

# *Determinación de la adsorción de explosivos en suelos a partir del modelo multilíneal para la evaluación del impacto ambiental en zonas minadas*

## */Determination of soil adsorption of explosives using the multilinear model to evaluate the environmental impact assessment in mined areas*

Rosalina González Forero<sup>1</sup>, Hugo Sarmiento Velá<sup>2</sup>, Laura Páez Urrego<sup>3</sup>

Página  
65

ESING

<sup>1</sup>Ph.D. Civil Engineering – Environmental & Water Resource. University of Delaware – USA. Docente Investigador, Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad de La Salle. Bogotá, Colombia. rogonzalez@unisalle.edu.co

<sup>2</sup> Químico, Docente Investigador, Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad de La Salle. Bogotá, Colombia, hsarmient@unisalle.edu.co

<sup>3</sup> Ingeniera Ambiental, Universidad de La Salle. Bogotá, Colombia. lpaez6@unisalle.edu.co

Fecha de recepción del artículo: 31/07/2015 Fecha de aceptación de artículo: 29/08/2015

### Resumen

El modelamiento se ha convertido en una herramienta importante para la identificación del destino ambiental de diversos contaminantes en particular cuando aquellos son tóxicos o peligrosos. Este es el caso de los explosivos; los cuales en Colombia se han encontrado en muchas zonas haciendo parte de artefactos artesanales denominados minas; de los cuales aun después de haber sido desactivados no se conoce su impacto ambiental en suelo/agua. Debido a lo anterior, en la presente investigación se utilizó el modelo multilíneal para determinar la adsorción de seis explosivos y con esta información evaluar el impacto ambiental en zonas potencialmente contaminadas. Los resultados fueron altamente satisfactorios ya que la predicción del modelo (RSME) en todos los casos fue menor de 1.

### Palabras clave

Modelo multilíneal, Adsorción, Explosivos, Impacto ambiental, Zonas minadas

### Abstract

The environmental modelling is an important tool to identify the fate of pollutants, especially if they are toxic or dangerous to human health. As the explosives: are both toxic and dangerous; in Colombia they have founded in many places as mines and the environmental impact of explosives to soil/water has not been determined yet; in this research we decided to use the Multilinear Model to determine the adsorption of six explosives and with this information evaluate the environmental impact in contaminated places. The results indicated that the prediction of the Multilinear Model are very close to the experimental data because the RSME in all experiments were less than 1.

### Keywords

Multilinear model, Adsorption, Explosives, Environmental impact, Mine areas.

Para citar este artículo / To cite this article

R. González, H. Sarmiento, L. Páez. Determinación de la Adsorción de Explosivos en Suelos a Partir del Modelamiento Multilíneal para la Evaluación del Impacto Ambiental en Zonas Minadas. Revista Ingenieros Militares, No.10, pp 65. 2015.

## Introducción

Con el fin de evaluar el riesgo tóxico y ambiental de los explosivos de manera científica es necesario conocer el transporte y la reactividad de los mismos. Para ello estudios de adsorción han proporcionado resultados que indican cómo se produce el reparto de los explosivos en condiciones específicas y muchos autores han centrado sus investigaciones en la determinación de la principal fracción del suelo que es responsable de la adsorción de explosivos y en el mecanismo para dicha adsorción en esas fracciones. La literatura sugiere que la materia orgánica (MO) y ciertos tipos de arcilla son los principales componentes del suelo responsables de la adsorción. En éste sentido Zhang et al. [1] encontró que la materia orgánica del suelo (MOS), en comparación con los minerales de arcilla, fue el componente del suelo predominante para controlar la adsorción de 2,4-DNT y Nitrobenzeno en tres suelos y que la polaridad y la aromaticidad de la materia orgánica del suelo (MOS) podría tener efectos importantes en la adsorción de los nitroaromáticos (NAC).

