

Estudio multifactorial de la adsorción del fenantreno en agua y suelo

Cheikh Fall

Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México

Claude Chavarie

Ecole Polytechnique de Montreal, Canadá

Jamal Chaouki

Ecole Polytechnique de Montreal, Canadá

Rosa Elena Ortega

Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México

Se utilizaron pruebas de adsorción en batch combinadas con diferentes herramientas de análisis estadísticos para evaluar el efecto global de las características de los suelos y de la composición de la fase líquida sobre la capacidad de adsorción de fenantreno en los sistemas complejos de agua-suelo. Ambos modelos de isothermas, el lineal y el de Freundlich, fueron capaces de describir adecuadamente los datos de equilibrio bajo condiciones extremadamente variadas de tipo de suelo, ambiente (pH, temperatura) y aditivos (surfactante tritón X-100, aceite, etcétera). De manera consistente con los modelos mecánicos existentes, el enfoque multifactorial utilizado identifica la fracción de carbono orgánico (f_{oc}) como el parámetro clave en la predicción de la constante de adsorción (K_d) del fenantreno en sistemas de aguas y suelos sin mejoradores (el K_{oc} fue de 17,700 ml/g). Estudiando el impacto de los aditivos sobre la constante de distribución, los análisis estadísticos revelaron dos interacciones (tritón-pH y tritón-aceite) y tres efectos principales (tritón, aceite y pH del suelo). Se desarrolló un modelo empírico lineal de predicción de la constante K_d como función de la fracción de carbono orgánico (f_{oc}), del pH, contenido de aceite y dosis de surfactante. El modelo propuesto y el enfoque multifactorial de modelación pueden ser adaptados a otros tipos de contaminantes o variables para sistemas naturales o procesos de tratamientos específicos.

Palabras clave: aceite, adsorción, análisis multifactorial, fenantreno, HAP, suelos contaminados, surfactantes.

Introducción

Los tipos de contaminantes que generalmente suelen encontrarse en los suelos, sedimentos y aguas contaminadas por la industria de conservación de madera incluyen a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los clorofenoles y los metales. Los compuestos de tipo

orgánico son particularmente relevantes en sitios industriales donde se produjo o utilizó madera impregnada de creosota o tratada con soluciones aceitosas de pentaclorofenol (PCP).

La creosota se conforma de diferentes HAP, incluyendo, por ejemplo, el fenantreno, el antraceno y el pireno. Varios de los HAP forman parte de una familia de

compuestos orgánicos hidrofóbicos (HOC) mencionados como contaminantes prioritarios por la US EPA. Los mecanismos de transporte y el destino de tales compuestos en el ambiente son determinados en gran medida por los procesos de sorción (Rutherford *et al.*, 1998; Wang y Vipulanandar, 2001).

En la última década, varias investigaciones se han enfocado a estudiar el equilibrio, así como la cinética de adsorción de los HOC. La fracción de carbono orgánico (f_{oc}) de los suelos es el principal factor que determina la capacidad de adsorción (Lyman, 1982) de los contaminantes en ellos. Boyd y Sun (1990) revelaron que el aceite presente en suelos contaminados puede actuar como una fase de adsorción, de la misma forma que la materia orgánica natural de los suelos. La capacidad de intercambio catiónico (CIC), la textura del suelo, la humedad y el área superficial específica se citan también para explicar la capacidad variable de adsorción de los HAP en suelos. El pH del suelo es determinante en la adsorción de compuestos aptos a disociarse como el PCP, mientras que en los sistemas naturales, este parámetro no tiene efecto en la constante de distribución (K_d) de los HAP, que son sustancias no disociables. Además de las propiedades del suelo, otros factores relacionados con la composición y con las condiciones de la fase líquida modifican el comportamiento de la adsorción. Estos factores incluyen la temperatura (Piatt *et al.*, 1996); la fuerza iónica (Westall *et al.*, 1985); la materia orgánica disuelta (Narbaiz y Benedek, 1994), y los agentes tensoactivos y dispersantes (Liu *et al.*, 1991; Tae Yeom *et al.*, 1996). Existen modelos que describen de manera individual el efecto de estos factores sobre el equilibrio de adsorción y han resultado útiles para ciertas aplicaciones, pero fallan en describir adecuadamente los procesos de adsorción en sistemas complejos, donde un gran número de factores está presente de manera simultánea.

Los modelos de factores simples no toman necesariamente en consideración todas las interacciones potenciales (Wheeler, 1990; Zhou *et al.*, 1997), tal como pueden existir en sitios contaminados, donde diferentes materiales y compuestos pueden interactuar de forma sinérgica para acelerar o restringir el transporte de los contaminantes. Esto es factible de suceder también en el caso de algunas tecnologías de remediación, donde a menudo se agregan diferentes mejoradores para acelerar el proceso de remediación (cosustratos, nutrientes de nitrógeno y fósforo, reguladores de pH, agentes tensoactivos y texturizantes). En estos sistemas naturales y de ingeniería, un enfoque estadístico multifactorial constituye una alternativa viable para modelar la adsorción. Zhou *et al.* (1997), Nes y Oug (1997), y

Christodoulatos y Mohiuddin (1996) han aplicado exitosamente este enfoque. El primero propuso un modelo empírico generalizado (limitado a las características del suelo), obtenido por regresión múltiple, para predecir el equilibrio de adsorción del pentaclorofenol.

La planificación y el análisis estadístico de los experimentos tiene como propósito lograr una recolección eficiente de los datos y culminar con la obtención de resultados fácilmente interpretables, inequívocos y comunicables. Los diseños tradicionales (cuadros latinos, grecolatinos, bloques incompletos, etcétera) no son aplicables cuando las unidades experimentales son homogéneas y se trata de experimentos exploratorios con muchos factores. Por otro lado, la estrategia de variar un solo factor a la vez es totalmente ineficiente. Debido a la ignorancia de interacciones potencialmente existentes, los resultados pueden ser aparentemente inconsistentes y contradictorios, dificultando la interpretación y dando una estimación errónea del efecto de los factores principales (Wheeler, 1990). Para detectar las interacciones se necesita un plan, en el cual exista un entrecruzamiento parcial o total de los factores (plan factorial fraccionario o plan factorial completo). El número de corridas que se requiere con un plan factorial completo de muchos factores es exorbitante y costoso (128 ensayos para estudiar siete factores a dos niveles y 2,187 ensayos cuando son tres niveles). Las N corridas de un plan factorial completo permiten determinar por separado el efecto de todos los $N-1$ factores principales e interacciones (dobles, triples, etcétera) existentes. Resulta que se obtiene mucha información redundante, sobre todo respecto a las interacciones de orden superior (entre más de tres factores), que son de poca utilidad en los estudios exploratorios. En los planes factoriales fraccionarios, se ignoran voluntariamente las interacciones de orden superior y se logra reducir el número de ensayos requerido por un plan factorial completo a una pequeña fracción (en general, 8, 16 o 32). Existen en la literatura, como fruto de investigaciones anteriores, una gran variedad de catálogos de planes fraccionarios, como los de Plackett y Burman (1946), los cuales están listos para ser utilizados sin necesidad de ser especialista en ellos.

