento, entre algunos de los motivos, provoca que estos hidrocarburos penetren en el medio, movilizándose a través de los suelos y el agua, y debido a su carácter persistente permanecen en dicho medio durante largos periodos de tiempo. Los hidrocarburos se dispersan horizontalmente en la superficie del agua subterránea, lo que provoca una extensa contaminación de las aguas subterráneas (Plohl *et al.*, 2002).

A su vez, se ha demostrado un aumento de la presencia de metales pesados en estos mismos ambientes, procedentes de actividades industriales, de actividades agrícolas mediante el uso de fertilizantes, minería y el agua residual

entre otras. En el estado natural del medio, se pueden encontrar inicialmente metales pesados, pero debido a estas actividades su presencia ha ido aumentando, y como consecuencia de la elevada densidad y a su bioacumulación, resultan ser un problema ambiental, ya que pueden estar presentes tanto en la zona superficial del suelo y agua, como en zonas más profundas. De esta manera, los metales pesados son asimilados por las plantas e incorporados a la cadena trófica, pudiendo llegar así a todos los organismos. Los metales pesados más frecuentes son el plomo, cadmio, mercurio y arsénico.

### BALANCE DEL CONSUMO DE ENERGÍA 2016

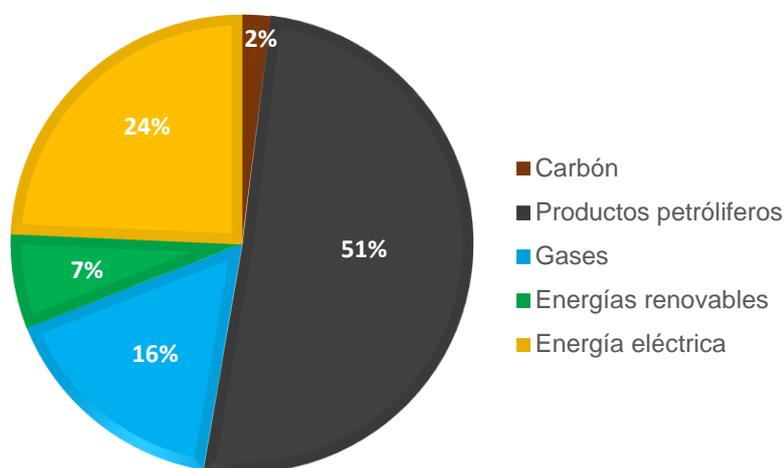


Figura 1: balance del consumo de energía final año 2016. Fuente de datos: IDAE

Los contaminantes cuando entran en contacto con el suelo desencadenan en él, un conjunto de reacciones que tienen su repercusión en diferentes procesos físicos, químicos y biológicos.

La dispersión de contaminantes a través del suelo, dependerá de las características de éste, como el tipo de suelo, composición, granulometría, espesor, cantidad de materia orgánica, porosidad, permeabilidad, temperatura y pH entre otras características. La cantidad de contaminantes también es un factor importante, ya que en elevadas concentraciones son tóxicos para los microorganismos, pero en pequeñas concentraciones pueden actuar como nutrientes, utilizándolos en su metabolismo.

Los contaminantes tienen diversas formas de dispersión, alguna de ellas, sin causar una reacción química, como es el caso del proceso de volatilización, en el cual, el contaminante abandona la fase líquida para entrar en la fase gaseosa. Otros métodos de dispersión de los contaminantes son a través de flujos de agua mediante procesos de advección o de dispersión hidrodinámica.

Además del traslado de los contaminantes que van disueltos en el agua, existen otros procesos que afectan al destino de estas sustancias en el suelo, ya que provocan el frenado de estas sustancias y por tanto se produce su acumulación. Estas reacciones químicas o procesos físico-químicos que producen el frenado son la sorción y la precipitación, ambos procesos reversibles, por lo que los contaminantes frenados pueden ser de nuevo resolubilizados.

Frente a estos problemas ambientales, se han utilizado diversas soluciones, como el lavado de suelos y aguas o extracción de los contaminantes mediante el vacío y remediaciones físicas y químicas. Estas formas de remediación tienen inconvenientes, ya que en ocasiones los subproductos ocasionados durante el proceso de remediación, son más tóxicos que los productos iniciales. Debido a esto, se han buscado soluciones alternativas a los procesos convencionales, siendo una de ellas, **la utilización de surfactantes como medida de remediación**. Estas sustancias son compuestos químicos, por lo general de naturaleza anfipática o anfifílica, es decir, poseen la cabeza hidrófila y la cola hidrófoba, pudiendo así interaccionar con medios polares y apolares. Esta situación origina un ordenamiento supramolecular dando lugar a agregados de tipo micelar (micelas), a partir de una concentración micelar crítica (CMC), concentración mínima para que los monómeros de surfactantes se ordenen formando estos agregados micelares (ver figura 2). Por debajo de esta concentración, por tanto, no se pueden formar dichas micelas. Los surfactantes, actúan disminuyendo la tensión superficial e interfacial y aumentando la biodisponibilidad de los contaminantes y favoreciendo la desorción de estos hacia la fase líquida. Existen generalmente dos tipos de surfactantes: (i) los químicos o sintéticos y (ii) los naturales o biológicos, generados estos últimos por microorganismos (Magín González *et al.*, 2018).

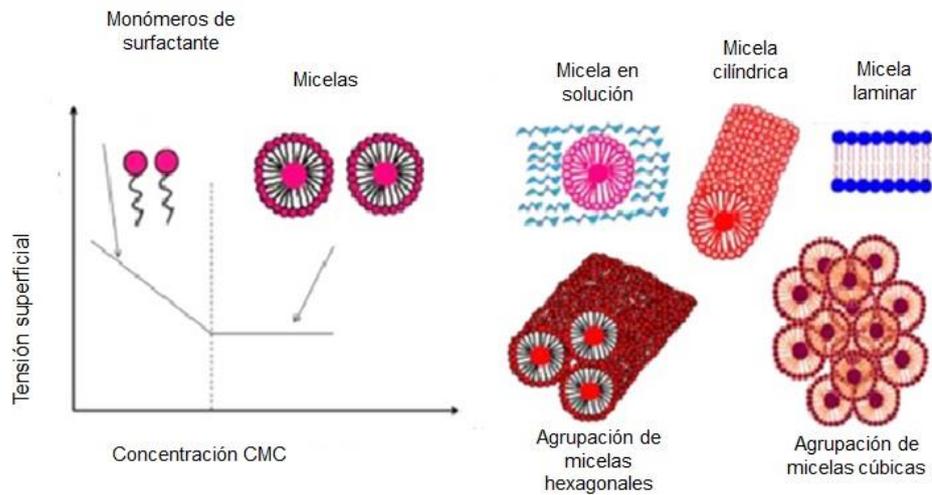


Figura 2: formación micelar y diferentes formas de micelas (Shah, *et al.*, 2016).