Por otro lado, Sheng et al. [2] determinó que en ausencia de la MO, las arcillas adsorben fuertemente los compuestos NAC y Johnston et al. [3] encontraron que la arcilla montmorillonita puede adsorber hasta el 10 por ciento en peso, indicando una fuerte afinidad de los NAC a las superficies de arcilla. Singh et al. [4] reportó que no todo el carbono es responsable de la adsorción de NAC, ellos llegaron a la conclusión que la composición de la materia orgánica afecta la adsorción; en su estudio el TNT y el 2,4-DNT fueron absorbidos en diferentes fracciones materia orgánica del suelo (MOS) y sus hallazgos mostraron que el orden de la adsorción de los NAC fue: ácido húmico comercial, seguido de ácidos húmicos de compost, seguidos de humina y por último lugar la lignina. Pennington et al. [5] también informaron que los NAC adsorben más fuertemente al ácido húmico que la lignina o humina. Lo anterior muestra que la literatura sobre este tema es amplia en número y variedad. Sin embargo, los estudios que integran los principales componentes del

suelo, en especial la composición específica de la materia orgánica con fines de modelación no se observaron. Por esta razón, este proyecto presenta un estudio más completo que involucra tanto la composición de materia orgánica como de arcilla. Para ello y sabiendo que algunos explosivos generan productos de descomposición de tipo tóxico, se decidió utilizar el modelo de adsorción multilínea para determinar su efectividad en la predicción de los coeficientes de partición suelo/agua de seis explosivos de uso frecuente y con ésta información tener una herramienta de decisión frente al uso de zonas potencialmente contaminadas.

## Metodología

En la investigación se utilizaron los coeficientes de partición experimentales  $K_p$  (concentración de explosivo en el suelo/concentración de explosivo en el agua) suelo/agua de seis explosivos (HDX, RDX TNT, Nitroglicerina (NG), Nitroguanidina (NQ), y 2,4 DNT) del trabajo desarrollado en la Universidad de Delaware, el cual fue titulado "Factors Controlling The Reversible And Resistant Adsorption and Desorption of Munitions Constituents On Soils" de González [6], así como las propiedades fisicoquímicas de 16 suelos provenientes de diferentes partes del mundo del mismo documento, los datos en términos de fracción de suelo se encuentran a continuación en la tabla 1. Como la materia orgánica es uno de los principales componentes del suelo, se decidió a estos mismos suelos practicarles una extracción para determinar en ellos la fracción de los ácidos húmicos y fúlvicos siguiendo la metodología propuesta por Faithful [7] que se basa en extracciones ácido base, donde inicialmente se aplica Hidróxido de Sodio 0.5N para eliminar la humina presente y posteriormente Ácido Clorhídrico 6M para precipitar los ácidos húmicos y dejar solubles los ácidos fúlvicos separándolos completamente. Las soluciones ácidas y básicas obtenidas se cuantificaron utilizando un Espectrofotómetro Genesys 5 de tipo UV/Visible a una longitud de onda de 400nm ya que éste valor fue el que más absorción arrojó tanto para ácidos fúlvicos como húmicos en los test preliminares

desarrollados. Con los datos obtenidos se desarrolló una correlación multilínea entre el coeficiente de partición experimental  $K_p$  y los productos de las propiedades fisicoquímicas seleccionadas de los suelos y los coeficientes de partición estimados para cada propiedad y luego se procedió a comparar los  $K_p$  calculados con los experimentales para evaluar el comportamiento utilizando el término estadístico Root mean square error (RMSE).

## Resultados

Los ácidos húmicos y fúlvicos extraídos por

el método de Faithful [7] y cuantificados por Espectrofotometría Ultravioleta pueden observarse en la tabla 2.

Con los datos obtenidos se modificó el modelo multilínea de González [6], el cual relaciona entre el coeficiente de partición experimental y los productos de varias propiedades fisicoquímicas del suelo (Carbono orgánico Total, Capacidad de Intercambio catiónico y Hierro Extraíble) con sus correspondientes coeficientes de partición estimados para cada propiedad.