Los diseños de Plackett y Burman (PB) han sido optimizados para minimizar el número de ensayos requeridos y discernir sin equivocaciones los factores activos de los factores inertes (Wheeler, 1989). Las matrices son ortogonales y todos los factores tienen el mismo número L de modalidades o niveles (números primeros dos, tres, cinco, etcétera). El número de corridas N de un plan de PB es siempre proporcional a L^2 . Los planes geométricos de 8, 16, 32 y 64 corridas, y dos modalidades son los más útiles y populares. El número máximo de factores

que puede utilizarse con un plan de PB de N corridas es $N-1$ (plan saturado de baja resolución). La resolución, indicador del nivel de confusión entre efectos e interacciones, aumenta al bajar el número de factores que se utiliza con un plan dado.

El presente estudio forma parte de una investigación más amplia, que se inició para evaluar el efecto global de las características del suelo y de la composición de la fase líquida sobre la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos disociables (PCP), por un lado, y no disociables (fenantreno), por el otro. El primer objetivo de este trabajo fue desarrollar modelos de regresión múltiple generalizados para predecir la constante de distribución (K_d) en sistemas complejos de aguas y suelos mejorados con algunos aditivos. Los resultados obtenidos con el PCP se presentaron en una publicación previa (Fall et al., 2001), mientras la contraparte hallada para el fenantreno se reporta aquí. El segundo objetivo del trabajo fue evaluar la aplicación de una matriz de Plackett-Burman, como herramienta para determinar la importancia relativa de diferentes factores citados en la literatura para la adsorción del fenantreno en los suelos.

Materiales y métodos

Diseño experimental y métodos estadísticos de análisis de datos

El estudio se llevó a cabo en dos etapas. Primero, se determinaron las isothermas de adsorción del fenantreno en cinco suelos no contaminados de diferentes propiedades, sin agregar ningún producto de acondicionamiento en la fase líquida. El tratamiento estadístico de los datos correspondientes se realizó utilizando técnicas de regresión múltiple y de análisis de

correlación, siendo la variable de respuesta y las variables independientes, la constante de equilibrio K_d y los parámetros no controlados del suelo, respectivamente.

La segunda serie de experimentos se basó en un plan de PB de 16 ensayos con siete factores de dos modalidades (Wheeler, 1989). Los 16 ensayos permiten alcanzar la resolución cuatro, nivel mínimo necesario para lograr estimar separadamente los efectos de los factores principales y de las interacciones dobles (ninguna interacción doble se confunde con un factor principal). Las siete variables estudiadas fueron el pH inicial de la fase líquida, la temperatura de equilibrio, la fuerza iónica, las concentraciones de glucosa, de agente dispersante y tensoactivo adicionadas al líquido, así como el porcentaje de aceite presente en el suelo. El cuadro 1 precisa los dos niveles bajo y alto (- y +) de cada factor, así como su clave (A, B, D, G, H, M, y N). La matriz experimental está representada por las primeras ocho columnas del cuadro 2. Se extrae de la matriz de Plackett-Burman de 16 ensayos, la cual comporta 16 líneas que definen las corridas y 15 columnas (A a O) que se asignan a los parámetros. Se seleccionaron dos de los suelos para llevar a cabo los estudios subsecuentes. Las isothermas de adsorción para cada uno de los dos se obtuvieron en las 16 combinaciones diferentes de dosis y tipos de aditivos dictados por la matriz experimental utilizada. El análisis de varianza y de regresión múltiple de los dos conjuntos de datos (uno por cada suelo) se realizaron por separado en un primer tiempo y luego juntos, siendo K_d la variable dependiente; los siete factores controlados se tomaron como las variables independientes.

El análisis de varianza es la principal herramienta estadística para analizar los datos de un plan fraccionario e identificar los factores dominantes. El análisis lo facilita la estructura de los planes de PB, donde cada columna

Cuadro 1. Niveles y asignación de los parámetros del plan de Plackett-Burman.

Parámetros	Clave	Niveles		Observaciones
		Bajo (-)	Alto (+)	
pH inicial de la fase líquida	A	pH 3	pH 8	Adición de HCl o NaOH
Agente tensoactivo	B	0.15 % v/v	0.5 % v/v	Tritón X-100
Agente dispersante	D	0	2 mg/g sol	Metafosfato de sodio
Cosustrato	G	0	1,000 mg/l	Glucosa
Aceite	H	0	5.7 %	Para suelo Poly-1
		0	3.7 %	Para suelo Podzol-1
Fuerza iónica (μ)	M	0.01 N CaCl ₂	0.05 N CaCl ₂	Cloruro de calcio
Temperatura	N	5°C	25°C	

Cuadro 2. Datos del plan de Plackett-Burman; tratamientos y respuestas.

Número de corrida	Nivel de cada parámetro por ensayo							Suelo Poly-1		Suelo Podzol-1	
	A	B	D	G	H	M	N	K_d	R^2	K_d	R^2
1	-	-	-	-	-	-	-	36.0	0.95	13.6	0.93
2	-	-	-	-	+	+	+	16.7	0.85	16.8	0.73
3	-	-	+	+	+	-	-	17.9	0.81	16.8	0.91
4	-	-	+	+	-	+	+	32.7	0.93	13.7	0.85
5	-	+	+	-	-	+	-	8.81	0.92	3.94	0.90
6	-	+	+	-	+	-	+	9.07	0.92	3.30	0.89
7	-	+	-	+	+	+	-	6.24	0.86	4.79	0.94
8	-	+	-	+	-	-	+	6.16	0.94	4.93	0.92
9	+	+	-	-	-	+	+	8.09	0.97	2.83	0.95
10	+	+	-	-	+	-	-	4.30	0.88	4.01	0.88
11	+	+	+	+	+	+	+	3.69	0.86	1.29	0.85
12	+	+	+	+	-	-	-	7.72	0.91	3.65	0.89
13	+	-	+	-	-	-	+	31.8	0.95	12.0	0.89
14	+	-	+	-	+	+	-	25.3	0.82	15.2	0.91
15	+	-	-	+	+	-	+	16.3	0.86	8.22	0.96
16	+	-	-	+	-	+	-	38.6	0.94	13.0	0.97

corresponde también a un contraste; es decir, un vector de comparación entre dos grupos de corridas. De manera general, considerando los coeficientes α_j de una columna, el valor del contraste para esta columna se calcula como:

$$C = \sum_{j=1}^n \alpha_j Y_j \quad C \text{ define un contraste si } \sum_{j=1}^n \alpha_j = 0 \quad (1)$$

C es el valor estimado del contraste; j identifica las corridas ($j = 1, \dots, n$); α_j son los coeficientes en la columna considerada, siendo -1 o +1 en este plan; Y_j representa la variable de respuesta para cada corrida (K_d promedio en este caso). A título de ejemplo, el contraste para la columna A (cuadro 2) compara la respuesta promedio de dos grupos de corridas, siendo los ocho ensayos donde A está en su nivel bajo (-1) versus los ocho ensayos en que A está en su nivel alto (+1).

Considerando los 15 grados de libertad que ofrece el plan de 16 corridas, se puede descomponer la suma total de cuadrados de la variable de respuesta (K_d) en contribuciones individuales, correspondientes a cada uno de los contrastes A a O. Los contrastes dominantes son los de mayor contribución en la suma total de cuadrados.

