

# ESTUDIO CINÉTICO DEL INTERCAMBIO CATIONICO CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Y EVALUACIÓN DE LA FERTILIDAD EN UN SUELO ARCILLOSO CONTAMINADO CON AGUAS CONGÉNITAS

Carlos Morales-Bautista<sup>1</sup>, Verónica Domínguez-Rodríguez<sup>1</sup> y Randy H. Adams<sup>1</sup>

## RESUMEN

El agua congénita es agua salada que se encuentra dentro de la roca, asociada a la presencia de hidrocarburos, y la alta concentración de sus componentes puede ocasionar impactos negativos al ambiente cuando su manejo y disposición no son adecuados. El objetivo de este trabajo fue evaluar la factibilidad de utilizar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como compuesto de intercambio para el tratamiento de un suelo impactado por aguas congénitas, establecer la cinética de reacción con los principales factores afectados y medir la producción primaria de forrajes en el suelo tratado. Se simuló un derrame contaminando el suelo con agua congénita y el material contaminado fue tratado con el equivalente de  $21,5 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en dos lotes con cuatro diferentes tiempos: en un lote se hicieron tratamientos con dos y cuatro días y, en el otro, tratamientos con tres y seis días. La cinética de la reacción indicó un periodo de aproximadamente 26 horas como el tiempo necesario para reducir el PSI de 47,2 a 15 %, a la vez que se requirió un tiempo de casi 6 días para reducir la CE de 14 a  $4 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Se encontró dificultad para el establecimiento del pasto *Brachiaria humidicola*, probablemente debido a la alcalinidad del material recién tratado ( $\text{pH} = 9$ ). Sin embargo, el pasto *Brachiara decumbens* fue tolerante y tuvo un buen desarrollo. Por otra parte, en condiciones de intemperie, el suelo tuvo reducciones importantes en el pH (de 9,4 a 7,2) debido a las precipitaciones pluviales durante seis meses. Los resultados indican que es posible emplear  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para el tratamiento de suelos contaminados con aguas congénitas y obtener reducciones satisfactorias en la salinidad y sodicidad, permitiendo a la vez una buena productividad vegetal.

**Palabras clave adicionales:** Desechos petroleros, remediación, salinidad, sodicidad

## ABSTRACT

### Kinetic study of cation exchange with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and fertility evaluation in a clay soil contaminated with saline process water

The saline process water is found in the rock associated with the presence of hydrocarbons, and the high concentration of its components may cause negative impacts to the environment when handling and disposal are inadequate. The objective of this study was to evaluate the feasibility of using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  for the treatment of a clay soil impacted by process water (a petroleum production waste) including the reaction kinetics and the primary productivity of forage pastures in treated soil. A spill was simulated contaminating the soil with process water, and the material was treated with  $21.5 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  of the product per application into two lots with four different times: in one lot treatments were applied for two and four days, and in the other, treatments were applied for three and six days. The reaction kinetics indicated a treatment period of about 26 hours to reduce the ESP from 47.2 to 15 %, and almost six days to reduce the EC from 14 down to  $4 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Problems were encountered with the establishment of the grass *Brachiaria humidicola*, probably due to the alkalinity of the freshly treated material ( $\text{pH} = 9$ ). None-the-less, the grass *Brachiara decumbens* was tolerant to the alkalinity and showed a good development. On the other hand, on weather conditions, the soil showed important reductions in the pH due to natural precipitation (from 9.4 to 7.2 in six months). The results indicate that it is possible to use  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  for the treatment of soils contaminated with process water, and still obtain adequate reductions in salinity and sodicity, thus allowing adequate crop productions.

