



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTABILIZACIÓN DE SUELOS Y ELIMINACIÓN  
DE FENOL MEDIANTE SUBPRODUCTOS DE LA  
INDUSTRIA AVÍCOLA**

# **T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**P R E S E N T A:**

**ELDA MONTES ZARAZÚA**

**DIRIGIDA POR:**

**Dr. ARTURO COLÍN CRUZ**

**Dra. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ**

**Dra. MARÍA DE LA LUZ PÉREZ REA**

**TOLUCA, EDO. DE MÉXICO**

**AGOSTO DE 2018**





Universidad Autónoma del Estado de México  
Facultad de Química

Oficio No. 176/2018

Toluca, México, 04 de julio de 2018

**SEÑORES PROFESORES MIEMBROS DEL  
JURADO DE LA EVALUACIÓN DE GRADO  
ELDA MONTES ZARAZÚA  
P R E S E N T E**

El que suscribe Director de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que se fijó como **FECHA de la EVALUACIÓN DE GRADO**, el próximo **viernes 17 de agosto de 2018, a las 13:00 hrs**, en el **Auditorio** de la Facultad de Química, por lo que se les solicita su puntual asistencia.

**FIRMA**

Dr. Arturo Colín Cruz <b>PRESIDENTE</b>	
Dra. Patricia Balderas Hernández <b>SECRETARIO</b>	
Dr. Cheikh Fall <b>PRIMER VOCAL</b>	
Dra. Ana Laura Martínez Hernández <b>SEGUNDO VOCAL</b>	
Dra. María de la Luz Pérez Rea <b>TERCER VOCAL</b>	
Dra. Carlos Velasco Santos <b>SUPLENTE</b>	
Dra. Gabriela Roa Morales <b>SUPLENTE</b>	

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
"2018, Año del 190 aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

**DR. ERICK CUEVAS YAÑEZ**  
**DIRECTOR**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

Facultad de Química de la UAEM,  
Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan,  
Col. Residencial Colón. C.P. 50120.  
Toluca, Estado de México  
Tel. (722) 2175109 / 2173890  
fqum@uaemex.mx



*El presente trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Arturo Colín Cruz, de la Dra. Ana Laura Martínez Hernández y de la Dra. María De La Luz Pérez Rea, en la Universidad Autónoma del Estado de México, en el Instituto Tecnológico de Querétaro y en la Universidad Autónoma de Querétaro, respectivamente.*

*Este trabajo de investigación se registró ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados (SIEA) con el título “Estabilización de suelos y eliminación de fenol mediante subproductos de la industria avícola” con el número DCAAM-1011.*

*Esta tesis se centra en la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC) Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental, en el área de Calidad Ambiental del Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales de la Facultad de Química de la UAEM.*

## *DEDICATORIA*

A mi padre J. Pueblito Montes, por ti la lucha ha valido la pena aunque ahora solo me veas desde muy lejos; a mi madre Ofelia Zarazúa, quien me da fuerza para no rendirme y quien ahoga el llanto brindando una sonrisa, a mis hermanos y sobrinos quienes me han apoyado en todo momento, sobretodo en la etapa más difícil que se me ha presentado en la vida que coincidió con la del doctorado. A William Rafael Torres, quien ha logrado obtenga la confianza para soñar y creer en mí.

# ***AGRADECIMIENTOS***

Este trabajo ha sido una constante de esfuerzos conjuntos, desde académicos, hasta personales. Por ello en primer lugar quiero agradecer a Dios quien me brinda cada amanecer y cada instante para seguir creciendo. A mi familia; mi mamá Ofelia Zarazúa, mis hermanos Zenaida Montes, Francisco Montes y Ma. Caritina Montes, a mis queridos sobrinos Ricardo Dávila, Alejandro Dávila, Antonio Dávila, Valeria Montes, Ramsés Montes y Seth Montes, y mis amigos Arturo Dávila y William Rafael Torres; todos ellos son quienes están a diario preguntándose cómo me encuentro y recibo una llamada o un mensaje para saber de mí y cuando estoy a su lado me brindan una enorme sonrisa y abrazo con lo que me hacen sentirme querida y amada por ellos, los quiero muchísimo.

A mis amigas de algunos años atrás, quienes siempre han estado pendientes de cómo va mi avance y las complicaciones que se me presentan, a Rosio Martínez, Brenda Jazmín Aguirre, Aleyda Coronado, Dulce Viridiana Melo y Lizbeth Melo, por todas sus porras y ayuda muchas veces desde la distancia.

A mis amigos y compañeros de formación durante el doctorado, a José Roberto Galaviz y Yanet Antonio, por todos los momentos de charla y buenas historias sobre todo a la hora de comer; a Irving Casados, Jenny García, David Rosales, Christian Bimbela, Antonio Ojeda, Iván Williams, Cristopher Raúl Galván, Jessica Cabrera, Karla Cabrera, Raúl Zazueta, Lorenzo Tuyub, Rodrigo Robles quienes me adoptaron como un miembro más de su grupo de trabajo y estudio; a Gabriela Guzmán, Gabriel Herrera, Hiram Arroyo, Claudia Pacheco, Azael Rendón, Ana Mora, Atanasio Pérez, Diego Reséndiz, Jorge Alberto Baeza y Alejandro Euan por su apoyo y consejo cuando algo llegaba a complicarse.

A todos los miembros del grupo de investigación, así como compañeros y amigos de la UAEMex., a mis compañeros de generación Karina Bustos quien desde antes de conocerme me brindó su ayuda, y Miguel de la Luz quien siempre me brindó su apoyo cuando algún artículo se me dificultaba, así como ser un crítico constante de mi avance en la investigación; a Cynthia Graciela Flores, quien me apoyó para avanzar en algunas pruebas, así como para aconsejarme en algunas otras; a Edgar Jiménez quien siempre me brindó una mano amiga en los momentos difíciles del uso y tratado de los datos obtenidos; a Eduardo Pérez quien me apoyó en la última etapa de pruebas para la presente investigación; a Verónica Saucedo, Carlos Pérez, Gabriel Saavedra, Karla Thomas, Fabiola Navarro, Dante Echevarría, María Dolores Manrique, Belinda Murillo, Uriel Pacheco, Sebastián Rivas, Juventino López, Vicente Amaya, Lourdes Ramos, Javier Avendaño, Concepción Cortes y Julián Moreno con quienes desde un instante hice una muy buena amistad a pesar del poco tiempo de convivir.

No cabe duda que este trabajo no se habría logrado de no contar con la ayuda del laboratorista Manuel Ramírez quien siempre estuvo pendiente para poder realizar las pruebas dentro del Laboratorio de Mecánica de Suelos y Materiales de la UAQ, al Dr. Efraín Rubio Rosas quien nos brindó ayuda en la realización de las pruebas de TG/DSC, a la M. en C. Alicia del Real López por su ayuda en la obtención de las micrográficas de SEM, y la Dr. Mariana Vega González por su asistencia en la realización de la difracción de rayos X. También hubo dos personas clave que me brindaron su apoyo en el proyecto, la señora Clara Vázquez García y la señora Elia Casas Rivera, quienes amablemente destinaron parte de su tiempo para apoyarme con la recolección de la pluma de las aves que venden en sus locales.

Sin pasar por alto a la parte administrativa de la UAEMex, a la Dra. Patricia Balderas Hernández por su apoyo durante su gestión como coordinadora del programa de Doctorado en Ciencias Ambientales de la UAEMex y además por todas sus atenciones y cuidados en los avances académicos y administrativos, al Lic. Juan José Millán por todo el apoyo que

me brindo desde el inicio de mi formación como doctorante en la UAEMex hasta el final de la misma.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el otorgamiento de una beca de doctorado con número de registro: 208503, con la que sin duda pude realizar esta meta.

A mi comité doctoral, Dra. Gabriela Roa, Dr. Carlos Velasco, Dra. María de la Luz Pérez, Dra. Ana Laura Martínez, Dra. Patricia Balderas, Dr. Cheikh Fall y Dr. Arturo Colín quienes dedicaron tiempo y paciencia en la revisión final de la tesis, por sus sabios consejos y aportaciones para el enriquecimiento del trabajo, muchas gracias por todo ello.

Finalmente y no por ello menos importante, sino todo lo contrario; quiero expresar mi agradecimiento a mis asesores de tesis; al Dr. Arturo Colín Cruz, quien siempre me apoyó, aconsejó y se preocupó por la investigación que se estaba desarrollando, sin usted este trabajo no podría haberse llevado a cabo. Muchísimas gracias a la Dra. María de la Luz Pérez Rea, quien me ha apoyado y acompañado en mi formación académica desde la maestría, gracias por sus consejos para poder enfrentar la variedad de retos que se tuvieron para desarrollar la investigación; el tiempo, fue el peor de ellos, pero finalmente se ha logrado la meta. Un asesor imprescindible en este trabajo de investigación es el Dr. Carlos Velasco Santos, quien desde el principio del desarrollo del protocolo de la presente investigación me brindó su tiempo y consejo; hasta ahora, para verla llegar a su término. Durante la investigación se tuvieron diversas complicaciones; con el equipo, los materiales, las metodologías, los resultados, entre muchos otros; que sin duda fueron causa de varios dolores de cabeza, noches sin dormir y desafíos que la Dra. Ana Laura Martínez Hernández, pacientemente me ayudó a enfrentar y resolver; muchas gracias por las enseñanzas y sobre todo el tiempo que destinó a la revisión de cada uno de los detalles de la investigación. Con todos y cada uno de ustedes se siento infinitamente agradecida.