Según la naturaleza de la cabeza polar se pueden clasificar en: (i) aniónicas, cuando el grupo polar es iónico con carga negativa, (ii) catiónicas, cuando tiene carga positiva, o (iii) surfactantes no iónicos, cuando no tienen carga iónica (ver figura 3).

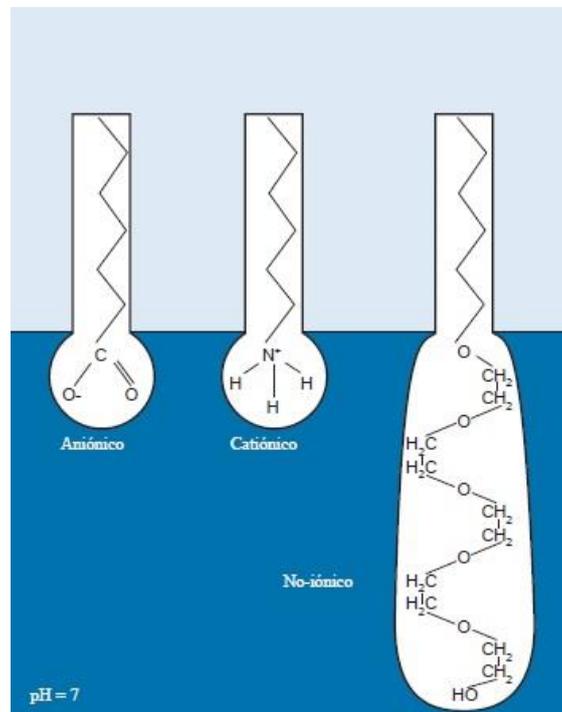


Figura 3: clasificación de los surfactantes según su carga iónica (González, *et al.*, 2011)

El éxito del lavado del contaminante a través del surfactante, depende de la estructura del contaminante, de los factores ambientales y del tipo de surfactante. En numerosas ocasiones se utilizan mezclas de surfactantes para

una mayor limpieza. Lo que se trata de buscar al utilizar estas mezclas, es la sinergia entre los distintos tipos de surfactantes, es decir, que esta mezcla adquiera unas propiedades mayores, que las alcanzadas de forma individual.

La adición de surfactantes al medio, puede dar lugar a dos consecuencias: (i) en primer lugar, puede mejorar la dispersión y la pseudosolubilización, estimulando ciertos microorganismos; (ii) en segundo lugar, la presencia de surfactante líquido-líquido puede inhibir la adhesión bacteriana a esa interfaz, reduciendo la tasa de degradación. (Riojas González *et al.*, 2010).

Algunos microorganismos son capaces de producir sus propios surfactantes, denominados biosurfactantes, siendo la mayoría neutros o de carga negativa.

A continuación, se muestran las ventajas y desventajas del uso de surfactantes y de biosurfactantes (tablas 1 y 2).

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Se le atribuye el aumento de solubilidad y biodisponibilidad.</li> <li>○ De fácil comercialización, distribución y a bajo costo.</li> <li>○ Mejora la degradación del hidrocarburo.</li> <li>○ Algunos son biodegradables</li> <li>○ Se podría utilizar como sustrato primario cuando el contaminante se degrada co-metabólicamente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Su toxicidad y los efectos de los intermedios (residuos) suelen ser más tóxicos que los compuestos originales.</li> <li>○ La degradación preferencial del surfactante, puede disminuir la degradación del contaminante.</li> <li>○ La degradación del surfactante reducirá el efecto de la biodisponibilidad.</li> </ul>

Tabla 1: Ventajas y desventajas de los surfactantes (Riojas González *et al.*, 2010).

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Son biodegradables.</li> <li>○ Menos tóxicos que los sintéticos.</li> <li>○ Las moléculas de superficie se adaptan a los cambios de sustrato de crecimiento.</li> <li>○ Tienen estructuras definidas.</li> <li>○ Mejora la degradación del hidrocarburo.</li> <li>○ Se le atribuye el aumento de solubilidad y biodisponibilidad.</li> <li>○ Son amigables al medioambiente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ La producción a gran escala de biosurfactantes es compleja y difícil.</li> <li>○ Algunos biosurfactantes pueden ser tan tóxicos como los sintéticos.</li> <li>○ Pueden competir con el hidrocarburo como sustrato preferencial.</li> <li>○ La producción de biosurfactantes no es económicamente viable.</li> </ul>

Tabla 2: Ventajas y desventajas de los biosurfactantes (Riojas González *et al.*, 2010).

El uso de surfactantes y/o de biosurfactantes resultan ser una tecnología novedosa para la descontaminación de hidrocarburos y metales pesados en el suelo y agua. Su utilización está en aumento debido a la multitud de ventajas que estas presentan.

## IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES EN EL SUELO

El suelo es un recurso natural no renovable en una escala de tiempo humana. A partir de que un contaminante entra en contacto con el suelo se pueden desencadenar una serie de procesos de movilización de dichos contaminantes. El transporte de los contaminantes va a depender de diversos factores, de la composición y características fisicoquímicas del contaminante y de las características geoquímicas del suelo.

Hay que tener en cuenta que ciertos componentes del suelo juegan un papel de depuradores, como los coloides presentes dentro del material sólido inorgánico, el humus o los microorganismos presentes. Además, el suelo puede hacer de retenedor de los contaminantes mediante fenómenos de adsorción física y procesos químicos.

La erosión del suelo es un proceso por el cual disminuye el contenido de materia orgánica, se pierde estructura y el suelo se compacta, provocando la reducción

de la fertilidad, física, química y biológica. Esta erosión se puede producir de forma natural, siendo un proceso lento y poco perceptible o mediante otras actividades como la ganadería, agricultura y la industria, destacando la minería y la explotación de hidrocarburos.

Cuando se produce la acumulación de sustancias a unos niveles que repercuten negativamente en el comportamiento del suelo, se habla de contaminación. La presencia de esta contaminación supone unos efectos potencialmente negativos para la vegetación, la fauna y el hombre, que dependerá de las características tóxicas del contaminante, de su concentración y de la interacción física, química y biológica.

De forma general, la presencia de contaminantes en el suelo se refleja directamente sobre la vegetación, induciendo a su degradación, la reducción del número de especies presentes en ese suelo, y pudiendo, incluso, acumular contaminantes en las plantas, sin generar daños notables en ellas.