**Additional key words:** Petroleum wastes, remediation, salinity, exchangeable sodium

## INTRODUCCIÓN

La industria petrolera aporta residuos de la extracción que contienen componentes de alta

peligrosidad, clasificados así según la legislación ambiental mexicana vigente. Uno de los residuos de producción de hidrocarburos es el agua congénita que contiene sales disueltas, como

Recibido: Mayo 26, 2010

Aceptado: Mayo 2, 2011

<sup>1</sup> Laboratorio de Bioremediación. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. C.P. 86150. Villahermosa, México. e-mail: carlos.morales@ujat.mx; tazvro@hotmail.com

cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otras, cuyas concentraciones pueden alcanzar altos valores. El método empleado comúnmente para la disposición final de aguas congénitas es un sistema de inyección a pozos petroleros agotados, pero, por la mala operación en el almacenamiento, transporte e inyectado se presentan derrames que afectan directamente las propiedades del suelo. El efecto negativo del porcentaje de sodio intercambiable (PSI) sobre las propiedades físicas del suelo ha sido bien documentado, ya que diversos estudios han demostrado que un alto PSI en el complejo de cambio puede provocar dispersión y expansión de las partículas de éste, lo que ocasionará la obstrucción de los espacios porosos y disminución de la conductividad hidráulica (Porta et al., 1999). Por su parte, es bien conocido el efecto adverso de la salinidad sobre la producción de cultivos (Bohn et al., 2007).

Entre las diversas propuestas de recuperación, la más común es agregar cal o materia orgánica al suelo contaminado y dejar que las precipitaciones pluviales favorezcan el intercambio, pero a la larga, presentan problemas de alcalinidad y poca remoción de sales (SEMARNAT, 2000). Serrato y Ortiz (2002) sanearon un área de la Comarca Lagunera mediante un lavado con agua limpia, y posteriormente agregaron estiércol de ganado bovino y encontraron buenos resultados. En el norte de México es muy común que los agricultores agreguen  $\text{CaSO}_4$  para áreas afectadas por malas prácticas de riego o uso de aguas duras, pero en el sureste, este reactivo es poco común. Adams et al. (2008) emplearon  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y Álvarez et al. (2007) utilizaron  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ambos con resultados importantes pero recomiendan no usar altas concentraciones en la solución de intercambio debido a que produce alcalinidad en el suelo tratado. Es importante plantear un tratamiento que establezca una cinética de reacción de intercambio catiónico en busca de los parámetros de comparación que permitan saber hasta que nivel se debe remediar para devolverle la calidad al suelo. El objetivo de este trabajo busca establecer el tiempo mínimo de intercambio con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a suelos impactados por aguas congénitas y, posteriormente, con respecto a la vocación del uso del suelo, tratar de establecer el tipo de pasto a sembrar.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se colectó  $0,8 \text{ m}^3$  de suelo no contaminado ( $1 \text{ m}^2$  a  $0,8 \text{ m}$  de profundidad) en una zona cercana al campo petrolero Samaria, ubicado en el centro-sur del estado de Tabasco, México, en  $18^\circ 4' 32'' \text{ N}$  y  $93^\circ 10' 4'' \text{ W}$ . En la superficie de estos suelos, en periodos de sequía, se observa el microrelieve conocido como "gilgai", característico de los Vertisoles y suelos aluviales con propiedades vérticas; por tal razón, el suelo fue descrito como aluvial con características vérticas según su microrelieve, estratificación contrastante y alto contenido de arcilla (Palma y Cisneros, 2007). El suelo, caracterizado inicialmente por sus propiedades físicas y de fertilidad (Cuadro 1), fue homogenizado y colocado en dos envases plásticos de  $44 \text{ cm}$  de diámetro y  $40 \text{ cm}$  de alto a los cuales se les hicieron perforaciones en el fondo para permitir el paso del agua, en su momento. Se realizó la contaminación del suelo ( $\sim 45 \text{ kg}$ ) mediante la adición a cada recipiente de  $11 \text{ L}$  de agua congénita ( $\text{CE} \sim 140 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ ) procedente del campo Samaria, para simular un derrame. Durante la contaminación inicial del material así como en los intercambios y lavados, las perforaciones del fondo fueron taponadas con silicón. Se dejó el suelo durante seis días en las mismas condiciones y después se desalojó el agua, destapando los orificios y colectando el agua. Se mezclaron y homogenizaron las dos porciones de suelo, y se tomó una muestra de  $1 \text{ kg}$  a la cual se le hicieron las determinaciones de salinidad, sodicidad y pH de acuerdo a la norma oficial mexicana Nom-021 (SEMARNAT, 2000).