**Tabla 1.** Suelos Utilizados y sus Propiedades Fisicoquímicas en Términos de Fracción de Suelo<sup>1</sup> Fuente [6]

Suelo	fOC (fracción Carbono Orgánico) <sup>1</sup>	fCEC (fracción Capacidad de Intercambio Catiónico) <sup>1</sup>	fFe Ext (fracción Hierro Extraíble) <sup>1</sup>
Aberdeen BT	0,0007	0,000342	0,00131
Aberdeen BA	0,0016	0,000684	0,00221
Washington 1	0,0063	0,003204	0,00174
Washington 2	0,0068	0,003654	0,00153
Souli	0,0061	0,002898	0,00160
Fort McClellan	0,0031	0,00198	0,00010
Anne Messex (MG)	0,0230	0,002376	0,00115
Sassafras 2 (S2)	0,0163	0,00153	0,00112
Nevada	0,0020	0,002016	0,00189
Matapeake	0,0154	0,001782	0,00230
SSL	0,0135	0,001584	0,00178
Joplin	0,1012	0,007884	0,00344
Sassafras	0,0097	0,0009	0,00136
Elliot IE	0,0286	0,003672	0,00254
Houthalein	0,0231	0,000522	0,00050
Zegveld	0,1823	0,009864	0,01195

**Tabla 2.** Fracciones de ácidos húmicos (HA) y fúlvicos (FA) obtenidas por el método de extracción 2ND= no detectado. Fuente [8].

Suelo	Fracción FA	Fracción HA
Aberdeen BT	7,9E-05	ND <sup>2</sup>
Aberdeen BA	6,2E-05	ND <sup>2</sup>
Washington 1	2,5E-05	ND <sup>2</sup>
Washington 2	3,6E-05	ND <sup>2</sup>
Souli	1,3E-04	ND <sup>2</sup>
Fort McClellan	4,3E-04	ND <sup>2</sup>
Anne Messex (MG)	1,1E-03	3,4E-03
Sassafras 2 (S2)	1,3E-03	2,0E-03
Nevada	4,4E-04	3,3E-04
Matapeake	7,7E-04	7,5E-04
SSL	1,4E-03	2,1E-03
Joplin	1,0E-03	2,8E-03
Sassafras	1,3E-03	1,7E-03
Elliot IE	4,8E-04	2,3E-03
Houthalein	2,7E-02	6,1E-03
Zegveld	1,5E-01	4,3E-02

La modificación implicó cambiar el término del Carbono orgánico Total por sus principales componentes Ácidos Húmicos (HA) y Ácidos Fúlvicos (FA) desarrollándose la siguiente correlación multilínea que se expresa en la ecuación 1:

$$K_{ps,m} = K_{HA} (f_{HA})_s + K_{FA} (f_{FA})_s + K_{CEC} m (f_{CEC})_s + K_{Fe} m (f_{Fe})_s \quad (1)$$

Donde  $K_{ps,m}$  es el coeficiente de partición suelo/agua para los explosivos,  $K_{HA}$  es el coeficiente de partición de ácido húmico,  $f_{HA}$  es la fracción de ácido húmico en el suelo,  $K_{FA}$  es el coeficiente de partición de ácido fúlvico,  $f_{FA}$  es la fracción de ácido fúlvico en el suelo,  $K_{CEC}$  es el coeficiente de partición de la capacidad de intercambio catiónico,  $f_{CEC}$  es la fracción de la capacidad de intercambio catiónico en el suelo,  $K_{Fe}$  es el coeficiente de partición del hierro intercambiable y  $f_{Fe}$  es la fracción del hierro intercambiable en el suelo.

Posteriormente se determinaron los valores de coeficiente de partición suelo/agua del modelo, minimizando el cuadrado del residuo de los datos entre un  $K_p$  asumido (modelo)

y el  $K_p$  observado utilizando la herramienta Solver de Excel y los datos de las tablas 1 y 2 para las propiedades fisicoquímicas. Con los datos generados se procedió a comparar los  $K_p$  calculados y observados para evaluar el comportamiento utilizando el término estadístico Root mean square error (RMSE) que es una herramienta que indica la desviación de un modelo comparado con los datos observados, obteniéndose los resultados que se aprecian en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Valores de RSME obtenidos al correr el modelo de la Ecuación 1. Fuente [8].