Absorbidos y acumulados por la vegetación, los contaminantes del suelo pasan a la fauna en dosis muy superiores a las que podrían hacerlo, por ejemplo, por ingestión, riesgo que se agrava cuando las sustancias son bioacumulables, sobre todo cuando se asciende en la cadena trófica, en cuya cima se encuentra el hombre.

En el hombre, los efectos se circunscriben a la ingestión, inhalación y contacto dérmico, e indirectamente a través de la cadena trófica.

Por otro lado, las precipitaciones ácidas sobre determinados suelos originan, debido a la capacidad intercambiadora, la liberación del ión aluminio, desplazándose hasta ser absorbido por las raíces de las plantas, afectando a su desarrollo.

Los contaminantes más destacados en el suelo son de origen químico, destacando: (i) los metales pesados, en donde los procesos principales de inmovilización vienen condicionados principalmente por la textura del suelo, su pH, el contenido en materia orgánica, por el tipo y naturaleza de las arcillas y por la capacidad de cambio catiónico; (ii) los hidrocarburos, entre los que se encuentran, los hidrocarburos aromáticos (pesticidas o productos de gases de

combustión de materia orgánica), los PCBs (bifenilos policlorados, que han sido utilizados como aislantes en transformadores eléctricos), los PAHs (nombre genérico de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, de sus siglas en inglés). Estos últimos, los PAHs, son compuestos presentes en el petróleo u otros derivados (alquitrán, aceites de motor, breas, etc.) y son muy poco biodegradables en medio acuático, con lo que se suelen acumular en sedimentos, suelos, plantas acuáticas y terrestres, peces e invertebrados. Además, pueden afectar a la salud humana, ya sea por inhalación, ingesta o contacto dérmico, siendo cancerígenos cuando su exposición es prolongada (ver tabla 3).

<b>Tipo de compuestos</b>	<b>Procedencia habitual</b>	<b>Capacidad de dispersión</b>	<b>Efectos tóxicos en los seres humanos</b>
<b>Productos químicos de la agricultura</b>	Industrias manufactureras, granjas, distribuidores de productos químicos, vuelos de fumigación, etc.	Generalmente baja	Enfermedades del sistema nervioso y cáncer
<b>Diésel y gasolina</b>	Estaciones de servicio y refinerías	Baja a moderada	Cancerígenos
<b>Pinturas</b>	Vertederos	Moderada a alta.	Cáncer, envenenamiento por metales pesados y daños al sistema nervioso
<b>Disolventes</b>	Talleres e industria electrónica	Moderada a alta	Cáncer, daños en sistema nervioso, tóxicos

<b>PAHs</b>	Combustiones	Baja a moderada	Se sospecha que son la mayoría cancerígenos
<b>PCBs</b>	Transformadores eléctricos	Baja	Cáncer
<b>Plomo</b>	Cables eléctricos, combustiones	Media	Cáncer, daños cerebrales, daños en el sistema nervioso
<b>Aluminio</b>	Cables, envases, vertederos, pinturas	Media	Daños al sistema nervioso, demencia

Tabla 3: Tipos de contaminantes, toxicidad y capacidad de dispersión.

### IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES EN EL AGUA

La contaminación que afecta a las aguas subterráneas normalmente se produce por infiltración a través del suelo, que hace que, generalmente, el estudio del análisis sea conjunto del sistema agua subterránea-suelo (ver figura 4), así como las alternativas de remediación o descontaminación. Por tanto, se deben analizar los siguientes aspectos: (i) el foco de contaminación, (ii) el mecanismo de infiltración y (iii) el tipo de contaminante.

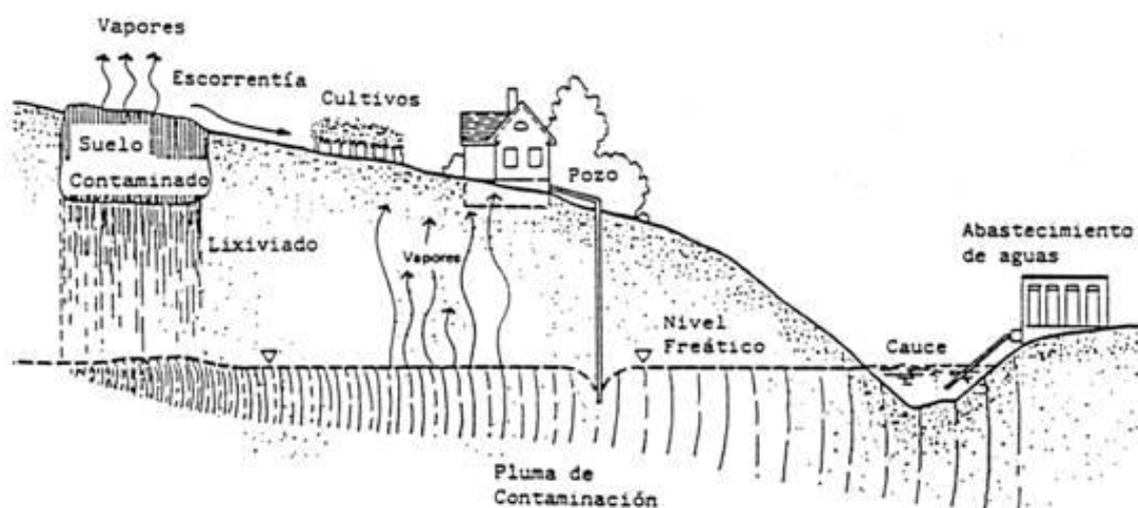


Figura 4: Afectación de contaminantes al subsuelo y aguas subsuperficiales. Fuente: <http://www.gestion-calidad.com/suelos-contaminados.html>

El foco puede ser puntual o difuso. Los contaminantes se pueden introducir en el agua subterránea por actividades naturales, como la lixiviación natural del suelo, y mezclarse con otras fuentes de agua subterránea. También pueden introducirse por actividades humanas, como eliminación de residuos, explotación minera o actividades agrícolas.

En general, la contaminación debida a actividades naturales es pequeña, sin embargo, las actividades humanas son la causa principal de contaminación del agua subterránea.

Existen diversos mecanismos de contaminación. Se puede producir por acceso directo del contaminante al acuífero o capas profundas del suelo, siendo muy problemático ya que afecta de una manera muy rápida. Otro mecanismo puede ser a través de sumideros o de un acceso difuso, a través de una infiltración del contaminante del suelo.

Los tanques subterráneos de almacenamiento de hidrocarburos, los tanques sobre tierra y las tuberías de transporte son las causas más frecuentes de contaminación de agua subterránea, ya que en ocasiones estas infraestructuras están sometidos a los agentes ambientales.