La ecuación del análisis de varianza está dada por:

$$SC_T = SC(C_A) + SC(C_B) + \dots + SC(C_O) + SC(E_{rr}) \quad (2)$$

SC_T es la suma total de cuadrados y $SC(E_{rr})$, el término de error. $SC(C_A)$, $SC(C_B)$, ..., $SC(C_O)$ son la suma de cuadrados, asociada con cada uno de los contrastes A a O. Se obtienen de la siguiente forma:

$$SC(C) = \frac{C^2}{\frac{1}{r} \sum_{j=1}^n \alpha_j^2} \quad (3)$$

El denominador es un término de ajuste que depende del número de replicaciones (r) de las corridas.

Todos los cálculos estadísticos del trabajo (análisis de varianza, regresiones y correlaciones) se realizaron con el software de análisis estadístico SASTM.

Selección y caracterización de los suelos

Se usaron cinco suelos de horizontes superficiales tomados a una profundidad de entre diez y treinta

centímetros. Tienen una textura entre suelo franco arenoso y de limo, con una gran variedad en sus propiedades físicas y químicas (cuadro 3). El pH de los suelos (solución 0.01 N de CaCl_2 con una relación 1:2 líquido-sólido), la capacidad de intercambio catiónico (CIC potencial por extracción de NaCl) y la fracción de carbono orgánico (método de Walkley-Black) se midieron según los procedimientos descritos en Hesse (1971). La textura de los suelos (% de arena, arcilla y limo), la densidad y superficie específica externa (SS) se determinaron según el método ASTM D422 del hidrómetro (ASTM, 1990). Finalmente, el área superficial de los poros (SS_{bet}) se midió a través del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) de adsorción de nitrógeno (Brunauer *et al.*, 1938) en un equipo Flowsorb II-2300 (Micromeritics Inc., Norcross, Georgia, Estados Unidos de América).

Generación de los datos de adsorción

Todas las muestras de suelos utilizados para los experimentos se secaron al aire, a temperatura ambiente y se pasaron por un tamiz de dos milímetros de diámetro. Todas las pruebas de adsorción se llevaron a cabo por triplicado, usando una técnica en *batch*.

En la primera serie de ensayos, las isotermas de adsorción se determinaron para los cinco suelos no contaminados, en condiciones donde la fase líquida era una solución de agua con concentraciones iniciales

diferentes de 0.2 a 1 ppm de fenantreno (pureza > 99%). Se pusieron en contacto un gramo de suelo tamizado y 10 ml de las soluciones de soluto en tubos de vidrio de 15 ml, cerrados con tapas y sellos de teflón. Se mezclaron por volteo a 20 rpm en la oscuridad y a temperatura ambiente durante 72 horas. Unos experimentos cinéticos preliminares sugirieron que este periodo de tiempo era suficiente para lograr el equilibrio. Las soluciones del soluto se prepararon con agua destilada a la cual se adicionaron pequeñas cantidades de cloruro de calcio (CaCl_2 0.01 N), para mejorar el centrifugado, y de trinitrito de sodio (150 mg/l NaN_3), para mantener las condiciones abióticas. La actividad inicial de la solución patrón que contiene 1 ppm de C^{12} -fenantreno se ajustó a 20,000 DPM por ml (desintegraciones por minuto), agregando una cantidad mínima de soluto marcado de C^{14} -fenantreno (pureza > 98%, 5.8 mCi/mmol). La actividad inicial de las soluciones y la actividad residual de los sobrenadantes centrifugados a 7,000 rpm por diez minutos se midieron con un contador de centelleo (modelo Tri Carb 1600TR de Packard Inc.). Para hacer esto, se adicionó 1 ml de la muestra de sobrenadante a 10 ml de líquido de centelleo (Hionic Fluor, Packard Inc.) en un vial de vidrio de 20 ml. Las concentraciones de equilibrio del soluto en la fase líquida (C) se dedujeron directamente de la actividad del sobrenadante, mientras que las concentraciones adsorbidas (q) se determinaron por diferencia entre la cantidad original del material agregado y la cantidad residual en la

Cuadro 3. Características de los suelos y constantes de los modelos de isoterma (sistemas sin mejoradores).

Suelos		Till-1	Poly-1	Poly-2	Podzol-1	Podzol-2
$f_{\text{oc}}(\%)$		0.52	3.88	2.01	2.38	3.42
pH		7.11	6.84	6.73	4.19	4.15
CIC (meq/100 g)		7.55	18.3	14.1	0.31	0.41
Peso específico (-)		2.76	2.77	2.71	2.69	2.69
SS (m^2/g)		0.33	0.41	0.39	0.11	0.13
SS_{bet} (m^2/g)		11.4	6.11	5.17	9.09	8.68
Arcilla (%)		7.6	8.2	8.9	0.7	1.5
Limo (%)		40.1	53.2	38.0	41.4	42.3
Arena (%)		52.3	38.6	53.1	57.9	56.2
Isoterma de Freundlich	K_f	75.4	890.1	241.1	342.7	1033.0
	$1/n$	0.98	1.10	0.91	1.03	1.08
	R^2	0.99	0.95	0.98	0.95	0.93
Isoterma lineal	K_d	79.2	639.0	335.7	374.5	702.5
	R^2	0.99	0.95	0.95	0.93	0.92

solución al equilibrio. Corridas realizadas sin añadir suelos (blancos) mostraron que las pérdidas debidas a la adsorción en las paredes del contenedor eran insignificantes.

En la segunda serie de los ensayos de adsorción, las pruebas se realizaron de la misma manera en que se describió anteriormente, excepto que las suspensiones se acondicionaron según los tratamientos dictados por el plan experimental de Plackett-Burman de 16 corridas (cuadro 2). También, la relación sólido-líquido se redujo a 1:20 para mejorar la precisión en la medición del fenantreno, sobre todo para cuando los sistemas presentan condiciones de alto nivel de adsorción.

Las dosis y los tipos de productos usados para acondicionar las mezclas de suelos y aguas se seleccionaron con base en pruebas preliminares y de acuerdo con el intervalo de variaciones encontradas en la literatura. La investigación reportada aquí es parte de una investigación más amplia que buscaba desarrollar métodos de biorremediación utilizando glucosa como cosustrato, lo que justifica el interés hacia este producto. En otras circunstancias, analizar el efecto de la materia orgánica natural disuelta (DOM) podría haber sido más pertinente. El aceite adicionado a los suelos se obtuvo de una industria de conservación de madera (aceite núm. 2, Shell, clave 645-900). Se desarrolló una técnica especial de impregnación del suelo con el aceite para evitar el inconveniente asociado con el método de aspersión señalado por Mortimer (1991). Brevemente, la reconstitución de suelo contaminado por aceite se llevó a cabo bombeando el líquido viscoso a presión alta (bomba de HPLC), en una columna llena con el material granular. Después de esto, el exceso de aceite se purgó usando agua y entonces el suelo se secó al aire libre.