## **RESUMEN**

La estabilización de suelos es un proceso común en la ingeniería civil para mejorar su estructura, los métodos usados actualmente suelen ser costosos; por otra parte, la contaminación de suelos por fenol y sus derivados es más frecuente de lo que se piensa. El presente proyecto presenta la evaluación de la estabilización de suelos con potencial expansivo a través de su interacción con refuerzos de pluma y la eliminación de fenol por medio de adsorción en una solución acuosa mediante la combinación de segmentos de pluma de pollo ricos en queratina en suelos arcillosos. Las pruebas para la estabilización del suelo expansivo se realizaron con modificaciones en los contenidos de segmentos de pluma (también denominados refuerzos) del 0.25, 0.50, 1.00 y 3.00 % en peso. Dentro de los ensayos realizados se encuentran las pruebas de consolidación unidimensional, la determinación de la superficie específica mediante el uso del azul de metileno, también se analizó el grado de saturación del suelo mediante pruebas gravimétricas. Finalmente, la distribución aleatoria y la interacción entre las estructuras de los segmentos de las plumas y el suelo se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que los refuerzos distribuidos al azar son útiles para restringir la tendencia a la expansión de los suelos. La reducción de la presión de expansión máxima fue de 43.99 %, la cual se consigue reduciendo la proporción de vacíos en el suelo, con la adición de 3 % de segmentos de pluma. Asimismo, se explica el mecanismo mediante el cual las fibras discretas y aleatoriamente distribuidas reducen la presión de expansión del suelo. Por último, se logró remover por adsorción de una solución acuosa fenol mediante la acción sinérgica del suelo arcilloso con los segmentos de pluma, alcanzando una remoción hasta del 12.16 % incorporando el suelo modificado con 5 % en peso de pluma. Los resultados de esta investigación tienen aportaciones significativas al cuidado del medio ambiente pues se propone una alternativa de solución ante la problemática de control de suelos

expansivos utilizando agentes de modificación natural: pluma de ave rica en queratina. Éste es un material de bajo costo por ser un residuo de un proceso agropecuario, con lo cual también se contribuye a la disminución de la contaminación causada por este residuo sólido. Asimismo en el estudio exploratorio se logró obtener la remoción de fenol mediante las plumas de ave ricas en queratina incorporada al suelo arcilloso constituye una opción como un medio de tratamiento económico y sencillo para este contaminante.

## ***ABSTRACT***

The soil stabilization is a common process in civil engineering to improve its structure, the methods used in general are often expensive; on the other hand, soil contamination by phenol and its derivatives is more frequent than previously thought. The present project has to object evaluate the stabilization of soils with expansive potential through its interaction with feather reinforcements and the elimination of phenol by means of adsorption in an aqueous solution through the combination of chicken feather segments rich in keratin in clay soils. The tests for the stabilization of the expansive soil were made with modifications in the contents of feather segments (also called reinforcements) of 0.25, 0.50, 1.00 and 3.00 % by weight. Within the tests carried out are the tests of one-dimensional consolidation, the determination of the specific surface area using methylene blue, also the degree of saturation of the soil was also analyzed by gravimetric tests. Finally, the random distribution and interaction between the structures of the feather segments and the soil were studied by scanning electron microscopy. The results show that randomly distributed reinforcements are useful to restrict the tendency to soil expansion. The reduction of the maximum expansion pressure was 43.99 %, which is achieved by reducing the proportion of void ratio in the soil, with the addition of 3% of chicken feather segments. Also, the mechanism by which the discrete and randomly distributed fibers reduce the expansion pressure of the soil is explained. On the other hand, phenol was removed by adsorption in an aqueous solution through the synergic action of the clay soil with the feather segments, reaching a removal of up to 12.16 % incorporating the modified soil with 5 % by weight of feather. The results of this research have significant contributions to the care of the environment because it proposes an alternative solution to the problem of control of expansive soils using agents of natural modification: chicken feathers rich in keratin. This is a low cost material because it is a residue of an agricultural process, which also contributes to the

reduction of pollution caused by this solid waste. Likewise, in the exploratory study it was possible to obtain the removal of phenol by means of the chicken feathers rich in keratin incorporated into the clay soil constitutes an option as a simple and economical means of treatment for this pollutant.

# CONTENIDO

DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
RESUMEN .....	viii
ABSTRACT .....	x
CONTENIDO .....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE TABLAS .....	xvii
ABREVIATURAS .....	xviii
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO .....	1
1.1    INTRODUCCIÓN .....	2
1.2    ANTECEDENTES .....	8
1.2.1    SUELO .....	8
1.2.2    TIPOS DE SUELOS .....	11
1.2.2.1    SUELOS RESIDUALES Y TRANSPORTADOS .....	11
1.2.2.2    SUELOS SATURADOS Y NO SATURADOS .....	12
1.2.2.3    SUELOS EXPANSIVOS (MINERALES DE ARCILLA) .....	16
1.2.2.4    SUCCIÓN .....	23
1.2.3    ESTABILIZACIÓN DE SUELOS .....	24
1.2.3.1    MÉTODOS DE ESTABILIZACIÓN DE SUELOS .....	26
1.2.4    SUELOS CONTAMINADOS .....	27
1.2.4.1    FENOL .....	32
1.2.4.2    REMOCIÓN DE FENOL EN SUELOS CONTAMINADOS .....	34
1.3    POLÍMEROS .....	36
1.3.1    BIOPOLÍMEROS .....	36
1.3.2    PROTEÍNAS .....	37
1.4    QUERATINA .....	38
1.5    JUSTIFICACIÓN .....	41
1.6    HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	42

1.6.1	HIPÓTESIS .....	42
1.6.2	OBJETIVO GENERAL.....	43
1.6.3	OBJETIVOS PARTICULARES .....	43
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....		44
2.1	OBTENCIÓN DE LOS SEGMENTOS DE PLUMAS .....	45
2.2	PROCESO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE SUELO .....	47
2.2.1	LOCALIZACIÓN DE SITIO .....	47
2.2.2	SUELO EXPANSIVO.....	47
2.2.3	MUESTRAS INALTERADAS.....	48
2.2.4	MUESTRAS ALTERADAS .....	50
2.2.5	SUELO SECO A CONTAMINAR.....	50
2.3	MODIFICACIÓN DE LOS SUELOS CON PLUMAS DE POLLO RICAS EN QUERATINA.....	51
2.4	CARACTERIZACIÓN DEL SUELO IN-SITU.....	52
2.4.1	GRANULOMETRÍA.....	52
2.4.2	RESISTENCIA AL ESFUERZO CORTANTE .....	53
2.4.2.1	PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	56
2.4.2.2	ESPECÍMENES INALTERADOS .....	56
2.4.2.3	ESPECÍMENES REMOLDEADOS.....	56
2.4.3	CURVA DE RETENCIÓN DE AGUA DEL SUELO .....	57
2.4.4	HUMEDAD .....	57
2.4.5	POTENCIAL DE EXPANSIÓN .....	58
2.5	CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA.....	59
2.5.1	LÍMITES DE ATTERBERG.....	60
2.5.2	DENSIDAD DE SÓLIDOS .....	63
2.5.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	64
2.5.4	DETERMINACIÓN DE CANTIDAD DE MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO.....	66
2.6	REMOCIÓN DE FENOL EN SUELOS CONTAMINADOS.....	70
2.6.1	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE SUELO.....	70
2.6.2	CURVA DE CALIBRACIÓN DEL FENOL .....	71
2.6.3	TÉCNICA DE CUANTIFICACIÓN DE FENOL.....	72

CAPÍTULO III. RESULTADOS .....	77
A)    PUBLICADOS Y/O ENVIADOS .....	79
ARTÍCULO I .....	79
“Effect of Keratin Structures from Chicken Feathers on Expansive Soil Remediation” .....	80
ARTÍCULO II .....	91
“ Modification of Compression Resistance and Water Retention as Effect of Keratin Fiber Reinforcement for Expansive Soils Soils” .....	92
B)    NO PUBLICADOS .....	129
NO PUBLICADOS I .....	129
N1.1. LÍMITES DE ATTERBERG DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA.....	129
N1.2. CLASIFICACIÓN DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA.....	131
NO PUBLICADOS II .....	134
N2.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE REMOCIÓN DE FENOL.....	134
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	140
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES .....	147
REFERENCIAS .....	151
ANEXOS.....	163
A1. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para Uso y Consume Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización. ....	165
A2. Norma Oficial Mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de Agua - Determinación de Fenoles Totales en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-050-1981) .....	173
A3. Norma Oficial Mexicana ASTM D 1783 – 01 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water.....	197

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Partes de la pluma de pollo (Biology, 2017). .....	5
<b>Figura 2.</b> Ciclo de las rocas, procesos de formación y modificación (Castillo, 2005).....	9
<b>Figura 3.</b> Esquema de las fases constituyentes del suelo (Juárez y Rico, 1999).....	12
<b>Figura 4.</b> Categorización de la mecánica de suelos basada en las condiciones de la fase gaseosa y la fase líquida.....	14
<b>Figura 5.</b> Clasificación de la problemática relacionada con la mecánica de suelos no saturados (Zepeda, 2004).....	15
<b>Figura 6.</b> Tetraedro de sílice y octaedro de alúmina (Antonio-Zarate, 2014).....	18
<b>Figura 7.</b> Doble capa difusa (Antonio-Zarate, 2014). .....	19
<b>Figura 8.</b> Principales sustancias involucradas en emergencias ambientales reportadas a la PROFEPA entre 1997 y 1999.....	29
<b>Figura 9.</b> Compuestos contaminantes con similitudes estructurales a las sustancias húmicas (Manahan, 2007).....	31
<b>Figura 10.</b> Efectos producidos por exposición al fenol (García-Melo, 2007).....	34
<b>Figura 11.</b> Estructura de la Cisteína (Martínez-Sánchez, 2007). .....	39
<b>Figura 12.</b> Segmentos de pluma de pollo: (a) Pluma entera, (b) Barbas, (c) Raquis, y (d) Plumaz totales (elaboración propia). .....	46
<b>Figura 13.</b> Ubicación del Fraccionamiento de Santa Fe (elaboración propia a partir de elementos de google maps). .....	47
<b>Figura 14.</b> Procedimiento de obtención de muestras inalteradas (elaboración propia). .....	49
<b>Figura 15.</b> Sistema de evaluación de compresión triaxial: (a) Dispositivo completo de pruebas, y (b) Interior de la cámara de compresión triaxial (Juárez y Rico, 1999). .....	55
<b>Figura 16.</b> Diagrama esquemático de la configuración de la prueba de consolidación (Das, 2001).....	59