## **PROCESO DE MOVILIZACION DE LOS CONTAMINANTES EN EL SISTEMA SUELO-AGUA SUBTERRANEA**

Una vez entran los contaminantes en el subsuelo comienza su dispersión. En primer lugar, se dan los procesos de volatilización, siendo el proceso en el cual se va a perder cierta concentración de hidrocarburos desde la fase suelo hasta la atmósfera, pasando por tanto a estar en estado gaseoso. La volatilización de los contaminantes dependerá del tipo de estos, ya que la temperatura, la presión de vapor y la diferencia de concentración entre el estado líquido y gaseoso puede variar.

La concentración de contaminantes que queda tras producirse la volatilización, comienza a dispersarse a través del complejo suelo-agua subterránea. Esta interacción con el medio dependerá en gran medida de la porosidad y humedad del terreno. El contaminante percola a través de los poros del suelo, quedando

parte retenida en ellos, otra proporción de contaminante puede llegar a entrar en un seno de agua subterránea. Cuando un contaminante miscible entra en contacto con un flujo de agua subterránea comienza la dispersión a través del medio líquido. La forma de dispersión más importante en este medio es el proceso de advección (ver figura 5), en el cual el contaminante se desplaza con el flujo de agua subterránea a la misma velocidad.

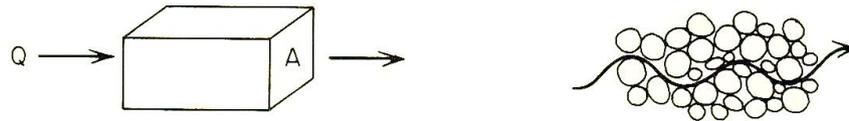


Figura 5: dispersión de los contaminantes mediante el proceso de advección.

Otra forma de difusión de los contaminantes es a través de una dispersión hidrodinámica (ver figura 6). Consiste en un proceso de diseminación por el cual el contaminante se desplaza fuera de la trayectoria del flujo de agua, es decir, el contaminante se topa con las partículas sólidas del medio poroso, el flujo, por tanto, debe alterar su curso y circular por la derecha o izquierda de dichas partículas. Esto supone el reparto del contaminante hacia otras zonas.

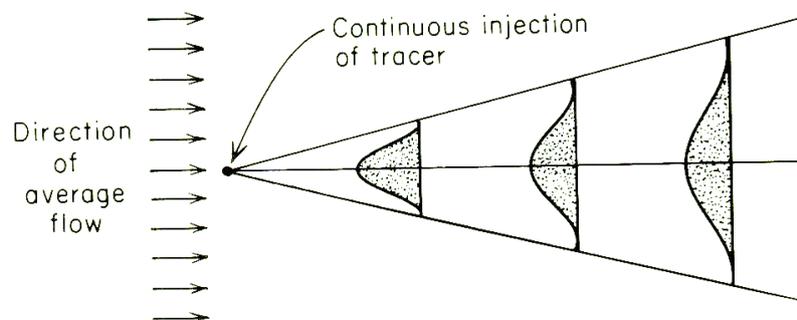


Figura 6: dispersión de los contaminantes mediante el proceso de dispersión hidrodinámica.

Otro método de dispersión de los contaminantes es a través de la difusión, en el cual los contaminantes iónicos o moleculares se mueven con la influencia de su actividad cinética. El movimiento se realiza en dirección de su gradiente de concentración. Este método tiene mayor importancia en ausencia de movimiento hidráulico o cuando el movimiento del agua es lento (ver figura 7).

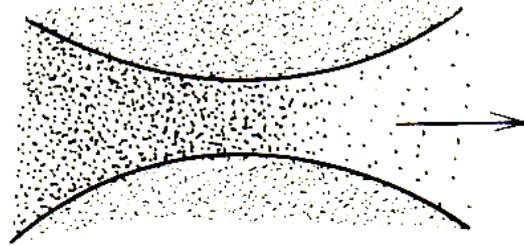


Figura 7: dispersión de los contaminantes mediante el proceso de difusión.

En el caso de que los contaminantes sean inmiscibles, sean contaminantes líquidos en fase no acuosa, NAPL (non aqueous phase liquid, de sus siglas en inglés), podemos encontrar dos tipos, (i) Contaminantes DNAPL (dense non aqueous phase liquid, de sus siglas en inglés), los cuales tienen mayor densidad que el agua, se denominan sumergidores, es el caso de disolventes clorados, kerosenos, aceites ligeros etc. (ii) Contaminantes LNAPL (light non aqueous phase liquid, de sus siglas en inglés), tienen menor densidad que el agua, son los denominados flotantes y es el caso de productos petrolíferos.

Durante el movimiento de estos contaminantes en el suelo, estos desplazan el aire y el agua contenidos en el suelo. Los contaminantes tienden a desplazarse a través de la parte central del poro, pero nunca, ocupan la totalidad de este.

Cuando una cantidad de contaminante menos denso (LNAPL) entra en contacto con el suelo, éste percola por el efecto de la gravedad, circulando por la parte central de los poros. Cuando el aporte de contaminante cesa, la contaminación sigue extendiéndose hasta que cada uno de los poros alcanza la saturación residual. Desde el inicio del proceso, el agua de infiltración disuelve algunos de los componentes de los contaminantes y son transportados hasta la zona saturada, originando una pluma que se irradia desde el área central (ver figura 8).

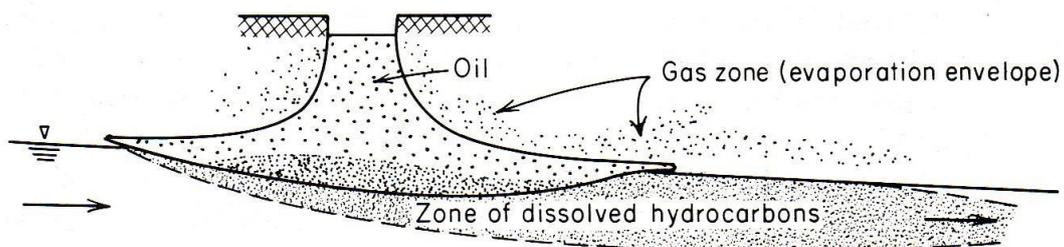


Figura 8: migración de los contaminantes LNAPL

Como son menos densos, los contaminantes flotan en la parte superior de la zona saturada. Si los niveles piezométricos descienden, los contaminantes descienden también, si, por el contrario, el nivel piezométrico asciende, también lo harán los contaminantes. Estas variaciones en el nivel piezométrico, como consecuencia, contribuyen a expandir la contaminación.