El experimento consistió en dividir el suelo contaminado en dos lotes (Figura 1) con tres réplicas de  $14 \text{ kg}$  cada uno, para lo cual se utilizaron seis charolas similares a las anteriores. En cada tratamiento se agregó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en dos porciones, la primera aplicación fue de  $164 \text{ g}$  en  $7 \text{ L}$  (equivalente de  $21,5 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) para los tratamientos de dos y tres días (Adams et al., 2005). Luego, para los tratamientos de cuatro y seis días, sólo fue necesario aplicar  $11,7 \text{ g}$  en  $7 \text{ L}$ , en función del descenso ocurrido en la concentración de  $\text{Na}^+$ . Se tomaron muestras de suelo en el primer lote después de dos días y en el segundo después de tres días. Después de aplicar la segunda dosis se esperaron dos días en el primer lote y tres días en el segundo, y se tomaron

las muestras representativas de los de cuatro y seis días. Subsecuentemente, se drenaba el agua a la cual se le determinó el pH.

A las muestras de suelo (1 kg) se les determinaron las variables de pH, CE y PSI. El PSI se determinó según lo propuesto por Bohn et al. (2007):

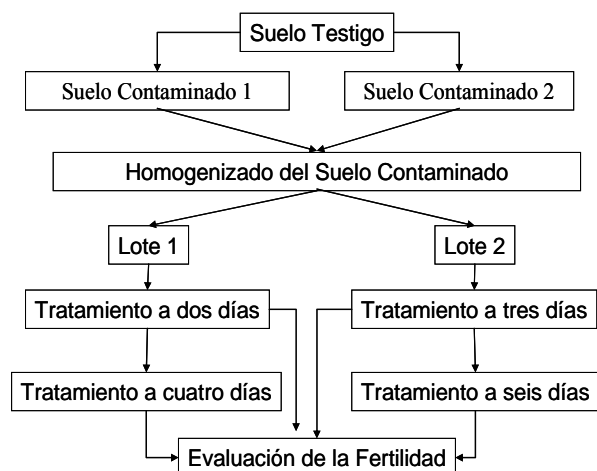
$$\text{PSI} = 100 \cdot K_G \cdot \text{RAS} / (1 + K_G \cdot \text{SAR})$$

donde:  $K_G$  (coeficiente de Gapon)  $\approx 0,015$  y

$$\text{RAS} = [\text{Na}^+_{\text{intercamb}}] / ([\text{Ca}^{2+}_{\text{intercamb}} + \text{Mg}^{2+}_{\text{intercamb}}] / 2)^{1/2}$$

**Cuadro 1.** Características iniciales del suelo del campo Samaria

CIC ( $\text{cmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )	31,25
pH	7,4
DR ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2,71
% H	17,4
% P	39,88
CE ( $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ )	0,13
% MO	1,9
% Arcilla	63,4
% Arena	22,3
% Limo	14,3
$\text{Ca}^{++}$ ( $\text{cmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )	18
$\text{Na}^+$ ( $\text{cmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )	0,3
$\text{K}^+$ ( $\text{cmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )	0,1
$\text{Mg}^{++}$ ( $\text{cmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )	1,3



**Figura 1.** Esquema de la aplicación de los tratamientos

Posteriormente al tratamiento de intercambio catiónico se dejaron los recipientes a la intemperie ( $\sim 1$  mes y  $\sim 300$  mm de lluvia). El agua drenada

presentaba un pH cercano a 8. A continuación se determinó la producción primaria post-tratamiento sembrando dos pastos forrajeros usados localmente: pasto humidícola (*Brachiaria humidicola*) y pasto chontalpo (*Brachiaria decumbens*). Las semillas se sembraron en celdas de 25 cm de diámetro, tanto en suelo limpio o testigo como en suelo contaminado, marcando cuadrículas de aproximadamente 5 cm, con dos semillas en las aristas. Se dejó desarrollar el pasto a la intemperie durante dos meses, realizando riegos de alivio durante el período de establecimiento (15 días) y se dejó a riego por temporal (POEET, 2009).