<b>Figura 17.</b> Representación de los estados de consistencia del suelo (Osorio, 2010). .....	60
<b>Figura 18.</b> (a) Copa de Casagrande para determinación del límite líquido, (b) Dimensiones de la ranura trapezoidal, y (c) Ranurador laminar o plano (elaboración propia). .....	62
<b>Figura 19.</b> Especímenes de la prueba del límite plástico (elaboración propia).....	63
<b>Figura 20.</b> (a) Partes de un Microscopio Electrónico de Barrido, y (b) Tipos de señales generadas por interacción de un haz electrones en una muestra. (Saucedo-Rivalcoba, 2011). .....	65
<b>Figura 21.</b> Equipo para determinación de TGA. (Saucedo-Rivalcoba, 2011).....	67
<b>Figura 22.</b> Termograma teórico de un análisis DSC (Saucedo-Rivalcoba, 2011).....	69
<b>Figura 23.</b> Esquema de transiciones energéticas en los electrones (Saucedo-Rivalcoba, 2011). .....	72
<b>Figura 24.</b> Carta de plasticidad (ASTM D4318-10e1, 2010). .....	133
<b>Figura 25.</b> Sección de la carta de plasticidad del suelo modificado con queratina (elaboración propia). .....	133
<b>Figura 26.</b> Curva de calibración del fenol (elaboración propia). .....	135
<b>Figura 27.</b> Remoción de fenol en suelo con presencia de fibras de barba (elaboración propia). .....	136
<b>Figura 28.</b> Remoción de fenol con fibras de raquis (elaboración propia). .....	137
<b>Figura 29.</b> Remoción de fenol en suelo con ayuda de fibras totales de pluma (elaboración propia).....	138

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los minerales arcillosos.....	18
<b>Tabla 2.</b> Propiedades del suelo que tienen influencia en la medición de la compresión y expansión del suelo. ....	19
<b>Tabla 3.</b> Condiciones ambientales que afectan el potencial de contracción y expansión del suelo.....	21
<b>Tabla 4.</b> Generación de residuos peligrosos en las actividades realizadas por PEMEX en el período de 2001 a 2008. ....	30
<b>Tabla 5.</b> Contenido de aminoácidos en pluma de pollo.....	40
<b>Tabla 6.</b> Nomenclatura de los lotes de queratina. ....	45
<b>Tabla 7.</b> Tabla de símbolos para suelos modificados con queratina. ....	52
<b>Tabla 8.</b> Inclusión de queratina a suelos contaminados.....	71
<b>Tabla 9.</b> Preparación de los estándares de la curva de calibración.....	71
<b>Tabla 10.</b> Absorción de luz visible y los correspondientes colores. ....	74
<b>Tabla 11.</b> Valores de parámetros de importancia en ingeniería para el suelo natural y modificado con pluma de pollo. ....	130

## ABREVIATURAS

<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>TGA</b>	Análisis Termo-Gravimétrico
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visible
$\lambda_{max}$	Longitud de onda de máxima absorción
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>g/gmol</b>	Unidades de masa molar de un compuesto en gramos
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
$\sigma$	Esfuerzo en la masa del suelo
$u_a$	Presión del aire
$u_w$	Presión del agua
<b>meq/g</b>	Miliequivalente por 100 gramos
<b>Ca<sup>++</sup></b>	Calcio
<b>Mg<sup>++</sup></b>	Magnesio
<b>Na<sup>+</sup></b>	Sodio
<b>K<sup>+</sup></b>	Potasio
<b>mg</b>	Miligramos
<b>mL</b>	Mililitros
<b>km<sup>2</sup></b>	Kilómetros cuadrados
<b>mg/L</b>	Miligramos por litro
<b>cm</b>	Centímetros
<b>cm<sup>3</sup></b>	Centímetros cúbicos
<b>g</b>	Gramos
<b>μL</b>	Microlitros
<b>μg</b>	Microgramos
<b>L</b>	Litros
<b>°C/min</b>	Grados Celsius por minuto
<b>min</b>	Minutos
<b>R<sup>2</sup></b>	Porcentaje de variación de la variable de respuesta
<b>%</b>	Porcentaje
<b>SN</b>	Suelo natural
<b>SMB-X%</b>	Suelo Modificado con Barba a 0.25 o 0.5 o 3 o 5 % en peso
<b>SMQ-X%</b>	Suelo Modificado con Raquis a 0.25 o 0.5 o 3 o 5 % en peso
<b>SMT-X%</b>	Suelo Modificado con Pluma total o Completa a 0.25 o 0.5 o 3 o 5 % en peso
<b>B-X%</b>	Barba de pluma de pollo al 3 o 5 % en peso respecto al suelo
<b>Q-X%</b>	Raquis de pluma de pollo al 3 o 5 % en peso respecto al suelo
<b>T-X%</b>	Pluma Total de pollo al 3 o 5 % en peso respecto al suelo



## *CAPÍTULO I*

# *MARCO TEÓRICO*

"Aprendí que no se puede dar marcha atrás, que la esencia de la vida es ir hacia adelante. La vida, en realidad, es una calle de sentido único".

Agatha Christie

"Aquel que no espera vencer, ya está vencido".

Benito Juárez



## 1.1 INTRODUCCIÓN

Para el hombre el suelo juega un papel trascendental, pues la obtención de sus recursos (alimentación, vivienda y servicios) es justamente a partir de él, por ello es que el hombre al explotar éste, debe protegerlo y cuidarlo. Sin olvidar que es un recurso natural del cual se hace uso y que por su misma naturaleza, su comportamiento, origen, formación y protección puede ser variable.

En muchas partes de mundo, incluyendo México, durante cada época de lluvia ocurren deslizamientos de talud y movimientos del suelo en muchas zonas urbanas, autopistas y caminos del país. Estos deslizamientos causan pérdidas en vidas humanas e importantes trastornos económicos y ecológicos. Este fenómeno se ha incrementado debido a que el cambio climático está provocando lluvias más intensas y de mayor duración en algunas zonas del planeta.

Una de las características fundamentales de un suelo expansivo es la susceptibilidad a la humedad que se manifiesta en cambios volumétricos que son experimentados en forma periódica de acuerdo a las propias estaciones del año, estación seca y estación de lluvia. En la temporada seca se presenta el efecto de contracción del suelo y expansión en la temporada de lluvia.

A través del tiempo se ha trabajado con diferentes materiales para estabilizar a los suelos, los cuales han dado resultados satisfactorios. Dentro de los materiales se encuentran: cal, cemento, geotextiles, cenizas puzolánicas (*Fly Ash*), entre otros. La estabilización de los suelos aumenta enormemente el potencial de uso de los bancos de materiales, que podrían ser desechados por no cumplir con las características adecuadas y deseadas para las construcciones. Cuando los bancos de materiales están muy alejados y es incosteable o muy costosa su explotación, se hace conveniente el uso de algún método de estabilización.

Dentro de los materiales utilizados en la estabilización del suelo se encuentran diferentes materiales de desecho que pueden contribuir a algún fin

específico y pasar de ser un desecho sólido a tener una utilidad. Esto, además de contribuir a disminuir los residuos, propiciaría la modificación y estabilización del suelo, contribuyendo de dos maneras a la conservación del medio ambiente, disminuyendo la cantidad de residuos sólidos arrojados al mismo, pero además evitando el desgaste del suelo; sufriendo pérdidas por erosión, y con ello teniendo graves daños ecológicos, así mismo la restauración de los suelos erosionados podría contribuir de igual forma a restituir algunas de las propiedades que el suelo ha perdido.

Recientemente se han realizado estudios relacionados con la estabilización de suelos mediante el uso de queratina. La queratina es una proteína fibrosa rica en azufre, la cual compone principalmente las capas más externas de la piel y de tejidos como el pelo, las plumas, las uñas, las pezuñas o los cuernos de diferentes especies de animales. En uno de estos estudios se utilizó lana (Petric-Gray *et al.*, 2009) como parte de una mezcla en busca de la estabilización de los suelos usados en la industria de la construcción. Entre los resultados se observó que los suelos estabilizados con lana aumentan la resistencia considerablemente comparándolo con los suelos sin estabilizar.

Sin embargo, aunque los resultados del uso de queratina de lana resultan alentadores, esto está apenas en sus inicios y la lana es una materia prima de la industria textil y no es un residuo que pudiera emplearse con este fin.

En este contexto, sabemos que en la naturaleza es posible encontrar una fuente infinita de materiales que pueden resultar de alto rendimiento y que están a la espera de estudios serios para ser establecidos como base para las tecnologías innovadoras y ser fuente de materias primas valiosas. Las fibras naturales son uno de estos materiales, las cuales tienen diversas ventajas desde el punto de vista ecológico. Las fibras naturales tienen diversos usos como son: artesanal, en la industria textil y en el desarrollo de materiales compuestos entre otros, sin embargo las fibras más utilizadas son las de origen vegetal. Dentro de las fibras naturales de origen animal, como la seda, la lana o las plumas de ave su componente principal es una proteína. La proteína base de la lana es la queratina, misma que tienen por componente principal las

---

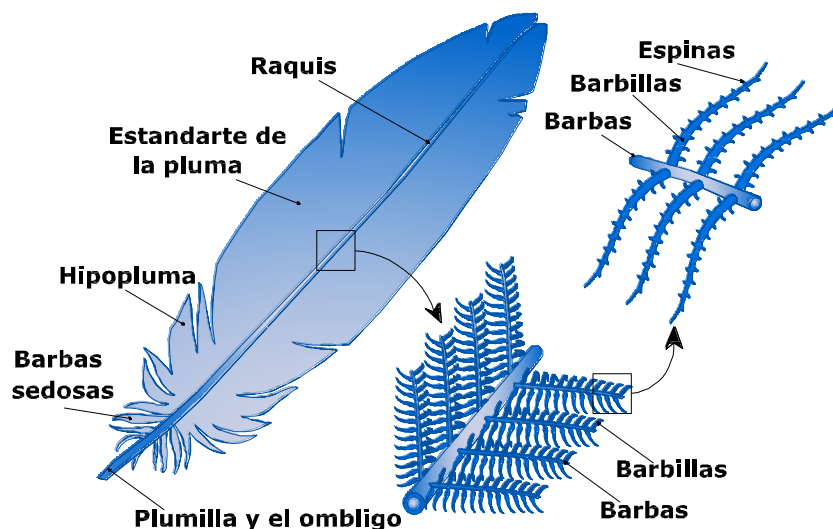
plumas de ave. A pesar de su resistencia, la baja densidad y la biodegradabilidad de la queratina, se habían estudiado hasta hace poco solamente desde el punto de vista médico y de materia textil, pero en otros aspectos no habían destacado. Éste es el caso de la fibra de queratina obtenida de las plumas de pollo.