Modelo	HMX	RDX	NG	NQ	TNT	2,4-DNT
HA+FA+ CEC+Fe	0,5521	0,4340	0,5862	0,5172	0,5262	0,5690

Como puede observarse los valores se encuentran entre 0.43 y 0,58; lo que evidencia un buen comportamiento del modelo ya que los valores obtenidos son inferiores a 1. También se evidenció que los ácidos húmicos presentan mayor influencia en la adsorción de contaminantes explosivos que los ácidos fúlvicos y esto muestra que para obtener mejores resultados debe darse una buena especificidad de la materia orgánica. Con éste desarrollo se podrán utilizar simplemente las propiedades fisicoquímicas del lugar para tener un indicativo del comportamiento de los explosivos y así generar medidas de mitigación acordes con el impacto de la zona de estudio. Para corroborar la buena aproximación del modelo se compararon adicionalmente los valores de RSME calculados para los siguientes modelos:

A. Sólo ácido fúlvico:

$$K_{ps,m} = K_{FA} (f_{FA})_s \quad (2)$$

B. Sólo ácido húmico:

$$K_{ps,m} = K_{HA} (f_{HA})_s \quad (3)$$

C. Sólo ácido fúlvico y húmico:

$$K_{ps,m} = K_{HA} (f_{HA})_s + K_{FA} (f_{FA})_s \quad (4)$$

D. Ácido fúlvico más ácido húmico más

capacidad de intercambio catiónico más hierro intercambiable:

$$K_{ps,m} = K_{HA} (f_{HA})_s + K_{FA} (f_{FA})_s + K_{CEC,m} (f_{CEC})_s + K_{Fe,m} (f_{Fe})_s \quad (5)$$

Los resultados obtenidos se aprecian en la figura 1 y muestran la mejora en la cifra del RMSE, al añadirse al modelo la capacidad de intercambio catiónico y el hierro intercambiable, estos se debe a que las arcillas intervienen en el proceso de intercambio de iones y según Simone [9] el complejo arcilla-ácido húmico incide directamente en la adsorción de contaminantes orgánicos, adicionalmente según González [6], la capacidad de intercambio catiónico es una medida indirecta de sitios de carga de las arcillas por lo cual es un término clave en el modelo multilíneal. Adicionalmente se evidencia que los ácidos húmicos presentan mayor influencia en la adsorción de contaminantes explosivos que los ácidos fúlvicos puesto que presentan valores de RMSE más próximos a cero para todos los contaminantes.

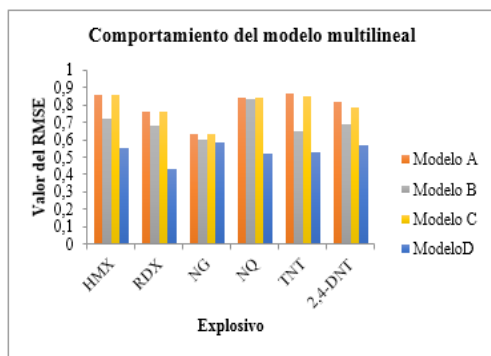


Figura 1. Comparación del Comportamiento del modelo multilíneal en diferentes escenarios. Fuente [8].

Lo anterior evidencia que una aproximación tradicional como lo es suponer que solo la materia orgánica tiene influencia en el destino ambiental de contaminantes explosivos en suelo no es correcta y que debe poder llegarse a una mayor especificidad de la misma para obtener mejores predicciones a la vez que la integración de ésta con otras propiedades del suelo es necesaria.