Resultados y discusión

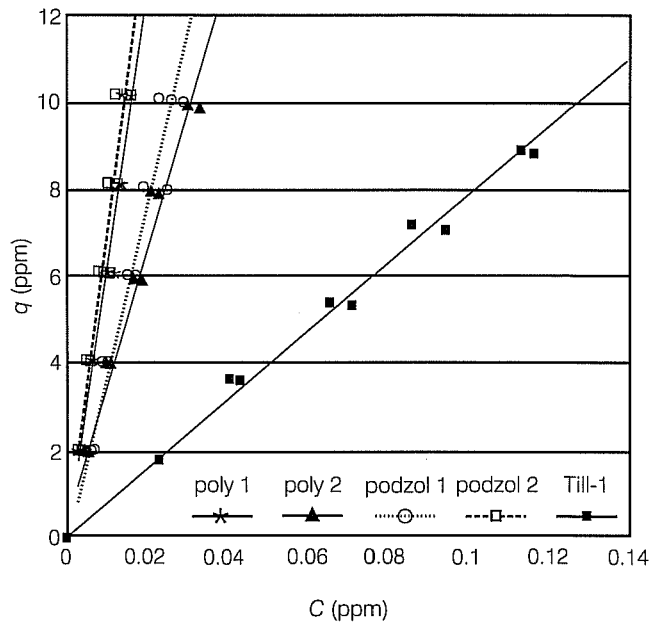
Equilibrio de adsorción del fenantreno en los sistemas no acondicionados

La ilustración 1 presenta las isothermas de adsorción ajustadas al modelo lineal para cada uno de los cinco suelos evaluados, cuyas características se presentaron anteriormente (cuadro 3). Los datos de equilibrio se ajustaron bien al modelo de isoterma de Freundlich, así como al modelo de isoterma lineal, dados respectivamente por:

$$q = K_f C^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (4)$$

$$q = K_d C \quad (5)$$

Ilustración 1. Isothermas de adsorción del fenantreno ajustadas al modelo lineal (suelos no mejorados).



donde q y C son las concentraciones de fenantreno en el sólido y en la fase líquida, respectivamente; K_f , $1/n$ y K_d son las constantes de los modelos; los valores de las constantes para ambos modelos y el coeficiente de determinación (R^2) obtenidos del ajuste de las curvas se muestran en el cuadro 3.

La ecuación de Freundlich representa bien los datos de adsorción de todos los suelos. El coeficiente de determinación (R^2) para el peor caso fue de 0.93 ($p < 0.001$). El exponente fue cerca de uno ($1/n = 0.91$ a 1.1), sugiriendo una isoterma lineal. Justamente, R^2 para el modelo de isoterma lineal fue también mayor a 0.92 ($p < 0.001$ en todos los casos). Ambos modelos, el lineal y el de Freundlich fueron capaces de describir adecuadamente las isothermas; el segundo presenta coeficientes R^2 ligeramente mayores. Sin embargo, se consideró que la constante K_d derivada del modelo lineal sería más sencilla e informativa, como variable de respuesta, cuando se investigaran los efectos de los parámetros del suelo.

Modelo de K_d como función de las características de los suelos

Aquí la meta del análisis fue relacionar, en una forma sistemática, la capacidad de adsorción de los suelos con las propiedades del adsorbente (cuadro 3). Tomando en cuenta la última meta del modelado de datos (el escrutinio

de los efectos del tipo de suelo), se prefirió tomar a K_d como la variable dependiente, en vez de K_f y $1/n$, debido a las ventajas obtenidas por la sencillez (un solo parámetro). La forma general de la función buscada está dada por:

$$K_d = f(\text{CIC}, \text{pH}, f_{oc}, SS_{bet}, \% \text{arcilla}, \text{etc.}) \quad (6)$$

Se utilizaron los procedimientos de regresión y correlación (CORR y RSQUARE) del software de análisis estadístico SASTM para identificar los factores importantes y para crear un modelo de sus efectos sobre K_d . Se realizaron estudios preliminares de la interdependencia de variables del suelo a fin de restringir el modelo a un número mínimo de parámetros. La matriz de correlación obtenida se interpretó de acuerdo con los criterios de colinearidad establecidos por Belsley *et al.* (1980). Los resultados mostraron una interdependencia entre las siguientes variables: pH, CIC, SS, % de arcilla y % de limo. Las variables f_{oc} y SS_{bet} no se correlacionaron con ningún parámetro. Se concluyó que el modelo de K_d buscado incluyera, cuando más, tres variables independientes, que son f_{oc} , SS_{bet} y otra variable que provendría del grupo antes señalado. Se amplió el análisis de correlación realizado con los ocho suelos del estudio utilizando un conjunto de datos correspondiente a las características de 86 suelos tomados al azar de diferentes fuentes bibliográficas. Parte de la matriz de correlación obtenida del análisis del conjunto de datos de 86 suelos se presenta en el cuadro 4, en donde también se muestra una fuerte interdependencia entre varios de los parámetros. El coeficiente de Pearson fue >0.22 , con un nivel de significancia $p < 0.05$ para todas las correlaciones entre f_{oc} y las otras variables, excepto para el pH. Como se ilustra en el cuadro 4, la matriz de correlación mostró un importante hallazgo: no existe ninguna correlación entre las variables f_{oc} y pH ($p = 0.73$) a través de los diferentes datos tomados de la literatura. Lo que subraya el poco valor que tienen varios

Cuadro 4. Extracto de la matriz de correlación para los 86 suelos (interdependencia entre f_{oc} y las demás variables).

Parámetro	f_{oc}	CIC	Arena	Limo	Arcilla	pH
f_{oc} (1)	1.00	0.54	-0.36	0.30	0.22	-0.04
(2)	0.00	0.00	0.008	0.006	0.046	0.73
(3)	86	60	80	80	81	74

(1) coef. de Pearson, (2) p a 95 %, (3) Número de observaciones

modelos de K_d presentados en la literatura y que incluyen parámetros tal vez correlacionados como por ejemplo SS, CIC y % de arcilla.

Tras evaluar la independencia entre variables del suelo, se realizó el análisis de regresión múltiple (procedimiento REG, con la opción RSQUARE) para modelar K_d como una función de las características de los cinco tipos de suelo. Este análisis permitió identificar las mejores alternativas de modelos lineales, conteniendo uno, dos o más parámetros a la vez (cuadro 5). Como se muestra en el cuadro, el coeficiente de determinación alcanza 0.94 ($p = 0.0001$), usando un solo parámetro (f_{oc}). Subsecuentemente, R^2 aumenta sólo levemente cuando se añade al modelo un segundo o tercer parámetro. El modelo con f_{oc} aparece también como el mejor entre las opciones de modelos que se tienen, sean con uno o más parámetros. Con estos resultados, se decidió entonces realizar el análisis de regresión lineal (REG) sólo con un parámetro, pero tomando en cuenta ambos modelos con ordenado al origen nulo y no nulo. Los resultados de SAS para este análisis mostraron que el ordenado no nulo al origen no es significativo (p alta > 0.15). También el coeficiente de determinación de 0.94 obtenido previamente (modelo con ordenado nulo al origen) se desplaza a 0.99 ($p = 0.0001$) para el modelo cuyo ordenado al origen es igual a cero. Los resultados de SAS correspondientes al análisis anterior se presentan en el cuadro 6 y el mejor modelo lineal derivado del conjunto de datos de cinco suelos está dado por:

$$K_d = 17691 * \% f_{oc} \quad (7)$$

Cuadro 5. Coeficientes de determinación (R^2) para las diferentes alternativas de modelos lineales de K_d .