Las plumas representan del 5 al 7 % del peso corporal del pollo, siendo así un subproducto poco importante de la industria de las aves de corral (Schmidt, 1998). Anualmente a nivel mundial se producen alrededor de 8,5 mil millones de toneladas de plumas anualmente (Paul *et al.*, 2013); en Estados Unidos de América se tiene una producción de más de 2 millones de toneladas al año de este desecho (Science Daily, 2011); de hecho, parece probable que las plumas de aves de corral constituyen el material más abundante de queratina en la naturaleza.

La biosíntesis de la queratina se inicia con la formación intracelular de los aminoácidos en la epidermis, formando las escamas de los reptiles, la capa córnea de la epidermis, las garras, uñas, pelos y púas de los mamíferos, las plumas de las aves, etc. La queratina es la responsable de la dureza y resistencia de los cuernos y uñas.

En la caracterización de las fibras de plumas de ave que realizaron Martínez-Hernández *et al.* (2005) encontraron que las fibras de la queratina cuentan con diferentes propiedades interesantes que podrían ser útiles en diversas aplicaciones tales como una estructura química rica en enlaces susceptibles, que pueden usarse como puntos posibles en las reacciones químicas. El análisis térmico determinó que la fibra de la queratina comienza a perder el agua libre a 69 °C, mientras que el proceso de la descomposición no comienza antes de que se llegue a los 200 °C. El peso molecular de la queratina se extiende a partir de 59,000 a 65,000 g/mol, consistente en las cadenas de polipéptido formadas por la condensación de diversos aminoácidos. Entre las ventajas de la queratina se incluyen: bajo costo, baja densidad, alta resistencia, y biodegradable ante algunas condiciones dependiendo de su estructura y no abrasiva, entre otras. En la figura 1 se

pueden observar las partes por las que está compuesta la pluma y con las cuales se trabajó en la presente investigación: barbas, raquis y pluma total.



**Figura 1.** Partes de la pluma de pollo (Biology, 2017).

De este modo las plumas de pollo representan una fuente alternativa de fibras de queratina. En investigaciones realizadas en el grupo de investigación donde se desarrolló el proyecto se ha utilizado la queratina obtenida de pluma de pollo para diferentes propósitos como son: el desarrollo de materiales compuestos con biofibras (Martínez-Hernández *et al.*, 2005, 2007; Jiménez-Cervantes, 2010; Flores-Hernández, 2015); su modificación con otros polímeros para mejorar su desempeño en composites (Martínez-Hernández *et al.*, 2003, 2008) y en membranas para la remoción de contaminantes del agua (Santiago-Valtierra, 2005, Saucedo-Rivalcoba *et al.*, 2010), así como en la modificación de nanomateriales (Velasco-Santos *et al.*, 2010, Rodríguez-González *et al.*, 2013). La cantidad que se genera de este subproducto es muy abundante y nuevas alternativas son necesarias para su posible utilización y por ende minimización de residuos sólidos.

Por otra parte, el suelo se considera un recurso lentamente renovable (Antonio-Zárate, 2014), sin embargo, se ha llegado a descuidar a tal forma que se ha generado un alto grado de degradación del mismo, esto debido

principalmente a la contaminación que recibe de distintos medios. Se debe tener en cuenta que de no proteger al suelo, se llega a contaminar el agua tanto corriente como subterránea, generando problemas mayores para la vida humana, animal y vegetal del planeta.

Uno de esos medios de contaminación lo constituyen los diferentes productos y subproductos del petróleo. En los últimos años, algunos autores han estado enfocados a la remoción de fenol e hidrocarburos de suelo contaminado usando aditivos queratinosos y quitinosos como medio de cultivo para bacterias que permiten la degradación de éste (Cervantes-González *et al.*, 2008, 2009).

La dualidad de las propiedades de estos materiales como refuerzos mecánicos y adsorbentes de ciertos tipos de contaminantes permitió plantear la utilización de la pluma de pollo como fuente de queratina para la estabilización del suelo y la remoción de fenol del suelo como base de este estudio.

Para adentrarse en este punto de suelos contaminados, es importante mencionar datos que se han originado a raíz de varios siglos de actividad minera en México y posteriormente, debido a la industria de la química básica, petroquímica y de refinación del petróleo. Este hecho ha producido cantidades muy grandes, pero muy difíciles de cuantificar, de residuos peligrosos. Aunado a lo anterior, la intensa actividad de otras industrias, junto con accidentes durante el almacenamiento, transporte o trasvase de sustancias (fugas, derrames, incendios) y la disposición clandestina e incontrolada de residuos, contribuyen en gran medida a la contaminación de suelos (Volke y Velasco, 2002). El número de sitios contaminados, aún en las estimaciones más conservadoras, asciende a varios miles de lugares cuyo riesgo potencial es desconocido. De acuerdo con datos publicados por el INEGI (2000), la superficie de suelo degradado por causas de contaminación en 1999 fue de 25,967 km<sup>2</sup>. En el estado de Chiapas se tiene una superficie de contaminación en 2007 equivalente a 2.05 km<sup>2</sup> (INEGI, 2007).

El petróleo crudo con un 40 % es la principal sustancia involucrada en emergencias ambientales reportadas a la PROFEPA entre 1997 y 1999 (PROFEPA, 2002). En el período comprendido entre 1993 y 2009 se

---

presentaron 7,998 de estas emergencias de las cuales el 86.9 % es debido a fugas o derrames, tan sólo en 2009 se tuvieron un total de 313 de ellas y los Estados con mayor cantidad de eventos son Veracruz y Tabasco (PROFEPA, 2010). Aunado a lo anterior, actualmente se tiene una grave problemática ambiental causada por los derrames y accidentes derivados del robo de combustible en diversas zonas del país, que al ser parte de un conflicto social aún no ha sido evaluada por su impacto al medio ambiente.

Saucedo-Rivalcoba *et al.* (2010) realizaron estudios de remoción de cromo del agua por medio de membranas híbridas de poliuretano-queratina. En dicho estudio la queratina, obtenida de plumas de pollo, se incluyó en poliuretano, formando membranas que alcanzaron 38% de remoción de cromo a pH neutro. Por otra parte se conoce que el cabello y otras fuentes de queratina tienen la capacidad de remover hidrocarburos en aguas contaminadas (Ulfig *et al.*, 2006; McCrory, 2000), por lo cual existe el antecedente de que la queratina es eficaz como un bioadsorbente con la capacidad de remover diferentes contaminantes.

Los mecanismos involucrados en los procesos de remoción de contaminantes con diferentes tipos de queratina, ya sea aquellos realizados en el grupo de investigación donde se desarrolló el proyecto o en otros grupos, indican que la queratina remueve los diferentes contaminantes dependiendo de la disponibilidad de los grupos funcionales inherentes a la estructura química de esta proteína, y el tipo de contaminante. La remoción se efectúa por procesos de atracción de cargas por grupos funcionales, transiciones en la estructura de la queratina (Santiago-Valtierra, 2005), adsorción (Saucedo-Rivalcoba, 2011; Ahmaruzzaman, 2008) y absorción (McCrory, 2000). Estos procesos están relacionados con la estructura de la queratina dependiendo de su forma y fuente, de tal manera que en nuestro caso no sólo se pretendió indagar sobre la factibilidad de remoción de fenol al interactuar la queratina con el suelo, sino también verificar el efecto causado por la parte de pluma usada, dado que el raquis por su estructura acanalada y rígida presentó procesos de remoción diferentes a los que pudieron presentarse en bárbulas o barbas.

De este modo la utilización apropiada de las fibras de queratina de la pluma del pollo abre posibilidades a la investigación sobre alternativas ecológicas para estabilizar suelos expansivos y remover fenol como contaminante del suelo. Al mismo tiempo contribuye al aprovechamiento de residuos de pluma, transformándolos en un recurso natural renovable.

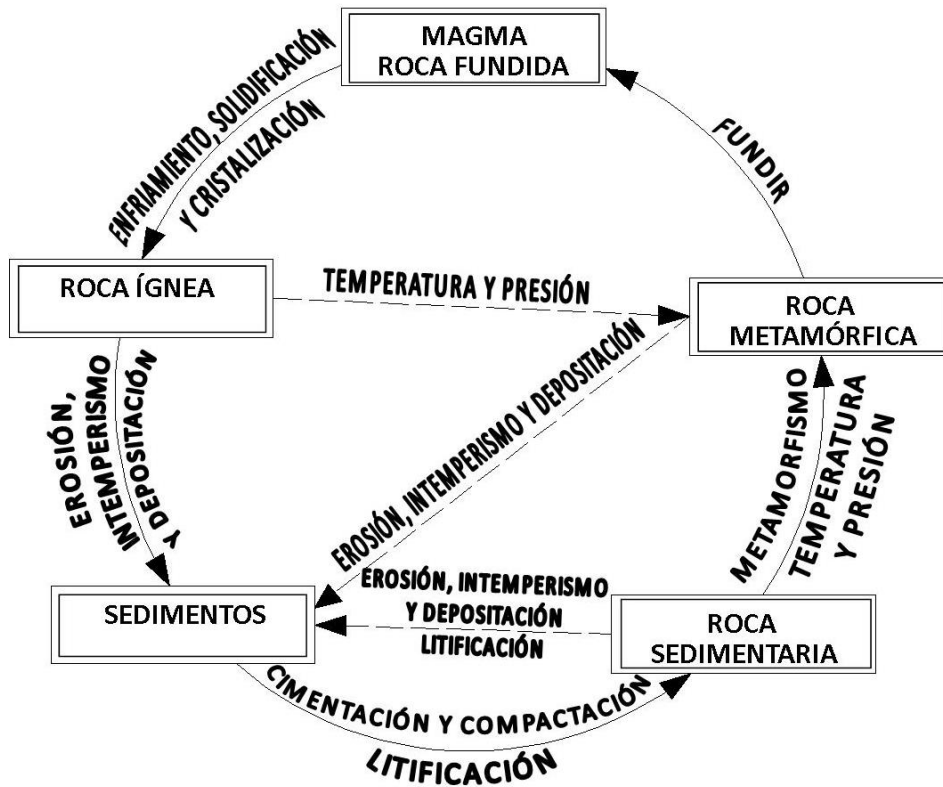
Así, tratando de obtener un aprovechamiento total de los recursos, se pretendió promover el uso de las plumas de pollo. Al lograr resultados positivos en si incorporación a suelos y como adsorbente de fenol se contribuye en la eliminación de grandes cantidades de las plumas como residuos sólidos y se vislumbra como una fibra atractiva para su utilización en áreas poco comunes.