Los contaminantes densos (DNAPL) tienen menor solubilidad, mayor densidad y menos viscosidad y como consecuencia son más móviles que los menos densos (LNAPL). Las mezclas con el agua son mínimas y permanecen separadas en fases independientes, además, desplazan a otros fluidos de menor densidad y mayor viscosidad como el agua, originando un flujo heterogéneo (ver figura 9).

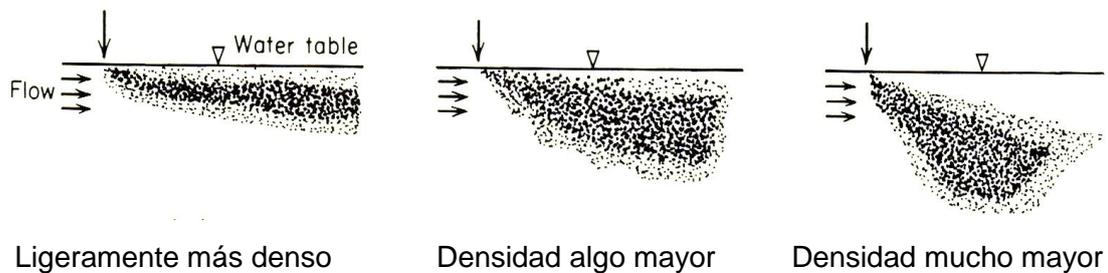


Figura 9: migración de los contaminantes DNAPL.

Si se vierte una cierta cantidad de contaminantes sobre el suelo, percola todo él a través de la zona no saturada hacia la saturada y parte va quedando en los poros en forma de saturación residual. El resto de contaminantes DNAPL supera las fuerzas capilares entre el agua y el medio. Ambas pueden disolverse en el agua de infiltración y junto con los vapores disueltos en la misma, originar plumas de contaminación. Si la cantidad de contaminante vertida sobre el suelo es suficiente, el flujo de contaminantes DNAPL alcanza la franja capilar y penetra en el acuífero, donde una vez alcanzada la saturación residual, siguen descendiendo. Pequeñas partes del mismo se disuelven creando plumas de contaminación que se desplazarán a favor del flujo.

Si en el acuífero existen capas impermeables el contaminante se acumula encima de las mismas hasta que las rebosa. Es frecuente que existan acumulaciones y caídas dentadas desde estas. En la interfaz entre el agua subterránea y la acumulación de contaminante se esparce por difusión. Como

consecuencia del flujo de agua subterránea la concentración de contaminantes en el agua se incrementa, eventualmente hasta alcanzar la saturación. Si el sustrato impermeable está inclinado, el contaminante puede fluir a su favor y puede ocurrir que sea en sentido contrario al flujo del agua y alcanzar posiciones difícilmente comprensibles si no se conoce la forma y la superficie exacta del mismo.

## **PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUA SUBTERRÁNEA POR MEDIO DE LOS SURFACTANTES**

Existen diversos métodos para realizar la descontaminación de los suelos. Según Héctor Riojas *et al.*, 2011, se pueden dar dos formas de lavado: (i) lavado del suelo *in situ*, que consiste en solución de **surfactantes** a través de pozos de inyección o mediante mecanismos de irrigación. La solución se infiltra a través de la matriz del suelo y lava los contaminantes a su paso. La otra forma que se puede dar el lavado de suelos es (ii) fuera del sitio, el cual, es un proceso de separación que usa una solución surfactante como solvente, mediante el cual, los contaminantes se desorben de las partículas de suelo, quedando finalmente en bajas concentraciones, logrando con ello tener niveles aceptables de remediación.

En el caso de la descontaminación de las aguas subterráneas, la forma en la que actúan los surfactantes para su remediación se basa en dos métodos: (i) la solubilización y (ii) la movilización. El agente surfactante se une a las moléculas adsorbidas a una superficie porosa (el lecho arenoso de las costas o las arcillas de las napas subterráneas) disminuyendo su tensión interfacial, separándolas de la matriz y aumentando la biodisponibilidad para su remediación o facilitando su remoción por medios físicos (Raiger Lustman *et al.*, 2009).

Uno de los parámetros esenciales de un surfactante es aumentar la biodisponibilidad. Las sustancias hidrófobas, que no se pueden disolver en el agua, son difícilmente biodisponibles y suelen adsorberse a las partículas de suelo. Por tanto, a través de la adición de surfactantes al medio se reduce la tensión superficial e interfacial, aumentando la disponibilidad de contaminantes.

Cuando los contaminantes tienen una solubilidad baja, su biodisponibilidad se ve reducida, y por tanto el proceso de degradación está limitado. La solubilidad de los compuestos se ve mejorada por la adición de surfactantes, los compuestos contaminantes se disuelven en el interior de las micelas que forman los surfactantes y de esta manera, los contaminantes mejoran su desplazamiento por la fase agua, ya que forman emulsiones. Estas emulsiones son muy importantes, y sobre todo en partes del suelo donde existe una escasa humedad. La adición de surfactante implica que se emulsione agua y promueva el movimiento del contaminante, aumentando por tanto su biodisponibilidad para los microorganismos.

Según Riojas González *et al.*, 2010, el surfactante puede mejorar la biodisponibilidad de dos formas: (i) la velocidad de dilución se puede aumentar mediante la separación de los hidrocarburos por las micelas y (ii) el surfactante puede influir en el proceso de dilución mediante la interacción con la superficie del sustrato, esto afectará a la máxima velocidad de dilución y puede aumentar el crecimiento microbiano, cuando están solubilizados están disponibles para ser metabolizados por los microorganismos.

Como se muestra en la figura 10 y según Riojas González *et al.*, 2010 la transferencia del compuesto contaminante y micela a los microorganismos encargados de la biodegradación está compuesto por tres pasos: el primero de ellos comienza con el transporte del contaminante solubilizado con la micela. El segundo paso consta del intercambio del surfactante con las células de microorganismos. Y, por último, en el tercer paso, tiene lugar el intercambio del contaminante a las células de microorganismos degradadores.

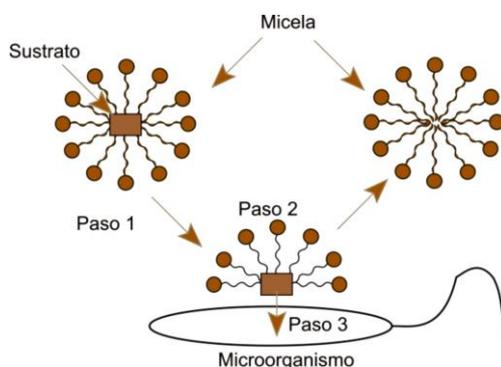


Figura 10: movimiento de transferencia de las micelas con los microorganismos degradadores de los contaminantes.