Nº	R^2	Variables en el modelo
1	0.944	f_{oc} ^b
1	0.378	Arcilla
1	0.288	SS_{bet} ^c
2	0.958	f_{oc} , CIC ^d
2	0.954	f_{oc} , SS_{bet}
2	0.953	f_{oc} , pH
3	0.999	f_{oc} , SS, arcilla
3	0.995	pH, CIC, arcilla
3	0.985	f_{oc} , pH, SS_{bet}

a N: número de parámetros dejados en el modelo.

b f_{oc} : fracción de carbono orgánico.

c SS_{bet} : superficie específica, medida por la técnica bet.

d CIC: capacidad de intercambio catiónico.

Cuadro 6. Salida de SAS para la regresión lineal del modelo de K_d en función de f_{oc}

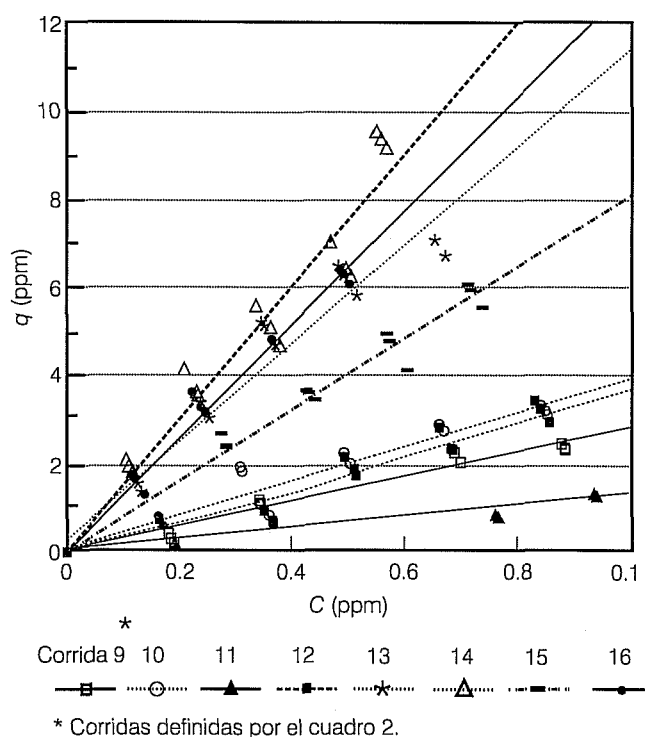
Raíz del MSE					
59.8					
R-cuadrada					
0.9877					
Dep. media					
426.1					
Adj. R-cuad.					
0.9846					
CV					
14.0					
Estimación de parámetros					
Estimación Error T para H0:					
Variable	DF	de parámetro	estándar	Parámetro=0	Prob.> T
f_{oc}	1	17,691	988.4	17.898	0.0001

Utilizar un enfoque multifactorial permitió llegar de forma sistemática a las mismas conclusiones que con los modelos mecánicos existentes, mostrando que el parámetro clave entre las características de los suelos es la fracción de carbono orgánico (f_{oc}); la constante en el modelo se reconoce como K_{oc} ; la constante de partición normalizada, con f_{oc} . A título de comparación, los valores de K_{oc} para el fenantreno reportados por Karickhoff (1981) y Dragun (1988) son 12,000 y 23,000, respectivamente, estando el valor obtenido en el presente estudio (17,700) entre ellos. Kishi y Hasimoto (1990), así como Rutherford *et al.* (1992) mostraron que los valores de K_{oc} obtenidos de un estudio a otro pueden variar por un factor de tres, aproximadamente (entre dos y seis), debido al grado de variación de la humedad y polaridad de la materia orgánica en el suelo. Se considera que estas diferentes estimaciones de K_{oc} son comparables, pero el valor de K_{oc} derivado de este trabajo podría ser más representativo en cuanto a los suelos utilizados.

Efectos de la composición de la fase líquida

Los suelos seleccionados para completar la segunda parte del estudio se eligieron una vez que representarían dos rangos diferentes de pH y f_{oc} . Las cantidades de materia orgánica contenidas en los dos suelos, Poly-1 (pH 6.8, % f_{oc} = 3.9) y Podzol-1 (pH 4.2, % f_{oc} = 2.4), son suficientemente diferentes, pero típicos de suelos superficiales, mientras que sus pH contrastan ampliamente.

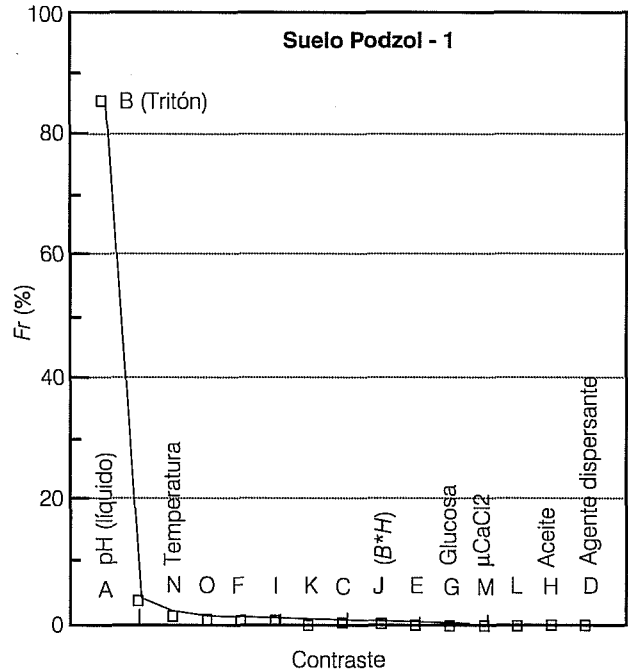
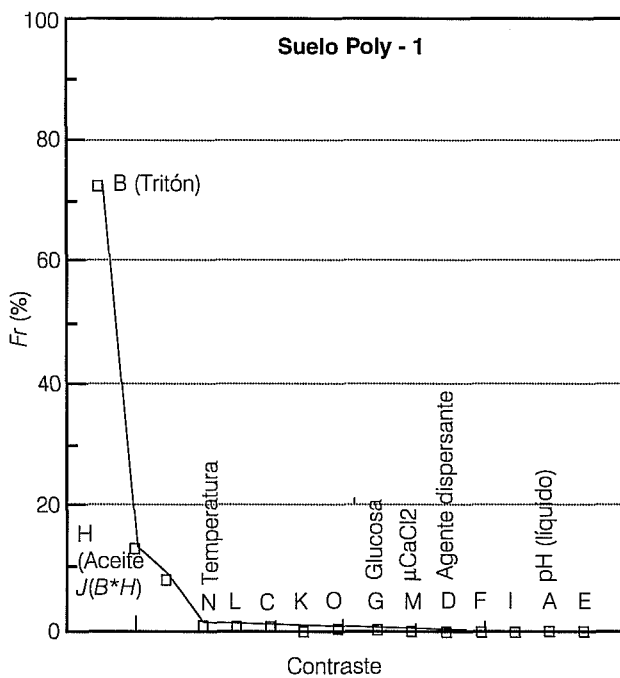
Una parte de las isothermas de adsorción del fenantreno realizadas con los sistemas acondicionados se representan en la ilustración 2. Aquí se aprecian las variaciones de K_d como respuesta a los diferentes tratamientos recibidos. Todas las isothermas (16 para cada suelo) se ajustaron satisfactoriamente al modelo de isoterma lineal (ver cuadro 2 para los valores de K_d , R^2 = 0.81 – 0.97).