## **1.2 ANTECEDENTES**

### **1.2.1 SUELO**

El suelo ha sido definido como el agregado no cementado de granos minerales y materia orgánica descompuesta junto con el líquido y gas que ocupan los espacios vacíos entre las partículas sólidas (Das, 2001).

El suelo es el producto de la desintegración mecánica o descomposición química de las rocas (Juárez y Rico, 1999). El suelo es el resultado de la influencia principalmente del agua y el aire sobre la corteza terrestre y directamente sobre las rocas que forman parte de ellas, ambos agentes dan origen a la llamada meteorización de las rocas, cuyos mecanismos de ataque son: la meteorización mecánica y la meteorización química. Las rocas que constituyen la corteza terrestre corresponden a tres grupos de materiales: las rocas ígneas, formadas por cristalización del magma fundido que aflora a la superficie terrestre; las rocas sedimentarias, que son las formadas a partir del depósito de material sedimentario y, finalmente, las rocas metamórficas que se derivan de las anteriores una vez sujetas a procesos químicos a elevadas presiones y temperaturas. En la figura 2 se puede observar el ciclo de las rocas.



**Figura 2.** Ciclo de las rocas, procesos de formación y modificación (Castillo, 2005).

Las rocas ígneas son las predominantes en el medio terrestre y, por tanto, son las que en gran medida determinan la constitución química de la fase sólida del suelo. En realidad, una roca es un sistema multifásico, constituido por diferentes minerales (minerales primarios), con propiedades físicas y químicas diferentes. Los fragmentos pequeños de las rocas se someten más fácilmente a los procesos químicos que transforman los minerales originales de las rocas, es decir, los minerales primarios, en otros con propiedades físicas y químicas muy distintas (minerales secundarios).

La meteorización mecánica, la cual favorece la heterogeneidad de los materiales que constituyen las rocas; es principalmente la fragmentación de las rocas en tamaños más pequeños, puede generarse por cambios periódicos de la temperatura (expansión térmica), por la acción de la congelación del agua en las grietas (fragmentación por el hielo) o por la actividad biológica (microorganismos y plantas), en general los tamaños que en ella se obtienen son arenas y limos.

La meteorización química es la descomposición de los componentes de las rocas (alteración mineralógica) y las estructuras internas de los minerales; su agente más importante es el agua, responsable del transporte de iones y moléculas implicadas en el proceso químico. La disolución (hidratación), oxidación y carbonatación son los principales procesos presentes para el ataque de las rocas, con lo cual se forman los suelos arcillosos.

El estudio de los suelos ha sido importante desde que fue necesaria la edificación de construcciones que no podían ser sostenidas simplemente por el terreno natural. La falla del terreno de cimentación ha llevado a hundimientos y deformaciones tales que los ingenieros comenzaron a analizar su comportamiento mecánico y buscar soluciones para mejorarlo dando lugar a una nueva rama de la ingeniería. La Mecánica de Suelos vio la luz cuando en 1935 el Ing. Karl Von Terzaghi publicó su ya célebre “Erdbaumechanik” (Mecánica de suelos) en Viena. Con ello la ingeniería ganaba una herramienta poderosa que con el tiempo significó la diferencia entre construir bordos de altura de un par de decenas de metros y los monstruos de tierra de más de cien metros que en la actualidad existen en diversas partes del mundo (Barrera, 2002).

Uno de los puntos fundamentales en la Mecánica de Suelos es la obtención de la resistencia al esfuerzo cortante de los suelos con la finalidad de analizar la estabilidad de las obras civiles, diseñar y lograr la seguridad necesaria, respecto a la capacidad de carga de las cimentaciones, empujes de tierra en estructuras de contención y estabilidad de taludes (Fredlund, 2006).

En general, las fallas estructurales de taludes y estructuras de tierra son el producto de una combinación de factores como el relieve, la geología, la historia tectónica, así como el intemperismo y la erosión a la que ha estado sometida la zona (Cho y Lee, 2001). Las fallas en taludes durante periodos prolongados de infiltración, son atribuidas al avance del humedecimiento dentro del cuerpo del talud (Zhang *et al.*, 2000). Esto porque la resistencia al esfuerzo

cortante producida por la succión disminuye significativamente (Cho y Lee, 2002; Cardona y Nigro, 2006); como resultado a los diversos agentes que se presentan, se puede tener un incremento del peso específico del suelo y posiblemente presiones intersticiales positivas (Sharma, 1990).

Para el estudio se planteó la revisión de la estabilidad volumétrica, realizando además un análisis de la variación de la resistencia al esfuerzo cortante de los suelos. Este parámetro está íntimamente ligado con la succión del suelo, por lo que también se estudiaron los cambios que sufrió este último para los suelos modificados, con la intención de verificar los alcances que se tuvieron al realizar las modificaciones con la pluma.

## **1.2.2 TIPOS DE SUELOS**

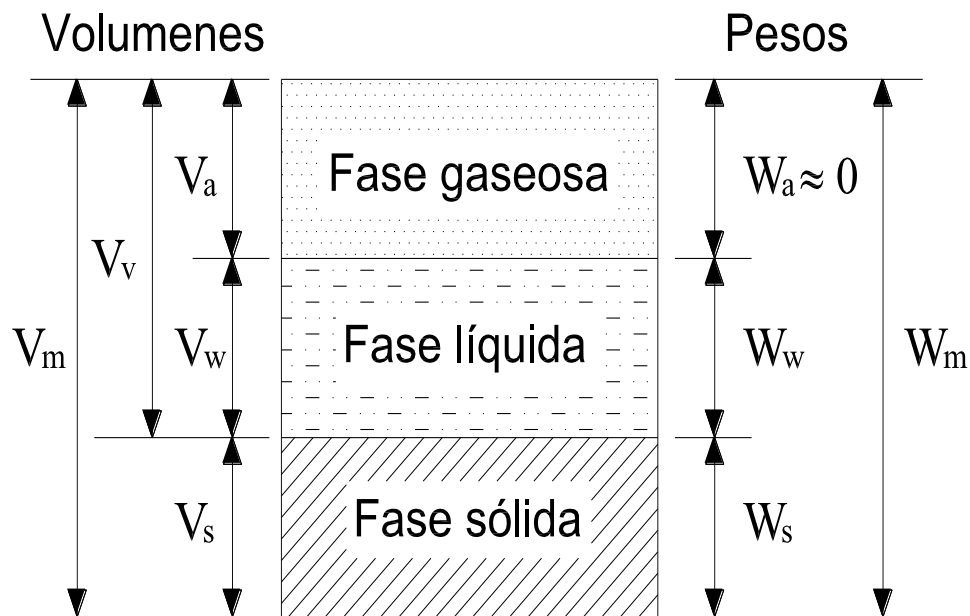
### **1.2.2.1 SUELOS RESIDUALES Y TRANSPORTADOS**

Los productos del ataque de los agentes de intemperismo pueden quedar en el lugar, directamente sobre la roca de la cual proceden, dando así origen a los suelos llamados residuales. En muchas otras ocasiones los residuos no permanecen en el lugar donde se originaron y son removidos por los mismos agentes geológicos y depositados en otra zona. De esta manera, se generan suelos que sobreyacen sobre otros estratos que no presentan una relación directa con ellos, a estos suelos se les llama transportados (Juárez y Rico, 1999).

En la naturaleza existen una serie de numerosos agentes de transporte, de los principales pueden nombrarse a los glaciares, el viento, los ríos y corrientes de agua superficiales, los mares y las fuerzas de gravedad; los cuales pueden actuar solos o como sucede en forma frecuente combinándose.

### 1.2.2.2 SUELOS SATURADOS Y NO SATURADOS

En los suelos se distinguen tres fases constituyentes: la sólida, la líquida y la gaseosa (Figura 3). La fase sólida formada principalmente por las partículas minerales del suelo (incluyendo la capa sólida adsorbida); la líquida por el agua (libre, específicamente), aunque en los suelos pueden existir otros líquidos de menor significación; la fase gaseosa comprende sobre todo el aire, si bien pueden ser presentes otros gases (vapores sulfurosos, anhídrido carbónico, etc.). La capa viscosa del agua adsorbida la cual presenta propiedades intermedias entre las fases sólida y líquida, es incluida en esta última, ya que al ser sometido el suelo a un proceso exhaustivo de secado desaparece (Juárez y Rico, 1999).