La colecta de producción de biomasa se realizó a los dos meses después del sembrado haciendo un corte del pasto, y así sucesivamente por cada mes; se llevó a estufa con atmósfera estable a 60 °C durante 48 h y se anotó la masa seca. Se realizó el mismo procedimiento hasta completar los seis meses de evaluación. La producción primaria anual para los pastos se calculó realizando la proyección de los promedios de los cortes mensuales convertidos a megagramos por año, y considerando el diámetro de las celdas de evaluación (25 cm), se expresó la producción primaria en  $\text{Mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Finalmente, para determinar el comportamiento de la reacción de intercambio se realizó un análisis de regresión entre el tiempo de reacción en días y el log (PSI/PSIo). Igualmente, para determinar los efectos del tiempo de intercambio sobre la CE, se estableció la regresión entre el tiempo de reacción en días y el log (CE/CEo). Para indagar sobre la posible existencia de diferencias significativas entre la producción de pastos de las dos especies se aplicó una prueba de t mediante el uso del programa StatGraphics versión 5.1.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cambios en el pH, salinidad y sodicidad en el suelo no contaminado, contaminado y tratado se presentan en el Cuadro 2.

Se observa que al agregar el agua congénita al suelo, la CE pasó de 0,13 a 14,01  $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$  con un marcado aumento en el PSI (de 1,0 a 47,21 %), ambos parámetros por encima de los límites de 4  $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$  y 15 % establecidos para suelos no salinos y no sódicos (SEMARNAT, 2000).

**Cuadro 2.** Características químicas del suelo después del tratamiento

Parámetro	Suelo testigo	Suelo contaminado	Lote 1		Lote 2	
			2 días	4 días	3 días	6 días
PSI	1,0	47,2	5,81	2,22	2,27	0,72
CE (dS·m <sup>-1</sup> )	0,13	14,0	11,14	7,32	10,21	2,17
pHs	7,5	6,4	7,10	9,30	8,20	10,0
pHa	na	7,0	7,50	7,60	7,80	8,00

\*PSI=Porcentaje de sodio intercambiable, CE= conductividad eléctrica, pHs= pH del suelo, pHa= pH del agua desalojada

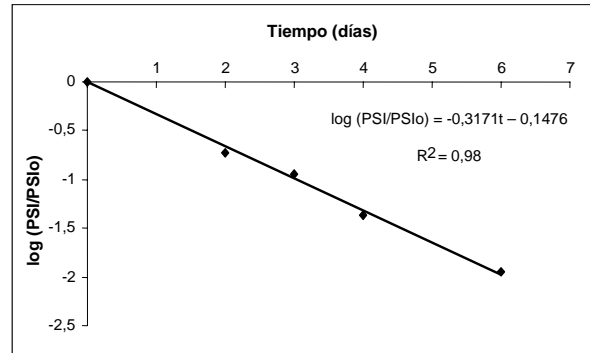
El pH cambió desde 7,4 en el suelo limpio, considerado como un suelo neutro, hasta un pH de 6,4 en el suelo contaminado. Es importante resaltar que en la mayor parte de la región es común encontrar suelos ácidos.

La remoción del contaminante en los tratamientos muestra que el PSI disminuyó hasta 5,81%, en dos días y hasta 0,72 % en seis días. El comportamiento de la reacción de intercambio mostró una estrecha asociación con el tiempo ( $R^2 = 0,98$ ) indicando que el número de intercambios aumentó con el tiempo de reacción (Figura 2).