Ilustración 2. Muestra de isothermas de adsorción del fenantreno; corridas nueve a 16 del plan de Plackett-Burman con el suelo Poly-1.

El procedimiento general de modelación lineal (GLM) de SASTM se usó para evaluar la suma de cuadrados (TSS) que corresponde a cada uno de los 15 contrastes identificados de A a O. El plan de Plackett Burman empleado es de resolución IV. Esto es, los contrastes A, B, D, G, H, M y N corresponden al efecto directo de los mismos factores (según la clave en cuadro 1). Los otros contrastes (C, E, F, J, K, L y O) dan los efectos de interacciones de dos o tres variables. Los factores implicados en estas interacciones se pueden identificar consultando los cuadros de alias confundidos para cada diseño particular (Wheeler, 1989).

Los resultados del análisis de varianza se representan en los diagramas de Pareto de la ilustración 3, donde Fr designa la proporción de la suma total de cuadrados asociada con cada contraste. El surfactante (triton) aparece como el único factor importante en el caso del suelo ácido (Podzol-1), donde sólo justifica el 86% de la variabilidad de K_d . En el caso del suelo Poly-1, además del triton, son estadísticamente significativos otros dos contrastes (H y J). El factor H representa el aceite, mientras J es equivalente a la interacción B-H o aceite-triton. Los factores triton, aceite y su interacción justifican el 95% de

Ilustración 3. Diagrama de Pareto resultante del análisis de varianza de K_d para cada suelo.



la variabilidad de K_d para el suelo Poly-1. Los otros factores (fuerza iónica, temperatura, glucosa, pH inicial y agente dispersante), así como las otras interacciones son insignificantes en ambos bloques. Se piensa que éstos pueden ser operativos, pero sus efectos son probablemente demasiado pequeños, comparados con el efecto del agente tensoactivo.

El efecto del aceite sólo fue relevante en el caso del suelo Poly-1 y no para el Podzol-1. Se postuló que existe una interacción entre la actividad del tensoactivo y el pH del suelo. Por lo tanto, se llevó a cabo un experimento adicional para verificar esta hipótesis, la cual confirmó que la eficiencia del tritón varía, dependiendo del pH del suelo.

En el siguiente paso del análisis, los datos de los dos suelos se combinaron como un solo conjunto de datos. Se introdujeron tres variables nuevas en los modelos de regresión lineal (pH del suelo, y las interacciones pH-tritón y aceite-tritón). Esto se hizo de acuerdo con los resultados del análisis de varianza previo y según la hipótesis planteada de una interacción entre el surfactante y el pH. Un segundo cambio se hizo en los datos, sustituyendo la variable dependiente K_d por la relación normalizada K_d/K_{do} , donde K_{do} representa la constante de equilibrio para el fenantreno, medida en los suelos no mejorados ($K_{do} =$

639.0 para Poly-1 y 374.5 para Podzol-1). Esto se decidió para tomar en consideración la diferencia en la capacidad de adsorción de los dos suelos en un ambiente acuoso puro. El programa de SAS utilizado para el análisis estadístico del conjunto fusionado de datos tuvo tres pasos: calcular los valores de las interacciones y de los K_d normalizados; obtener las diferentes alternativas de modelos lineales con diferentes números de variables, uno, dos, etcétera (con la opción *RSQUARE*), y por último, basado en el criterio del coeficiente de determinación más alto y de menor número de variables usadas, elegir el mejor modelo, analizándolo luego con el procedimiento de regresión paso por paso (*STEPWISE*), a fin de limitar las variables del modelo a aquellas con una probabilidad significativa ($p < 0.15$).

Los resultados obtenidos (cuadro 7) mostraron cinco variables significativas ($p = 0.001 - 0.16$), que son tres efectos directos (tritón, aceite y pH del suelo) y dos interacciones (aceite-tritón y pH-tritón). El límite superior de nivel de significancia p suele fijarse en 0.15, pero la interacción tritón-pH, con un $p = 0.16$, se dejó en el modelo de manera conservadora. Así, la influencia global del pH se expresa a través de su efecto principal y de la interacción anterior. Cuando se agrega en un sistema agua-suelo, el agente tensoactivo será la principal fuerza

Cuadro 7. Salida de SAS para la regresión llevada a cabo con los datos reagrupados de los dos suelos del plan de Plackett-Burman.

Resumen del procedimiento de regresión por pasos (*stepwise*).
Variable dependiente K_d/K_{d0} .

Variable	Estimación de parámetro	T para HO Parámetro=0	Probabilidad > T
Intercepto	0.0369	3.413	0.0021
Tritón	-0.0576	-1.964	0.0603
Aceite	-0.0037	-3.597	0.0013
pH _{suelo}	0.0043	2.205	0.0365
Tritón-aceite	0.0066	2.329	0.0279
Tritón-pH _{suelo}	-0.0075	-1.421	0.1673

impulsora para la desorción, pero una misma dosis puede rendir eficiencias diferentes en disminuir K_d , dependiendo del contenido de aceite y del pH del suelo. Este hallazgo estadístico no es previsto, ni tomado en cuenta en los modelos existentes propuestos en la literatura para expresar el efecto de los surfactantes sobre K_d .

La interacción tritón-pH se observó también al estudiar el PCP (Fall *et al.*, 2001). Sin embargo, debido a que el fenantreno es una molécula neutra, ninguna parte de la interacción tritón-pH se puede atribuir, tal como se propuso para el PCP, a la disociación de los contaminantes ionizados. Kile y Chiou (1989) reportaron que la eficiencia de los agentes tensoactivos al disolver los HOC es más alta para los compuestos que son menos solubles en agua. En parte, este argumento puede explicar la interacción de pH-tritón para el PCP, pero no para el fenantreno. Se requiere más trabajo para esclarecer el mecanismo de la variación de la eficiencia del agente tensoactivo con el pH del suelo.