**Figura 3.** Esquema de las fases constituyentes del suelo (Juárez y Rico, 1999).

El significado de los símbolos es el siguiente:

$V_m$  = Volumen total de la muestra de suelo (volumen de la masa)

$V_s$  = Volumen de la fase sólida de la muestra (volumen de sólidos)

$V_v$  = Volumen de vacíos de la muestra de suelo (volumen de vacíos)

$V_w$  = Volumen de la fase líquida contenida en la muestra (volumen de agua)

$V_a$  = Volumen de la fase gaseosa de la muestra (volumen de aire)

$W_m$  = Peso total de la muestra de suelo (peso de la masa)

$W_s$  = Peso de la fase sólida de la muestra de suelo (peso de los sólidos)

$W_w$  = Peso de la fase líquida de la muestra (peso del agua)

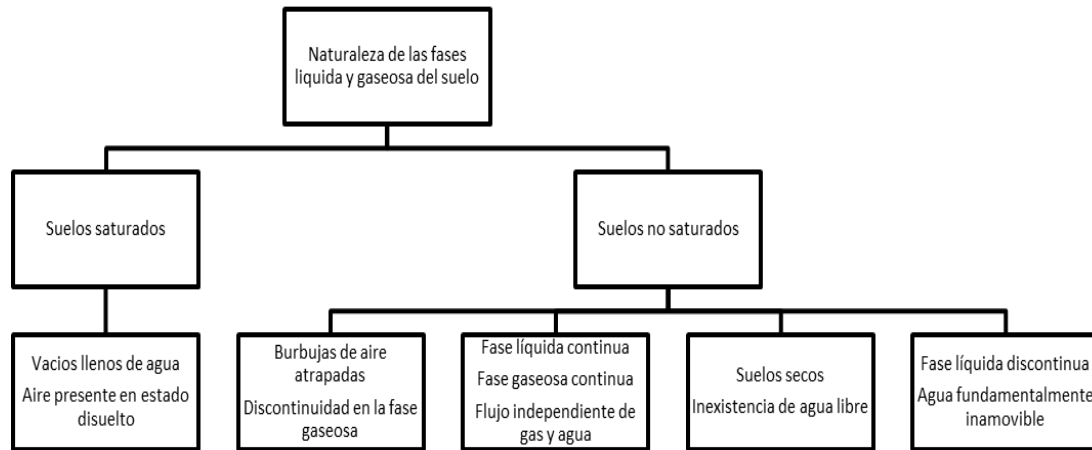
$W_a$  = Peso de la fase gaseosa de la muestra, convenientemente considerado como nulo en Mecánica de Suelos.

Un **suelo saturado** es aquel en el que todos sus vacíos están ocupados por agua. Un suelo con las características anteriores consta como caso particular, sólo de dos fases: la sólida y la líquida.

En el campo de la Mecánica de Suelos los suelos saturados representan un caso especial de los suelos no saturados. La diferencia entre suelos saturados y no saturados radica en la presencia de la fase gaseosa produciendo la aparición de los meniscos de agua, en la figura 4, se muestra la categorización de las condiciones de la fase gaseosa y líquida de los suelos. Estos suelos de tres fases se encuentran sujetos a presiones de poro negativas (succión), a diferencia de los suelos saturados cuya presión de poro es positiva.

Meza-Ochoa (2012), menciona que los suelos que se encuentran debajo del nivel freático se consideran en estado saturado, es decir, que los espacios vacíos están ocupados completamente por agua. De acuerdo con las leyes de la hidráulica, bajo esta condición, el agua de los poros se encuentra a presión positiva, es decir que ejerce una fuerza positiva de igual magnitud y en todas las direcciones y se le conoce como presión de poros debida al agua ( $U_w$ ).

La presión de poro, presión intersticial, presión neutra o esfuerzo neutro, actúa tanto en el agua como en el sólido con igual intensidad y en todas direcciones.

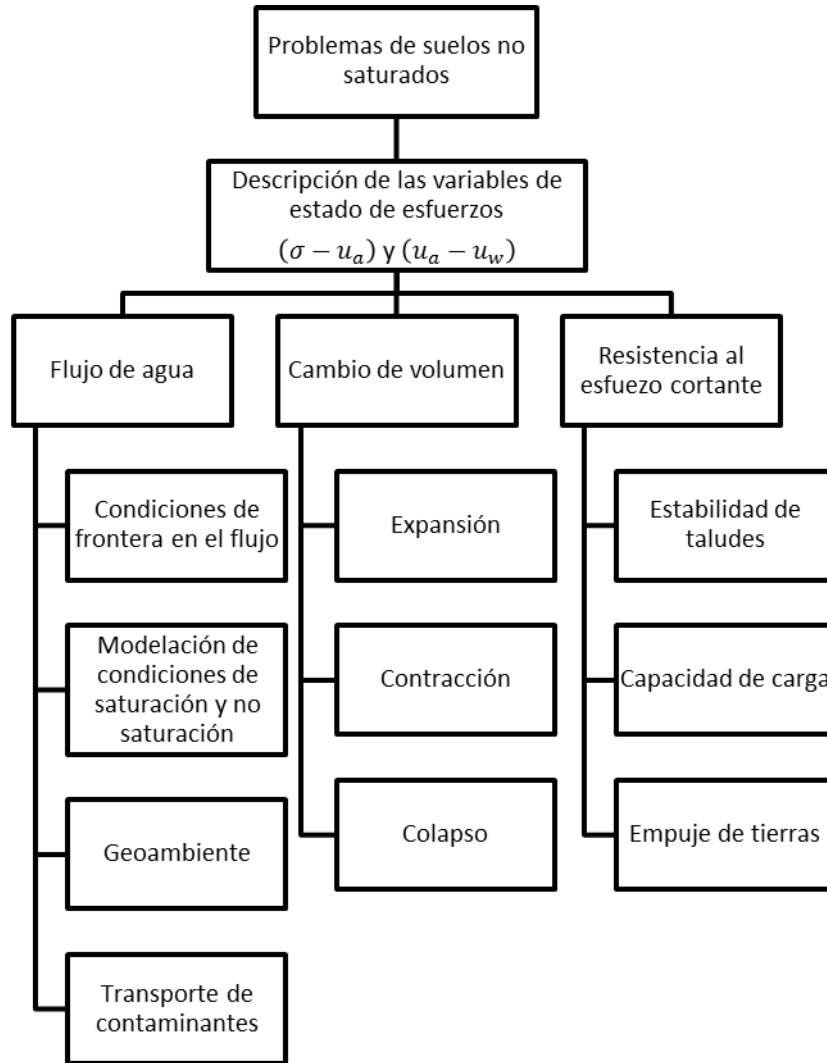


**Figura 4.** Categorización de la mecánica de suelos basada en las condiciones de la fase gaseosa y la fase líquida (Zepeda, 2004).

En la figura 5 se muestra la clasificación de los problemas relacionados con la mecánica de suelos no saturados considerando la descripción de las variables de estado de los esfuerzos: esfuerzo en la masa de suelo menos presión de poro debida al aire ( $\sigma - u_a$ ) y presión de poro debida al aire menos presión de poro debida al agua ( $u_a - u_w$ ). La orientación de la mecánica de suelos saturados hace referencia a tres aspectos principales (Zepeda, 2004):

1. Flujo de agua, en el cual los problemas se clasifican como de flujo confinado o no confinado.
2. Análisis plástico y equilibrio límite, refiriéndose a estabilidad de taludes, capacidad de carga y empuje de tierras.
3. Análisis de cambios volumétricos orientados principalmente a la predicción de asentamientos de arcillas blandas.

La condición de suelo no saturado puede presentarse en todo tipo de suelos: gravas, arenas, y suelos finos, pero es de mayor relevancia en estos últimos debido a la presión de agua de poro negativa. Entre estos suelos se tienen las arcillas expansivas, los suelos colapsables y los suelos expanso-colapsables, los cuales son calificados como suelos problemáticos.



**Figura 5.** Clasificación de la problemática relacionada con la mecánica de suelos no saturados (Zepeda, 2004).

Según Fredlund y Rahardjo (1993) uno de los factores que juega un papel muy importante en los suelos es el clima. El agua es removida del suelo por evaporación en la superficie o por la evapotranspiración de las plantas. Estos dos procesos generan un flujo ascendente hacia el exterior del suelo produciendo a su vez un secado gradual y en ocasiones agrietamiento de la masa de suelo. Por otro lado, la lluvia y otras formas de humedecimiento producen un flujo descendente hacia el interior del suelo. La diferencia entre estas dos condiciones de flujo es generada por la presión de poro del suelo. Durante el período de sequía, la presión de poro se incrementa de forma negativa. La condición opuesta ocurre en el período de lluvias.

### 1.2.2.3 SUELOS EXPANSIVOS (MINERALES DE ARCILLA)

Dentro de los suelos no saturados se encuentran los **suelos expansivos**, cuya historia comenzó hace millones de años en las áreas de vulcanismo; la ceniza fue depositada en aguas poco profundas y formó una solidificación de arcillas ricas en *montmorilonita*, principal mineral de este tipo de suelos (Pérez y Olmos, 1998).

Cuando hablamos de suelos expansivos nos referimos a suelos que tienen la característica de que varía su volumen dependiendo del contenido de agua, es decir, si hay aumento de humedad el suelo se expande y se contrae cuando hay disminución de humedad.

Los daños producidos por el fenómeno de las arcillas expansivas son muy variados, afectando en muchos casos a la funcionalidad y estética de las estructuras, llegando en algunos casos a situaciones de rutina; la mayor o menor intensidad del daño está íntimamente ligada al clima, cuando este es seco, la evaporación supera la precipitación, y el terreno se halla profundamente desecado, al construir el edificio, este cubre el terreno e impide la evaporación, induciendo un aumento de humedad bajo el mismo, siendo mayor en el centro que en los bordes, tardando varios años en manifestarse el problema (Trejo, 1992).

Potencialmente los suelos expansivos pueden tenerse en casi cualquier lugar del mundo. México no es el único país con el problema de suelos expansivos, sino que lo comparten países de todas partes del mundo como son: Canadá, Estados Unidos de Norteamérica, Venezuela, Colombia, Costa Rica, Perú, Argentina, Brasil, Cuba, España, Angola, Mozambique, Kenia, Argelia, Marruecos, Israel, Turquía, Irak, Irán, China y Australia, por mencionar algunos (Romero, 2008).