La biodegradación de los contaminantes a través de surfactantes va ligado a tres factores: (i) la temperatura, la cual, un incremento de esta supone un aumento de la capacidad de adsorción de los surfactantes, y además, supone un aumento de la actividad microbiana que lleva a cabo la degradación de los contaminantes; en segundo lugar, es muy importante (ii) el valor del HBL (Balance Lipofílico-Hidrofílico, de sus siglas en inglés) del surfactante, el cual muestra la medida del grado en que el surfactante es hidrófilo o lipófilo; (iii) la dosis o concentración de surfactante.

## EJEMPLOS DE DESCONTAMINACIÓN CON SURFACTANTES

### EJEMPLO 1

Mouton, *et al.*, 2009 realizaron un estudio para comparar el uso de surfactantes iónicos y anfóteros como método de descontaminación de los HAP's (hidrocarburos aromáticos policíclicos). Para este estudio seleccionaron cuatro surfactantes; el surfactante Brij 35 y Tween 80 fueron utilizados como surfactantes no iónicos, mientras que el surfactante coamydopropylbetaine (BW) y Cocamidopropyl Hydroxysultaine (CAS) fueron utilizados como surfactantes zwitterionicos o iónicos.

La eficiencia que mostraron los diferentes surfactantes involucrados en este estudio como método de descontaminación de los HAP's se puede observar en la Tabla 4.

Surfactante	Concentración de los surfactantes (g/kg)			
	2.5	5.0	10.0	25.0
Tween 80	14 ±6	59±17	62±9	-19±20
Brij 35	2 ±3	0±0	20±10	8±10
CAS	24 ± 13	46 ±2	18±36	26±8
BW	0 ±0	5±7	13±6	26±3

Tabla 4: porcentaje de eficiencia de eliminación de los HAP's de diferentes surfactantes.

Fuente: (Mouton, et al., 2009)

El surfante Tween 80 (figura 11) era el más efectivo para la remediación de la contaminación producida por los HAP's, pero debido a su elevada toxicidad y a

su difícil biodegradabilidad, llevó a los autores a profundizar acerca del uso del surfactante CAS (figura 12).

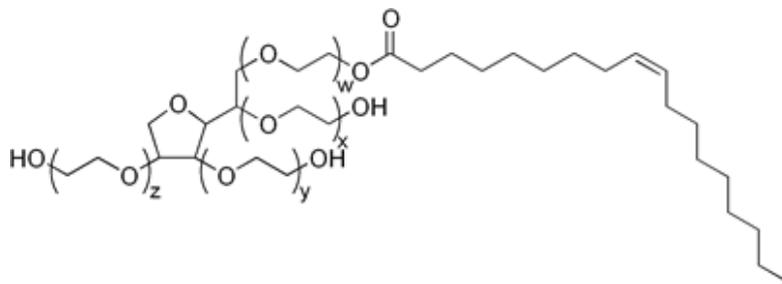


Figura 11: Estructura surfactante Tween 80.

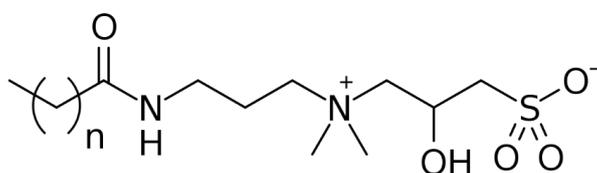


Figura 12: estructura surfactante CAS.

A pesar de que el surfactante CAS mostró ser algo menos efectivo que Tween 80, fue seleccionado debido a su baja toxicidad, alta biodegradabilidad (96%) y su habilidad a formar micelas mixtas con contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales pesados como Pb).

## EJEMPLO 2

En otro estudio realizado por Cestari, *et al.*, 2007 tratan de modelar los datos de adsorción de dos tintes seleccionados de distinto color, uno rojo y otro amarillo, contra un medio de gel de sílice mesoporosa modificada con alcóxido de silicio (Si-NH<sub>2</sub>), utilizando un surfactante aniónico, el DBS (figura 13).

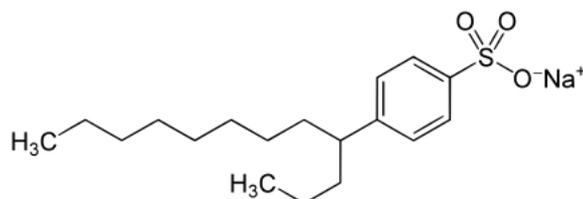


Figura 13: estructura surfactante DBS.

En soluciones acuosas las fuerzas atractivas entre el surfactante y el colorante dieron como resultado la formación de agregados micelares de diversos tamaños y estabilidades. Estos agregados micelares producían una regulación en la

adsorción del tinte sobre la superficie del gel. En la figura 14 se muestran las posibles interacciones entre la superficie de gel, los colorantes y el surfactante.

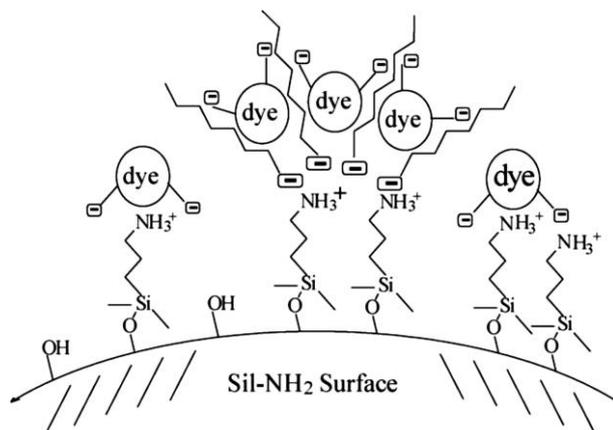


Figura 14: Representación esquemática de las interacciones de los tintes con la sílice Sil-NH<sub>2</sub> en presencia de un surfactante aniónico. Fuente: (Cestari, et al., 2007)

### EJEMPLO 3

El uso extensivo de la anilina, compuesto orgánico muy utilizado en la industria farmacéutica, en la fabricación de compuestos químicos, como productos agrícolas o pinturas, entre otros de sus usos, provoca una alta contaminación sobre todo en las aguas, proveniente de las aguas residuales.

En un estudio realizado por Tanhaei, *et al.*, 2014 para eliminar la contaminación producida por la anilina en el agua, se ha utilizado un surfactante aniónico, el SDS (figura 15).

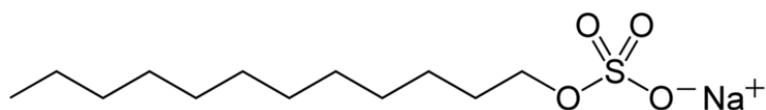


Figura 15: estructura surfactante SDS.