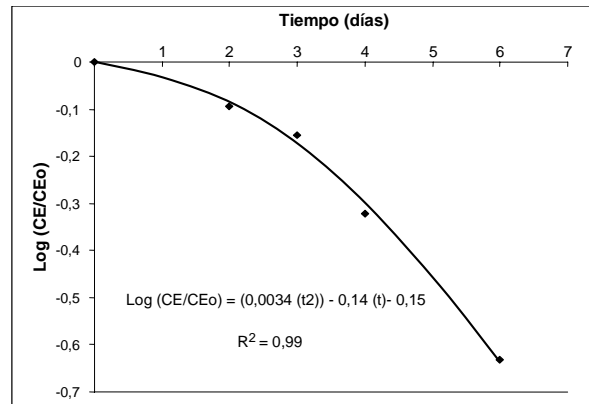
Utilizando la ecuación de regresión generada:  $\text{Log (PSI/PSI}_0) = -0,317 t - 0,1476$ , y considerando que los valores de PSI inicial (PSI<sub>0</sub>) de la muestra contaminada es 47,2 % (Cuadro 1) y el PSI límite es 15 % (SEMARNAT, 2000), se obtendría que el tiempo  $t$  equivale a un poco más de un día de tratamiento (1,105 días). Según Álvarez et al. (2007) el tratamiento debería aplicarse en dos fases, por lo que se necesitarían dos intercambios de un poco más de 13 horas cada uno, como mínimo.

En el caso de la CE, la cinética de reacción muestra que se obtuvo la ecuación de regresión de  $\text{Log (CE/CE}_0) = -0,0034 t^2 + 0,14 t - 0,15$  (Figura 3), de la que puede despejarse que sólo el tratamiento de seis días logró llevar el suelo a un valor menor al límite de 4 dS·m<sup>-1</sup>. Esto puede atribuirse al lento humedecimiento que ocurre en los suelos con alto contenido de arcilla, por lo que este tiempo de tratamiento debería aplicarse preferiblemente en dos fases de 3 días cada una.

Lo anterior indica que la CE es el parámetro más importante a considerar en el tratamiento del intercambio catiónico de estos suelos. Con el empleo de las ecuaciones anteriores se lograría remediar el suelo, optimizando los costos debido a que se emplea sólo la cantidad de Ca(OH)<sub>2</sub> calculada como necesaria, a la vez que se favorece el tiempo de operación para este tipo de suelo.



**Figura 2.** Efecto del tiempo de intercambio sobre la remoción de sodio intercambiable



**Figura 3.** Efecto del tiempo de intercambio sobre la disminución de la conductividad eléctrica

Los suelos tratados se dejaron a la intemperie donde aún mostraban pH altos (Cuadro 2). Álvarez et al. (2007) mencionan que si el intercambio se excede de tiempo las muestras tratadas pueden alcalinizarse debido al exceso de iones OH<sup>-</sup> asociados con el calcio; sin embargo, se observó que en un lapso de seis meses el pH se estableció en aproximadamente 7, como posible consecuencia de las abundantes precipitaciones pluviales típicas del sureste mexicano.

Los resultados de la evaluación de la productividad primaria (proyección de los

promedios a un año) se presentan en el Cuadro 3. Para los suelos testigo se encontró que para ambos pastos la tendencia es cercana con respecto a la obtenida en ensayos realizados en zonas tropicales (Chamorro, 1994; Vargas, 1994). En el pasto humidícola se observó una menor producción con respecto al suelo testigo. En el caso del pasto chontalpo, su

adaptabilidad al suelo alcalino resultó mejor, incluso se podría deducir que las condiciones alcalinas son las mejores para esta especie. Para este pasto su productividad fue ligeramente baja en el suelo testigo cuyo pH era cercano a 7,5 en comparación con la de los lotes uno y dos, cuyos valores de pH eran alrededor de 8 y 9, respectivamente.

**Cuadro 3.** Productividad primaria de los pastos ( $\text{Mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ ) en suelo limpio o tratado

Forraje	Referencias	Suelo limpio	Lote 1	Lote 2
Humidícola	2,3*	1,9 ( $\pm 0,21$ ) a	1,2 ( $\pm 0,15$ ) b	1,3 ( $\pm 0,17$ ) b
Chontalpo	2,7**	2,9 ( $\pm 0,19$ ) a	3,1 ( $\pm 0,16$ ) a	3,0 ( $\pm 0,11$ ) a

\*Vargas (1994); \*\*Chamorro (1994)

Aunque la producción de ambos pastos en el suelo limpio o testigo no refleja una diferencia significativa, en los suelos tratados se observa la existencia de diferencias significativas ( $P \leq 0,05$ ) en la producción de los dos tipos de pasto en cada lote y destaca la mayor producción del chontalpo en comparación con el humidícola.