En los países subdesarrollados, muchos de los problemas de suelos no han sido reconocidos. Es de esperarse que se descubran más regiones de

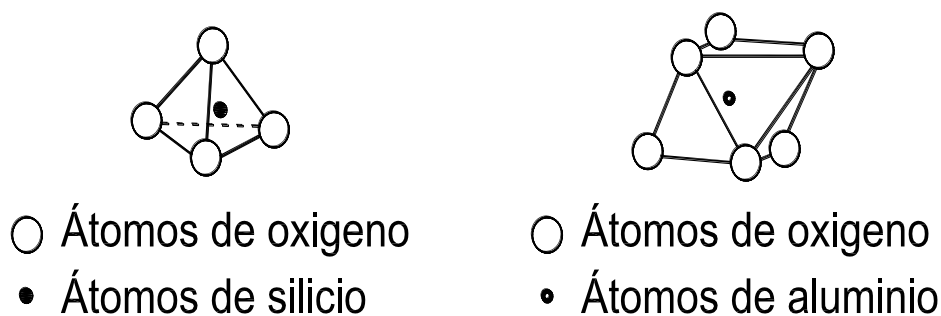
suelos expansivos con el aumento de la cantidad de construcciones cada año (Zepeda, 1986).

La edafología señala que los Vertisoles son el principal tipo de suelo expansivo, según la clasificación del sistema FAO-UNESCO 1970 modificado por la dirección general de Geografía del Territorio Nacional (Romero, 2008). Esta clasificación utiliza las características morfológicas, físicas y químicas para separar los suelos en unidades que proporcionen información referente a su aplicación práctica con fines agropecuarios, forestales y de Ingeniería Civil principalmente. La propiedad más importante de este grupo de suelos, es su contenido mayoritario de *montmorilonita*, que les confiere su característica de suelos expansivos. Por ello, pueden sufrir cambios de volumen del 25% al 50%, tanto de expansión como de contracción.

El alto contenido de montmorilonita en los suelos expansivos hace que las arcillas cobren una gran importancia en la búsqueda de comprensión y remediación de este tipo de suelos. Las arcillas son muy comunes e importantes en mineralogía. Además, en general, las arcillas son componentes inorgánicos predominantes de la mayoría de los suelos y son muy importantes en la retención de agua y en el intercambio catiónico de los nutrientes de las plantas (Manahan, 2007).

Manahan (2007) define a las arcillas como un grupo de minerales secundarios microcristalinos que consisten en silicatos de aluminio hidratados que tienen estructuras en forma de hoja o lámina.

Los minerales que conforman las arcillas son silicatos de aluminio estructurados básicamente de dos unidades: tetraedro de sílice y octaedro de alúmina. La unidad de tetraedro consiste en cuatro átomos de oxígeno rodeando uno de silicio y la combinación de varias unidades compone una lámina de sílice. La unidad octaédrica consiste de seis átomos de oxígeno y uno de aluminio y su combinación da una lámina gibbsita, como se muestran en la figura 6 (Antonio-Zarate, 2014).



**Figura 6.** Tetraedro de sílice y octaedro de alúmina (Antonio-Zarate, 2014).

El tipo de mineral arcilloso juega un papel importante en la determinación de la expansión en suelos expansivos. De los tres tipos principales de minerales arcillosos: caolinitas, ilitas y montmorilonitas; la última posee la característica de expandir más que las otras a causa de su intensa actividad superficial. Los minerales arcillosos se distinguen unos de otros por la fórmula química general, la estructura y las propiedades químicas y físicas. Los tres grupos principales de minerales arcillosos son los siguientes:

- Grupo de la montmorilonita,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$
- Grupo de la ilita,  $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
- Grupo de la caolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

El potencial de expandir del mineral depende de la estructura cristalina de la hoja, la estructura del conjunto de hojas, y la capacidad de cambio de cationes del mineral (Rosales-Hurtado, 2014), la cual se muestra en la tabla 1.

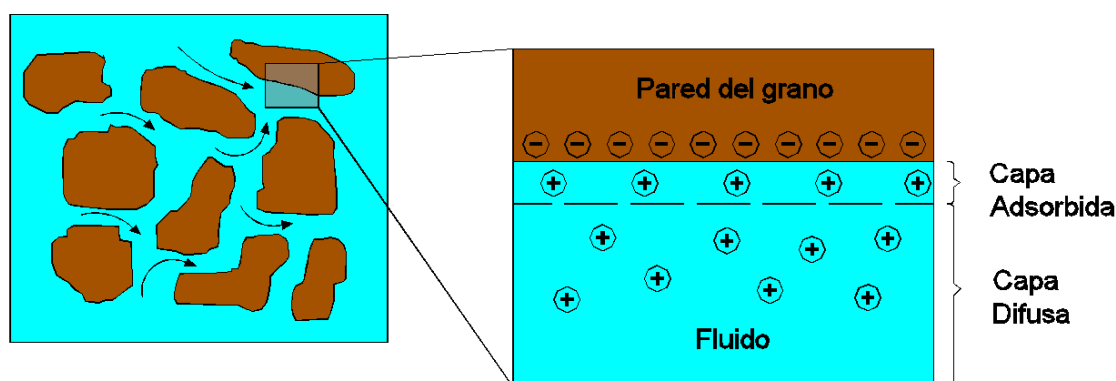
**Tabla 1.** Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los minerales arcillosos.

Mineral	Capacidad de intercambio catiónico (meq/g)
Caolinita	0.03 - 0.10
Ilita	0.20 - 0.30
Clorita	0.20 - 0.30
Attapulgita	0.20 - 0.35
Halloysita hidratada	0.40 - 0.50
Montmorilonita	0.80 - 1.20

(Fuente: Rosales-Hurtado, 2014)

Antonio-Zarate (2014) menciona que, cuando la arcilla se encuentra seca, su carga negativa es balanceada por cationes intercambiables entre los que se encuentran  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  que se sitúan alrededor de las partículas, las cuales se conservan unidas por atracción electrostática.

El agua al ser introducida en una arcilla, los cationes y una cantidad pequeña de aniones flotan alrededor de las partículas de arcillas, a este fenómeno se le conoce como doble capa difusa (Figura 7).



**Figura 7.** Doble capa difusa (Antonio-Zarate, 2014).

Además del tipo de mineral arcilloso, existen otras propiedades importantes para la determinación del potencial de contracción y expansión que pueden presentar los suelos y que se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Propiedades del suelo que tienen influencia en la medición de la compresión y expansión del suelo.

Factor	Descripción
Mineralogía de arcilla	Los minerales de arcilla que típicamente causan cambios en el volumen del suelo son montmorilonita, vermiculita, y algunos minerales de capas mixtas. Illitas y caolinitas son frecuentemente poco expansivas; sin embargo puede causar cambios de volumen cuando las partículas son muy finas (menos de unas pocas décimas de micra).
Química del agua del suelo	La expansión es disminuida por el aumento de la concentración de cationes y el aumento de valencia del catión. Por ejemplo, cationes de $\text{Mg}^{2+}$

---

Succión del suelo	<p>en el agua del suelo se traduciría en menos expansión que los cationes de Na<sup>+</sup>.</p> <p>La succión del suelo es una variable independiente del esfuerzo efectivo, representada por la presión de poro negativa en suelos no saturados. La succión del suelo está relacionada con la saturación, la gravedad, tamaño y forma del poro, tensión superficial y las características eléctricas y químicas de las partículas de suelo y agua.</p>
Plasticidad	<p>En general, los suelos que presentan un comportamiento plástico en amplios rangos de humedad y con límites líquidos altos tienen mayor potencial de expansión y contracción. Por ello, es un indicador del potencial de expansión.</p>
Estructura y arreglo del suelo	<p>La arcilla con estructura floculada tienden a ser más expansiva que una de estructura dispersa. Las partículas cementadas reducen su expansión. El arreglo y la estructura son alteradas por compactación a un mayor contenido de agua o remoldeo. La compactación por amasado del suelo, ha demostrado que se crean estructuras dispersas con un menor potencial de expansión que los suelos compactados estáticamente a contenidos de agua más bajos.</p>
Peso volumétrico seco	<p>Densidades más altas suelen indicar separaciones de partículas más estrechas, lo que puede significar mayores fuerzas de repulsión entre las partículas y el potencial de expansión mayor.</p>

---

(Fuente: Nelson y Miller, 1992)

En la República Mexicana se pueden encontrar muchas regiones cubiertas por suelos expansivos (aproximadamente 12 % de su superficie). Incluido el estado de Querétaro (Gómez, 2010).

La formación de los Vertisoles requiere de dos condiciones importantes: un periodo de saturación completa y luego una estación seca bien definida. La montmorilonita se origina con la desintegración, la hidratación interna y pocas filtraciones. Si la filtración es pequeña, los cationes de magnesio, sodio y calcio se almacenan en el suelo; el medio alcalino y los iones de magnesio favorecen la formación de esta arcilla. Estas condiciones son comunes en regiones semiáridas en escasa precipitación y donde ésta es inferior a la evaporación. Confirmando lo anterior, estos suelos se presentan en zonas áridas y

semiáridas de climas templados y cálidos con una marcada estación seca y otra lluviosa.

Como ya se mencionó las condiciones ambientales juegan un papel importante en la influencia del potencial de contracción y expansión que presentan los suelos, en la tabla 3, se puede observar un resumen de ellos.