Mediante esta técnica y con la ayuda de una membrana, son capaces de eliminar contaminantes orgánicos de bajo peso molecular, como la anilina, de forma eficiente y con un coste reducido.

La eliminación máxima de la anilina se observó con el uso de una mezcla de surfactantes mixtos, es decir un surfactante aniónico como es el SDS y otro no

aniónico como es el Brij 35, debido a que la CMC era más baja, en comparación con los surfactantes de forma individual.

El mismo equipo de investigación, utilizaron el mismo método para la eliminación de la anilina y del níquel de forma simultánea del agua. Los resultados obtenidos desvelaron que la anilina quedaba encapsulada en el núcleo micelar, mientras que los cationes de níquel interactuaban con el exterior de la micela de SDS cargada negativamente (Figura 16).

Los resultados revelaron que la presencia en conjunto de anilina y níquel provoca un aumento en la remediación de ambos en comparación con su presencia independiente en la solución.

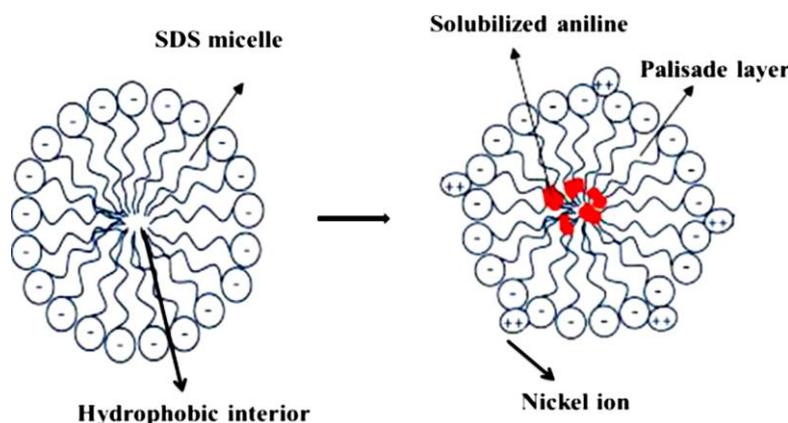


Figura 16: interacción de las moléculas de anilina y los iones de níquel con una micela de SDS.

#### EJEMPLO 4

En el caso de uso de surfactantes para la descontaminación de metales encontramos un caso como el estudiado por Torres, *et al.*, 2012, en el que investigó acerca de la descontaminación de suelos contaminados con alta concentración en metales pesados como As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn. Para llevar a cabo esta investigación utilizó surfactantes aniónicos e iónicos. Los resultados obtenidos mostraban que la mayor eliminación de todos ellos, era llevada a cabo a través de los surfactantes aniónicos. Así, por ejemplo, Texapon N-40 (surfactante aniónico, lauril éter sulfato sodico) conducía a una eficacia del 83% (Ni), 83% (Cu) o 87% (Zn).

La adsorción de metales mediante surfactantes puede ser implementada con aditivos como agentes quelantes (EDTA) o cambios de pH.

## **PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN CON BIOSURFACTANTES**

Como hemos visto anteriormente, los surfactantes sintéticos pueden producir toxicidad al medio y en ocasiones son difíciles de biodegradar. Debido a estos factores adversos, se ha intentado abordar la contaminación ambiental por hidrocarburos y metales pesados a través de los **biosurfactantes**.

Los biosurfactantes son surfactantes de origen natural, sintetizados por algunos microorganismos, como bacterias, hongos y levaduras. Se clasifican como glicolípidos, lipopéptidos, fosfolípidos, ácidos grasos y polímeros, siendo la mayoría de ellos aniónicos o no iónicos (Mulligan, *et al.*, 2001), con características muy similares a los surfactantes sintéticos. Son capaces de actuar en un rango más amplio de pH, temperatura y salinidad, y, además, son respetuosos con el medio ambiente, puesto que generalmente presentan menor toxicidad y por lo tanto son más fácilmente biodegradables. En ocasiones, los biosurfactantes se utilizan en una sinergia con los surfactantes sintéticos. Con ello se pretende lograr bajar al máximo la tensión superficial, aumentando la movilidad del contaminante dentro del surfactante, y, por tanto, la remediación a la contaminación es más efectiva. Su interés como medida de biorremediación está en aumento, pero no es económicamente viable comparado con los surfactantes de origen sintético, ya que el coste de su fabricación es mucho más elevado que los surfactantes sintéticos.

## **EJEMPLOS DE DESCONTAMINACIÓN CON BIOSURFACTANTES**

### **EJEMPLO 1**

Pei, *et al.*, 2010 investigaron acerca del uso de los biosurfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). Para llevar a cabo el estudio, utilizaron un surfactante sintético (Tween 80) y un biosurfactante de tipo glico-lípido producido por el microorganismo *Sphingomonas sp.*, que adicionaron a un complejo bacteriano capaz de degradar la contaminación por hidrocarburos y así comparar el resultado. Sin la adición de ningún surfactante, el complejo bacteriano, era capaz de degradar un 83,6% de contaminación. Transcurridos 10 días se adicionó el surfactante sintético, lo que provocó la inhibición de la actividad bacteriana, degradándose un 33,5%. Sin

embargo, con la adición del biosurfactante, la capacidad de degradación resultó de un 99,5% de eficacia.

## EJEMPLO 2

El uso de surfactina (SF), un péptido cíclico conteniendo cadenas alquílicas entre 7-9 átomos de carbono (ver figura 17), da lugar a la formación de micelas gran tamaño. Este péptido, utilizado como ionóforo de cationes mono y divalentes, es altamente biodegradable y es producido por el microorganismo *Bacillus subtilis*. Es efectivo en la eliminación de  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  o  $Cs^{+}$ , entre otros (Taira *et al*, 2015).