Modelo generalizado de predicción de K_d

Los parámetros y las interacciones significativas identificadas fueron el f_{oc} , ligado a las características del suelo, así como también el aceite, tritón, pH_{suelo}, pH-tritón y aceite-tritón relacionados con los efectos de la suspensión enmendada. El modelo empírico que resultó de la regresión múltiple está dado por:

$$K_d = (K_{oc} f_{oc}) * \left[a_1 + a_2 \text{tritón} + a_3 \text{aceite} + a_4 \text{pH}_{\text{suelo}} + a_5 \text{tritón} * \text{pH}_{\text{suelo}} + a_6 \text{tritón} * \text{aceite} \right] \quad (8)$$

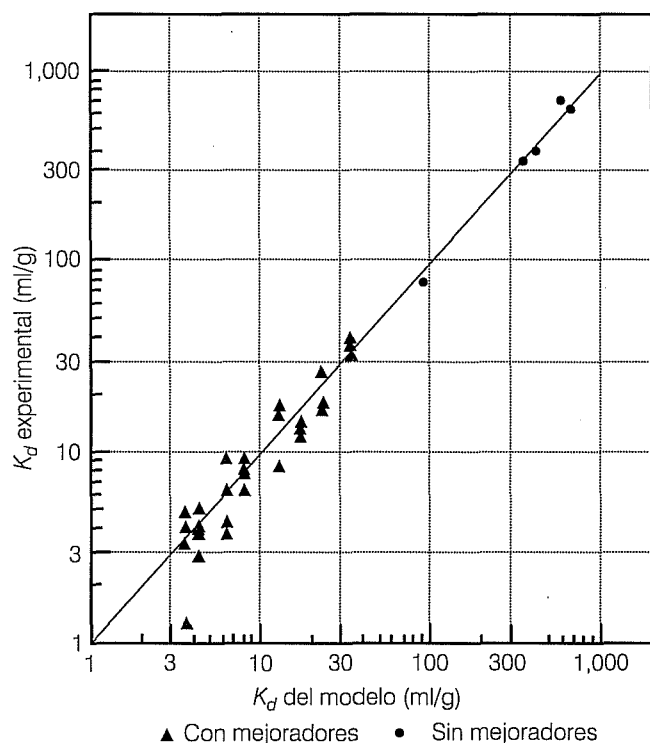
Donde K_d es la constante de equilibrio de adsorción del fenantreno (ml/g); f_{oc} , fracción de carbono orgánico en el suelo (masa, como decimal); K_{oc} , constante de partición normalizada del fenantreno (ml/g); $a_1 \dots a_6$, constantes empíricas; tritón, dosis de tritón (% v/v); aceite, fracción de masa del aceite presente en el suelo (%); pH_{suelo}, pH del suelo medido en solución de CaCl₂ 0.01N, en relación 1:2.

El modelo propuesto es aplicable tanto a los sistemas no mejorados como a los sistemas mejoradores, debiendo limitar la expresión al primer término del producto cuando se trata de sistemas no enmendados. Los coeficientes a_1 a a_6 derivados de este estudio se presentan en el cuadro 7 (estimaciones del parámetro). El valor de K_{oc} se determinó con base en el conjunto de datos de la primera parte de este estudio (sin aditivos), siendo 17,700 ml/g (coeficiente de variación de 6% y $p = 0.0001$).

La simulación con el modelo muestra que el agente tensoactivo es el principal factor de reducción de K_d que varía, por ejemplo, de 639 (suelo Poly-1 no enmendado) a 44, con una dosis de tritón de 0.15% y luego 41 ml/g en 0.5% de tritón (aceite = 0%, pH = 6.84). Cuando el tensoactivo está presente (aun a dosis de 0.15 o 0.5%), el cambio del contenido de aceite de 0 a 5.7% tiende a disminuir K_d (de 44 a 25 ml/g en 0.15% y de 41 a sólo 12 ml/g en 0.5% de tritón). Boyd y Sun (1990) han demostrado que el aceite presente en suelos contaminados puede actuar como una fase adsorbente, de la misma forma que la materia orgánica natural del suelo. De tal forma que K_d tiende a aumentar con el contenido de aceite del suelo para sistemas mejorados. Sin embargo, en presencia de agentes tensoactivos, el aceite puede ser parcialmente disuelto y esta parte entonces actúa como un codisolvente, con el efecto de disminuir K_d (Karickhoff, 1981; Lee *et al.*, 1991). Si se toman en cuenta estos dos mecanismos, el aumento en el contenido de aceite del suelo en presencia de tensoactivos puede aumentar o disminuir la constante de partición, dependiendo de la fracción de aceite que permanece en cada una de las fases líquida y sólida. El efecto global mostrado por los datos y por el modelo derivado en este estudio es una ligera a moderada disminución de la constante de partición del fenantreno cuando el contenido de aceite cambia de 0 a 5.7%. De la misma forma, el efecto global del pH mostrado por el modelo es una ligera tendencia a disminuir K_d con el pH del suelo, lo que se interpretó como una eficiencia cambiante del agente tensoactivo con el pH.

La ilustración 4 hace una comparación de los valores de K_d experimentales y de los valores calculados con el modelo lineal propuesto (escala log-log). Los datos

Ilustración 4. Comparación de los valores de K_d experimentales y calculados con el modelo generalizado.



representados incluyen las constantes de equilibrio medidas en diferentes condiciones, con o sin aditivos (37 puntos de datos). Idealmente, la pendiente de la línea de regresión de las predicciones contra los valores medidos de K_d debe ser 1.0; la intersección, 0.0, y el coeficiente de determinación, 1.0 (Symons *et al.*, 1988). Inicialmente, se determinó que la intersección y_0 se encuentra cerca de cero ($y_0 = -1.9$; $R^2 = 0.985$), con una pendiente de 1.003. Entonces, se repitió la regresión de K_d medida contra K_d del modelo, considerando una ordenada nula al origen y alcanzando un R^2 de 0.987. Por lo tanto, se concluye que el modelo generalizado representa bien todos los datos, donde K_d varió en un gran intervalo, de <2 a >700 .

Conclusiones

El enfoque multifactorial demostró la capacidad de llegar sistemáticamente a conclusiones consistentes con los modelos de mecanismo existentes, identificando la fracción de carbono orgánico (f_{oc}) como el parámetro clave respecto a la adsorción de los HAP en sistemas de agua-suelo no mejorados. El valor de la constante de distribución normalizada ($K_{oc} = 17,700$) que se derivó del estudio está comprendido entre los valores antes

publicados por Karickhoff (1981) y Dragun (1988), 12,000 y 23,000, respectivamente. Ninguna de las otras variables citadas en algunos textos de la bibliografía (SS, CIC, % de arcilla, etcétera) fue estadísticamente significativa. El estudio mostró la existencia de fuertes interdependencias entre muchas de las características de los suelos, pero detectó en particular una ausencia de correlación entre el pH y el f_{oc} .

La aplicación de una matriz de Plackett-Burman, con un número relativamente pequeño de ensayos, permitió comparar dentro de un mismo estudio la importancia relativa de los diferentes factores de la adsorción del fenantreno en los suelos y proponer un modelo empírico de sus efectos. Estudiando el impacto de los aditivos en los suelos sobre la constante de distribución del fenantreno (K_d), los análisis estadísticos revelaron dos interacciones (tritón-pH y tritón-aceite) y tres efectos principales (tritón, aceite y pH del suelo). Se mostró que el surfactante agregado en dosis de 0.15 a 0.5% v/v de tritón x-100 representa el parámetro más significativo para reducir K_d , pero dosis semejantes pueden dar resultados diferentes, dependiendo del contenido de aceite y pH de los suelos. La temperatura (T), la fuerza iónica (μ) y todas las otras variables estudiadas mostraron efectos no perceptibles sobre K_d dentro del intervalo de condiciones evaluadas.

Los modelos de isoterma lineal y de Freundlich fueron capaces de describir adecuadamente la adsorción del fenantreno bajo condiciones variadas de tipo de suelo y de la composición de las suspensiones mejoradas.