Ya con éste desarrollo se podrán utilizar básicamente las propiedades fisicoquímicas del lugar para tener un indicativo del comportamiento de los explosivos y así generar medidas de mitigación acordes con el impacto de la zona de estudio. Por ejemplo si el  $K_p$  es menor a 1 éste indicará que el explosivo ha migrado al agua subterránea y si se utiliza ésta para consumo humano hay que tratarla. Por el contrario si éste presenta valores mayores a 1 se inferirá que el explosivo se encuentra retenido en el suelo y será éste recurso el cual deba remediarse.

## Conclusiones

Se determinaron las concentraciones de los ácidos húmicos y fúlvicos en las muestras de suelo analizadas, observándose una relación proporcional entre esta concentración y el porcentaje de carbono orgánico total; adicionalmente se encontró que los ácidos húmicos presentan mayor influencia en la adsorción de contaminantes explosivos.

El valor de RMSE (Root mean square error) del Modelo propuesto oscila alrededor de 0,5, lo que indica que éste presenta una desviación baja en comparación con los datos experimentales, confirmando la importancia que tienen los ácidos húmicos y fúlvicos en la adsorción de sustancias explosivas, junto con el hierro intercambiable y la capacidad de intercambio catiónico en el suelo.

Los datos obtenidos del modelo indican la aplicabilidad de éste como herramienta predictiva de concentraciones de explosivos en zonas de posible contaminación, como lugares minados, en los cuales se podrá determinar el impacto ambiental a los recursos agua y suelo y por ende formular medidas apropiadas de mitigación para cada recurso.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de La Salle por la financiación de la investigación y todo el soporte administrativo brindado durante la ejecución del proyecto; así como a

la Universidad de Delaware por su apoyo en el suministro de la información del Modelo Multilineal en especial al Dr. Herb. Allen y Dominic Di Toro y a la agencia SERDP (Strategic Environmental Research and Development Program Project ER-1688) por el soporte en el desarrollo inicial del Modelo Multilineal.

## Referencias

- [1] D.M. Zhang, D.Q. Zhu, and W. Chen, "Sorption of nitroaromatics to soils: comparison of the importance of soil organic matter versus clay". *Environmental Toxicology and Chemistry*, no. 28, pp. 1447-1454. 2009.
- [2] G.Y. Sheng, C.T. Johnston, B.J. Teppen and S.A. Boyd, "Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, no.49, pp. 2899-2907. 2001.
- [3] C.T. Johnston, M.F. De Oliveira, B.J. Teppen, G.Y. Sheng and S.A. Boyd, "Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms". *Environmental Science & Technology*, no. 35, pp. 4767-4772. 2001.
- [4] N. Singh, A.E. Berns, D. Hennecke, J. Hoerner, W. Koerdel, A. Schaeffer, "Effect of soil organic matter chemistry on sorption of trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene". *Journal of Hazardous Materials*, no. pp. 173,343-348. 2010.
- [5] J.C. Pennington, K.A. Thorn, C.A. Hayes, B.E. Porter, K.R. Kennedy, "Immobilization of 2,4- and 2,6- Dinitrotoluenes in Soils and Compost". Tech. Rep. ERDC/EL. TR-03-2. U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS. 2003.
- [6] R. González, "Factors Controlling the Reversible and Resistant Adsorption and Desorption of Munitions Constituents on Soils" Ph.D. dissertation, Dept. Env. Eng., Univ. of Delaware. Newark, DE, 2014.
- [7] N. Faithful, "Determination of humic and fulvic acids". In: Faithfull NT Methods in agricultural chemical analysis: a practical handbook. Walling Wallingford: CABI, pp. 68-71. 2002.
- [8] L. Páez, "Estimación de la concentración de ácidos húmicos y fúlvicos de muestras de suelo para evaluar el comportamiento de un modelo de adsorción". Tesis, Ing. Ambiental. Univ. de la Salle. Bogotá, Colombia, 2015.
- [9] M. Simone, "Quantifying the Availability of Clay surfaces in solis for adsorption of Nitrocyano benzene and Diuron". *Enviroon Sci Technol*, pp. 7751-7756. 2006.