Al comparar la productividad primaria del pasto humidícola entre los lotes 1 y 2, existe 7,7% de diferencia entre ellos, pero resalta que con respecto al suelo no contaminado las diferencia es superior a 34 %, lo que hace pensar que el pH del suelo afecta directamente el crecimiento de este pasto. Con respecto al pasto chontalpo, sólo existió solo un 3,2 % de diferencia en el rendimiento entre los lotes 1 y 2. La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA, 2009) expresa que este pasto se adapta tanto a suelos ácidos como alcalinos, por lo tanto el pH del suelo no afecta sensiblemente su desarrollo. Por tal razón, la hipótesis de Álvarez et al. (2007) de no aplicar tratamientos de intercambio catiónico en los suelos con pH mayor de 5 se puede considerar válida sólo en caso de sembrar pastos menos tolerantes.

## CONCLUSIONES

Se demostró la importancia de la cinética en la aplicación del intercambio catiónico con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para el tratamiento de un suelo arcilloso contaminado con aguas congénitas. El empleo de esta técnica permite conocer el tiempo necesario de aplicación para el control de los factores de salinidad y sodicidad, evitando desperdicios del

producto y reduciendo riesgos de producir impactos mayores debido al incremento en el pH que se obtiene con este reactivo alcalino. Sin embargo, tomando estos factores en consideración, y usando la cantidad de reactivo necesaria, es posible utilizar el producto aun en suelos neutros. Es importante también la selección apropiada de una pastura de arranque que sea tolerante a la alcalinidad, tal como *B. decumbens*. Una vez establecido el pasto, en el medio tropical húmedo se logra establecer un pH neutro luego de varios meses, creando condiciones apropiadas no sólo para pastizales tolerantes, sino para diferentes cultivos, según el tipo de suelo.

## LITERATURA CITADA

1. Adams, R., J. Zavala y F. Morales. 2008. Concentración residual de hidrocarburos en suelo del trópico: II. Afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia* 33(7): 483-489.
2. Adams, R., J. Alvarez, O. Tinal y F. Guzmán. 2005. Restoration of brine and oil contaminated marshlands by cationic exchange and chemical-biological stabilization. 12<sup>th</sup> Int. Environ. Petroleum Conference. International Environmental Petroleum Consortium. Houston, TX. pp. 86-94.
3. Álvarez, J., R. Domínguez y B. Torres. 2007. Remediación de un suelo contaminado con aguas salinas congénitas procedentes de la extracción del petróleo mediante la técnica de lavado con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en Huimanguillo, Tabasco. *Semana de Divulgación y Video*

- Científico DACBiol, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, México. pp. 529-532.
4. Bohn, H., B. McNeal y G. O'Connor. 2007. Química de Suelos. Limusa. México.
  5. Chamorro V., D. 1994. Informe final de investigaciones en forrajes tropicales. CORPOICA. Grupo Regional Pecuario. Cundinamarca, Colombia. 250 p.
  6. Palma, D. y J. Cisneros. 2007. Plan de Usos Sustentables de los Suelos de Tabasco. Fundación Produce Tabasco. Villahermosa, México. 195 p.
  7. Porta, J., M. López y C. Roquero. 1999. Edafología para el Medio Ambiente. Mundi Prensa. Madrid.
  8. POEET (Programa de Ordenamiento Ecológico del Estado de Tabasco). 2009. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. <http://www.semarnat.gob.mx> (consulta del 16/10/2010).
  9. SEMARNAT. 2000. Norma Oficial Mexicana Nom-021. Estudio, muestreos y análisis. <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/> (consulta del 16/10/2010).
  10. Serrato, S. y A. Ortiz. 2002. Aplicación de lavado y estiércol para recuperar suelos salinos en la comarca Lagunera, México. Terra 20: 329-336.
  11. SAGARPA. 2009. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. <http://www.sagarpa.gob.mx> (consulta del 16/10/2010)
  12. Vargas, B. 1994. Gramíneas y leguminosas forrajeras en Colombia. Boletín técnico No. 8. Ministerio de Agricultura de Colombia, Bogotá. 111 p.