En el caso de  $Cs^{+}$ , presenta una alta afinidad producida por la interacción con los grupos carboxilato, incluso en presencia de otros metales alcalinos como  $Na^{+}$  o  $K^{+}$ . Esta alta afinidad permite ser separado por técnicas de ultrafiltración

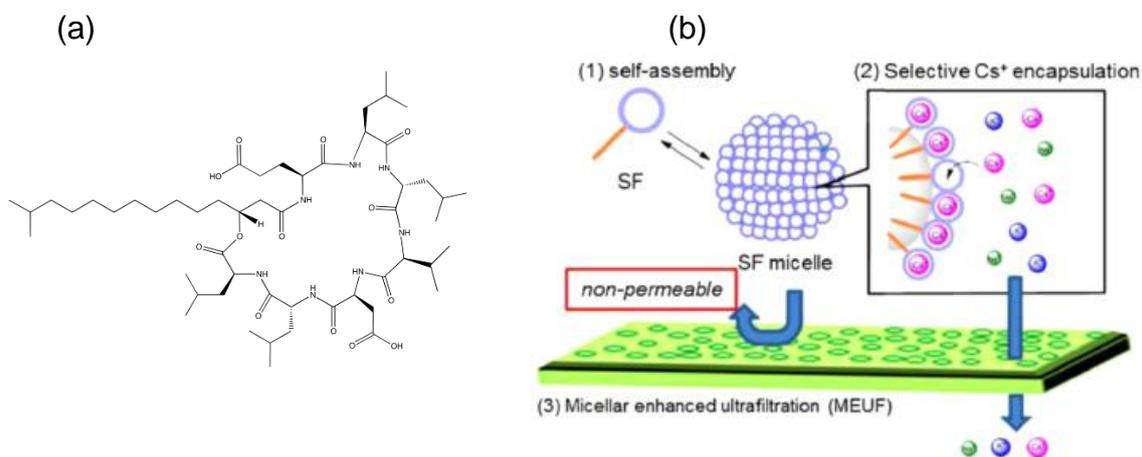


Figura17. (a) estructura de surfactina; (b) representación de eliminación de  $Cs^{+}$  mediante ultrafiltración.

Por tanto, soluciones de surfactina como consecuencia de su capacidad de coordinar metales y autoensamblarse en micelas gigantes podrían suponer una metodología efectiva para la descontaminación de metales pesados tóxicos en suelos y agua.

## **CONCLUSIONES**

La contaminación por hidrocarburos y metales pesados, es un problema de alcance mundial. Esta contaminación provoca alteraciones en numerosos ecosistemas, siendo los más afectados el sistema suelo y agua. Es necesario una serie de remediaciones para evitar en un primer lugar que se produzcan vertidos al medio y, cuando ya se hayan producido establecer una serie de medidas para la descontaminación de los ecosistemas.

Como hemos visto, los surfactantes son una tecnología cuyo uso está actualmente en crecimiento. En algunas ocasiones estos surfactantes son altamente necesarios, ya que sin su actividad no se podría llevar a cabo la solubilización de ciertos contaminantes, y, por lo tanto, no se podría proceder a su eliminación a través de los microorganismos, además, los surfactantes son una forma de remediación eficaz y cuyos costes no resultan demasiado elevados.

Ante la problemática que presenta su toxicidad y su posible afección al medio, se está desarrollando la aplicación de los biosurfactantes a los medios contaminados para proceder a su descontaminación. Esta forma de descontaminación, ha supuesto un gran avance, ya que son respetuosos con el medio ambiente y suelen ser más biodegradables que los surfactantes sintéticos. El mayor problema que presentan es que su reproducción a gran escala es bastante difícil y no son económicamente viables.

Por todo ello, los avances deben ir orientados a formular surfactantes sintéticos con estructuras muy parecidas a los biosurfactantes. Así el coste de producción se vería disminuido y las sustancias empleadas para la remediación de la contaminación de suelos y aguas no serían tan tóxicas para el medio ambiente, puesto que serían biodegradables e incluso podrían ser reutilizables.

## REFERENCIAS

- Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Vieira, G. S. y Almeida, L. E., 2007. Aggregation and Adsorption of Reactive Dyes in the Presence of an Anionic Surfactant on Mesoporous Aminopropyl Silica.. *J. Colloid Interface Sci*, Volumen 309, pp. 402-411.
- De la Rosa Cruz, N. L., Sánchez-Salinas, E. y Ortiz-Hernández, M. L., 2014. Biosurfactantes y su papel en la biorremediación de suelos. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, 4(1), pp. 47-67.
- González Moscoso, M., Rivera Cruz, M. d. C. y Riojas González, H. H., 2007. Los surfactantes: una alternativa para la descontaminación de suelos. *Investigación y Posgrado*, 6(23-32), p. 23.
- Mouton, J., Mercier, G. y Blais, J.-F., 2009. Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation. *Water, Air, Soil Pollut.* Volumen 197, p. 381–393.
- Mulligan, C., Yong, R. y Gibbs, B., 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review.. *Eng. Geol*, Volumen 60, pp. 371-380.
- Pei, X.; Zhan, X.; Wang, S.; Lin, Y. y Zhou, L., 2010. Effects of a Biosurfactant and a Synthetic Surfactant on Phenanthrene Degradation by a *Sphingomonas* Strain.. *Pedosphere*, Volumen 20, pp. 771-779.
- Plohl, K. y Leskovsek, H., 2002. Biological degradation of motor oil in water. *Acta Chim. Slov*, Volumen 49, pp. 279-289.
- Raiger Lustman, L. J. y López, N. I., 2009. Los biosurfactantes y la industria petrolera. *Química Viva*, 8(3), pp. 146-161.
- Riojas González, H., Gortáres Moroyoqui, P., Mondaca Fernández, I. y Balderas Cortés, J. d. J., 2011. Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos. *Real Sociedad Española de Química*, 107(3), pp. 243-249.
- Riojas González, H. H., Torres Bustillos, L. G. y Mondaca Fernández, I., 2010. Efectos de los surfactantes en la biorremediación de suelos contaminados con. *Química Viva*, 9(3), pp. 120-145.

Shah, Afzal; Shahzad, Suniya; Munir, Azeema; Nadagouda, Mallikarjuna N.; Khan y Gul Shahzada, 2016. Micelles as Soil and Water Decontamination Agents. *chemical reviews*, Volumen 111, pp. 6042-6074.

Taira, T.; Yanagisawa, S.; Nagano, T.; Zhu, Y.; Kuroiwa, T.; Koumura, N.; Kitamoto y D.; Imura, T., 2015. Selective Encapsulation of Cesium Ions Using The Cyclic Peptide Moiety of Surfactin: Highly Efficient Removal Based on an Aqueous Giant Micellar System.. *Colloids Surf*, Volumen 134, pp. 59-69.

Tanhaei, B; Pourafshari Chenar, M; Saghatoleslami, N; Hesampour, M; Laakso, T; Kallioinen, M; Sillanpää y M; Mänttari, M, 2014. Simultaneous Removal of Aniline and Nickel from Water by Micellar-Enhanced Ultrafiltration with Different Molecular Weight Cut-Off Membranes. *Sep. Purif. Technol*, Volumen 124, pp. 26-35.

Torres, L. G., Lopez, R. B. y Beltran, M., 2012. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from A Highly Contaminated Industrial Soil Using Surfactant Enhanced Soil Washing.. *Phys. Chem. Earth, Part A/B/C*, pp. 37-39, 30-36.