Se propuso un modelo empírico de la constante de equilibrio del fenantreno, K_d , que permitió expresar la influencia primordial de la fracción de materia orgánica (f_{oc}), así como el efecto de las variables e interacciones significativas de la solución: tritón, aceite, pH_{suelo} . Los resultados obtenidos soportan también la premisa de que los experimentos de tipo multifactorial y los análisis estadísticos pueden conducir a modelos empíricos que aproximan bien el comportamiento real de los sistemas de adsorción. Estos tipos de modelos son útiles para mejorar las predicciones de transporte de contaminantes, así como para el diseño y operación de procesos de remediación de suelos. Aunque las constantes derivadas de este estudio no se pueden generalizar, el modelo propuesto y el enfoque de modelación pueden adaptarse a otros tipos de contaminantes o variables para sistemas naturales o procesos específicos de ingeniería ambiental.

Recibido: 01/10/2001

Aprobado: 27/05/2002

Referencias

- ASTM. Standard method for particle-size analysis of soils. Method D422. *Annual book of ASTM standards*. Filadelfia: vol. 04.08, 1990.
- BELSLEY E.K., EDWIN, K. y WELSH, R.E. *Regression diagnostics: identifying influential data and sources of collinearity*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980.
- BOYD, S.A. y SUN, S. Residual petroleum and polychlorobiphenyl oils as sorptive phases for organic contaminants in soils. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 24, 1990, p. 142.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 60, 1938, p. 309 A.
- CHRISTODOULATOS, C. y MOHIUDDIN, M. generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. *Water Environ. Res.* Vol. 68, 1996, p. 370.
- DRAGUN, J. *The soil chemistry of hazardous materials*. Amherst: Ed. Hazardous Material Control Research Institute, 1988.
- FALL, C., CHAOUKI, J., y CHAVARIE, C. Generalized model of pentachlorophenol distribution in soil-water systems. *Water Environ. Res.* Vol. 73, núm. 1, 2001, p. 162.
- HESSE, P.R. *A textbook of soil chemical analysis*. Londres: John Murray Publishers Ltd., 1971.
- KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*. Vol. 10, núm. 8, 1981, p. 833.
- KILE, D.E. y CHIOU, C.T. Water solubility enhancement of ddt and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 23, 1989, p. 832.
- KISHI, H., y HASIMOTO, Y. Contribution of soil constituents in adsorption of chemicals. *Contaminated Soils*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990, p. 331.
- LEE, L.S., RAO, S.C. y BRUSSEAU, M.L. Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 25, núm. 4, 1991, p. 722.
- LIU, Z., LAHA, S. y LUTHY, R.G. Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. *Water Sci. Technol.* Vol. 23, 1991, p. 475.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F. y ROSENBLATT, D.H. *Handbook of chemical property estimation methods*. New York: McGraw-Hill, 1982.
- MORTIMER, W. *The environmental persistence and migration of wood preservatives*. Reporte técnico. Ontario: Ontario Hydro Research for the Canadian Electrical Association, CEA 118 D697, 1991, p. 11-36.
- NARBAITZ, R.M. y BENEDEK A. Adsorption of 1,1,2-trichloroethane from river water. *J Environ. Eng-ASCE*. Vol. 120, núm. 6, 1994, p. 1400.
- NES, K. y OUG, E. Multivariate approach to distribution patterns and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from smelter-affected norwegian fjords and coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31, 1997, p. 1253.
- PIATT, J.J., BACKHUS, D.A., CAPEL, P.D. y EISENREICH, S.J. Temperature-dependant sorption of naphtalene, phenanthrene, pyrene to low organic aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, 1996, p. 751.
- PLACKETT, R.L. y BURMAN, J.P. Design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, vol. 40, 1946, p. 87-104.
- RUTHERFORD, W.D., CHIOU, C.T. y KILE, E.D. Influence of organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 26, 1992, p. 336.
- RUTHERFORD, P.M., BANERJEE, D.K., LUTHER, S.M., GRAY, M.R., DUDAS, M.J., MCGILL, W.B., PICKARD, M.A. y SALLOUM, M.J. Slurry-phase bioremediation of creosote and petroleum-contaminated soils. *Environ. Technol.* Vol. 19, 1998, p. 683.
- SYMONS, B.D., SIMS, R.C., y GRENNEG W.J. Fate and transport of organics in soil: model predictions and experimental results. *Journal WPCF*. Vol. 60, 1988, p. 1684.
- TAE YEOM, J., GHOSH, M.M. y COX, C.D. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, 1996, p. 1589.
- WANG, S.Y. y VIPULANANDAR, C. Biodegradation of naphtalene-contaminated soils in slurry bioreactors. *J Environ. Eng-ASCE*. Vol. 127, núm. 8, 2001, p. 748.
- WESTALL, J.C., LEUENBERGER, C. y SCHWARZENBACH, P. Influence of pH and Ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 19, 1985, p. 193.
- WHEELER, D.J. *Tables of screening designs*. Segunda edición. Knoxville: SPC Press Inc, 1989.
- WHEELER, D.J. *Understanding industrial experimentation*. Segunda edición. Knoxville: SPC Press Inc, 1990.
- ZHOU, M., TRUBEY, R.K., KEIL, Z.O. y SPARKS, D.L. Study of the effects of environmental variables and supercritical fluid extraction parameters on the extractability of pesticide residues from soils using a multivariate optimization scheme. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 31, 1997, p. 1934.

Abstract

CHEIKH, F., CHAVARIE, C., CHAOUKI, J. & ORTEGA, R.E. Multivariable study of phenanthrene adsorption in soil-water systems. *Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish)*. April-June, 2003, vol. 18, no. 2, pp. 21-33.

Batch adsorption tests and different statistical tools of data analysis were used to evaluate the overall effect of soil characteristics and liquid phase composition on phenanthrene adsorption extent in complex soil-water systems. Both linear and Freundlich isotherm models were capable of adequately describing the equilibrium data under extremely varying conditions of soil type, environmental conditions (pH, temperature) and amendments (surfactant, oil, etc.). Consistent with existing mechanistic models, the multivariate approach also identified the organic carbon content (f_{oc}) of soil as the key parameter of phenanthrene adsorption constant (K_d) in nonamended systems (K_{oc} was of 17,700 ml/g). From studying the effect of the amendments, two interactions (surfactant-pH and surfactant-oil) and two main effects (surfactant and oil) have been detected. An empirical linear model of K_d as a function of f_{oc} , pH, oil content of soil and surfactant dose was developed for the range of conditions studied. The proposed model and modelling approach can be adapted to other types of contaminants or variables for specific natural and engineered systems.

Keywords: adsorption, multivariate analysis, oil, PAH, phenanthrene, contaminated soil, surfactants.

Dirección institucional de los autores:

Dr. Cheikh Fall, profesor
Ing. Quím. Rosa Elena Ortega

Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA),
Facultad de Ingeniería,
Universidad Autónoma del Estado de México,
Apartado Postal 367,
Toluca, Estado de México, México,
C.P. 50091,
teléfono: +(52) (729) 65 550,
fax: +(52) (729) 65 551,
cfall@coatepec.uaemex.mx.

Dr. Claude Chavarie, profesor
Dr. Jamal Chaouki, profesor

Departement de Genie Chimique, Biopro,
Ecole Polytechnique de Montreal,
P.O. Box 6079, Station "Centre-Ville",
Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7,
teléfono: (514) 340 4711,
fax: (514) 340 4159,
chaouki@biopro.polymtl.ca.