**Tabla 3.** Condiciones ambientales que afectan el potencial de contracción y expansión del suelo.

Factor	Descripción
Condiciones iniciales de humedad	Un suelo expansivo desecado tendrá una mayor afinidad por el agua, o mayor succión, que en el mismo suelo a mayor contenido de agua, más baja succión. Por el contrario, un perfil de suelo húmedo perderá agua más fácilmente cuando es expuesto a factores de secado, y llega a reducir más que un suelo con perfil inicial relativamente seco. La succión inicial del suelo debe ser considerada en conjunto con el rango esperado de condiciones de succión finales.
Variaciones de humedad	Los cambios de humedad en la zona activa cerca de la parte superior del perfil definen principalmente la expansión. Es en esas capas que la mayor variación en la humedad y el cambio de volumen se producirán.
Clima	La cantidad y variación de la precipitación y evapotranspiración influyen en gran medida con la disponibilidad y profundidad de la fluctuación estacional de humedad. Las mayores estaciones de expansión se producen en climas semiáridos con un marcado periodo corto de humedad.
Agua subterránea	Las capas freáticas poco profundas proporcionan una fuente de humedad y los niveles freáticos fluctuantes contribuyen a la humedad.
Drenaje y fuentes de agua artificiales	Características del drenaje superficial, tales como el encharcamiento alrededor de los cimientos de una casa con suelo mal clasificado, proporcionan fuentes de agua en la superficie; tuberías con fugas que puede dar acceso al suelo a agua a mayor profundidad.
Vegetación	Árboles, arbustos y hierbas agotan la humedad del suelo a través de la transpiración, y hacen que el suelo se humedezca diferencialmente en

Permeabilidad	las zonas de diferente vegetación. Los suelos con permeabilidades más altas, sobre todo debido a las fisuras y grietas en la masa del suelo en campo, permiten una más rápida migración de agua y promueven las tasas más rápidas de expansión.
Temperatura	El aumento de las temperaturas causa que la humedad se transmita a zonas más frías por debajo de pavimentos y edificios.
Condiciones de esfuerzo de Historia de esfuerzos	Un suelo preconsolidado es más expansivo que el mismo suelo a la misma relación de vacíos, pero normalmente consolidado. La presión de expansión puede aumentar con el tiempo de compactación de las arcillas, pero la cantidad de expansión bajo carga se ha demostrado que se verá afectada por el tiempo. Ciclos de humedecimiento y secado en forma repetida tienden a reducir la expansión en las muestras de laboratorio, pero después de un cierto número de ciclos de humedecimiento-secado, la expansión no se ve afectada.
Condiciones <i>In-situ</i>	El estado de esfuerzos iniciales en un suelo debe ser estimado con el fin de evaluar las consecuencias probables de la carga en la masa del suelo y/o las alteraciones en el ambiente de humedad del mismo. Las tensiones efectivas iniciales se pueden determinar más o menos a través de muestreos y análisis en un laboratorio, o al hacer mediciones <i>in-situ</i> y observaciones.
Cargas	La magnitud de sobrecarga determina la cantidad de cambio del volumen que se producirá dado un contenido de humedad y densidad. Una carga aplicada externamente actúa para equilibrar fuerzas repulsivas entre partículas y reducir la expansión.
Perfil del suelo	El espesor y ubicación de capas potencialmente expansivas en un perfil tiene influencia considerable en el potencial del movimiento. Los movimientos más grandes se producirán en los perfiles que tienen arcillas expansivas que se extienden desde la superficie a profundidades por debajo de la zona activa. Menos movimiento se producirá si el suelo expansivo está cubierto por el material no expansivo o lo cubre lecho de roca a poca profundidad.

(Fuente: Nelson y Miller, 1992)

#### 1.2.2.4 SUCCIÓN

El concepto de succión del suelo fue desarrollado en la física del suelo a principios de los años 1900s, relacionado con el sistema agua-suelo-planta. Dentro del estudio del comportamiento mecánico del suelo parcialmente saturado, el concepto de succión fue introducido en Inglaterra en los años 50s, dentro de un contexto termodinámico (Meza-Ochoa, 2012).

En los suelos parcialmente saturados la succión es determinante para el comportamiento de los suelos; por ejemplo, en suelos que se encuentran en taludes pueden presentar fallas de tipo profundo, las cuales están relacionadas con la disminución de la succión (Collins y Znidarcic, 2004).

La succión total es referida como la cantidad de energía asociada a la capacidad del suelo para retener agua. También puede ser definida como la energía requerida para remover una molécula de agua de la matriz del suelo por medio de la evaporación (Meza-Ochoa, 2012).

La succión del suelo es una variable de esfuerzo efectivo independiente, representada por la presión de poro negativa en suelos no saturados. La succión del suelo está relacionada con el grado de saturación, la gravedad, tamaño y forma de poro, tensión superficial y características químicas y eléctricas de las partículas del suelo y agua (Ayala, 2008).

La succión desempeña un papel importante en la ingeniería civil y ambiental, la agricultura y la geología.

La succión se puede utilizar para caracterizar el comportamiento del suelo tal como la contracción y expansión (McDowell, 2004), y evalúa los procesos hidrológicos, fuerza de deformación, módulo de deformación, tensión *in-situ* y conductividad hidráulica de suelos no saturados (ASTM D5298-03, 2003).

### 1.2.3 ESTABILIZACIÓN DE SUELOS

En el ámbito ingenieril es frecuente que se encuentre no adecuado en algún sentido el suelo que se ha de usar con algún fin, en un lugar específico, de donde se tiene tres posibilidades de decisión:

1. Aceptar el material tal como se encuentre, pero tomando en cuenta en forma realista su calidad en el diseño efectuado.
2. Eliminar el material no satisfactorio o prescindir de usarlo, sustituyéndolo por otro de características adecuadas para la obra.
3. Modificar las propiedades del material existente, con la finalidad de hacerlo capaz de cumplir mejor los requerimientos.

Esta última alternativa da lugar a las técnicas de estabilización de suelos. Que en rigor su finalidad es lograr la mejoría de las propiedades del suelo, buscando cumpla con los requerimientos mínimos de resistencia, permeabilidad y estabilidad; usando diversos procedimientos como son el hacer mezclas de diferentes suelos, mezclas con diferentes aditivos, sustitución del suelo, compactación por medios mecánicos, uso alternativo de membranas impermeables, medios eléctricos, entre otros.

Los daños causados por los suelos expansivos tienen afecciones en la seguridad en las construcciones, además de económicos. El costo anual por daños de este tipo en Estados Unidos de América, se han calculado de alrededor de \$1,000 millones de dólares (Viswanadham *et al.*, 2009). Gómez (2010) menciona que los daños atribuidos a suelos expansivos, principalmente se tienen cuantificados en carreteras, edificios comerciales y casas unifamiliares; estos exceden el promedio anual de los daños causados por inundaciones, huracanes, sismos y tornados.

En nuestro país el tratamiento de suelos seguramente puede proporcionar una de las soluciones más apropiadas para la obtención de materiales de construcción en la zona costera del Golfo de México, donde en amplias partes los bancos de roca, grava y arena son en general escasos y se presentan problemas para poder satisfacer las crecientes necesidades de

construcción de calles, carreteras, ferrocarriles, puertos, presas, aeropuertos, entre otros (De la Fuente, 1995).

Uno de los problemas más frecuentes que se tienen en la estabilidad de taludes naturales de suelos residuales es que se encuentren expuestos a lluvias prolongadas en condiciones no saturadas donde el margen de seguridad contra el deslizamiento depende de las tensiones capilares que existan en el agua de poro y el consiguiente aumento de la resistencia del suelo.

Cualquier suelo parcialmente saturado, incluidos en los tipos ya mencionados (e incluso las arcillas expansivas) pueden de cualquier modo expandirse o colapsarse por la humedad, aunque la condición de presión es suficientemente baja (expansión) o alta (colapso). Los suelos parcialmente saturados se encuentran en todo el mundo con mayor porcentaje que los suelos del tipo saturado, sin embargo su estudio ha sido menor. Diferentes autores han realizado estudios en estos suelos, por ejemplo Maswoswe (1985) probó una arcilla arenosa estáticamente compactada que evaluó mediante ensayos edométricos con control de succión y Justo *et al.* (1984) quienes trabajaron con muestras compactadas de arcilla expansiva logrando mostrar que el comportamiento volumétrico inverso (compresión) podría ocurrir durante el proceso de humedecimiento.

Las partículas de las arcillas son normalmente planas y tienen carga negativa en la superficie y positiva alrededor del borde. El agua adsorbida se debe a la carga eléctrica. La carga superficial puede ser de diversa intensidad, dependiendo del carácter físico-químico de la partícula (Murthy, 2003). La atracción que se presenta con las partículas del agua dependerá de la intensidad de la carga que se encuentre en la superficie de la partícula. La atracción entre la partícula del suelo y la partícula del agua es también dependiente del número de capas de partículas del agua. La atracción con las partículas de suelo disminuye mientras aumenta la distancia de partículas del agua (Murthy, 2003). En suelos secos, la introducción del agua provoca a las partículas del suelo disminución en su fuerza de atracción. Algunas veces se presenta una repulsión de las partículas de la arcilla por esta causa.

Un suelo expansivo desecado tiene gran afinidad por el agua, se encuentra a un alto nivel de succión y es de alto potencial expansivo. Recíprocamente, un suelo húmedo perderá agua más rápidamente si se expone a agentes desecantes. Se contrae más que un suelo inicialmente seco (Ayala, 2008).

### **1.2.3.1 MÉTODOS DE ESTABILIZACIÓN DE SUELOS**

Entre algunas alternativas interesantes de estabilización de suelos expansivos se encuentra el uso de aditivos como es la cal, *fly ash* (ceniza volante) o cemento, las cuales se encuentran bien documentadas (Seco *et al.*, 2011; Nowamooz y Masrouri, 2010; Al-Rawas *et al.*, 2005). En años recientes, se han probado fibras que son adicionadas y mezcladas junto con el suelo para estudiar su comportamiento (Viswanadham *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2014; Hamidi y Hooresfand, 2013; Hejazi *et al.*, 2012; Petric-Gray *et al.*, 2009; George *et al.*, 2004).

Petric-Gray *et al.* (2009) realizaron una combinación de un polímero natural derivado de alga marina, con las lanas de ovejas escocesas y con tres suelos suministrados por empresas locales usados en la fabricación de ladrillos; Errol (de Perthshire), Ibstock (de Glasgow) y Raeburn (de Glasgow). Les realizaron pruebas de granulometría y límites de Atterberg de lo cual obtuvieron una clasificación de los suelos, también les realizaron un estudio químico para ver la composición de cada uno de ellos. Como resultados obtuvieron que al incluir las fibras naturales al suelo, se pueden prevenir las grietas al presentarse la contracción del suelo por pérdida de agua. Cuando se sometieron a pruebas de compresión los especímenes con la mezcla mostraron pequeñas grietas y aún conservaron su forma, con esto puede ser observado un comportamiento lineal en una gráfica esfuerzo-deformación. La densidad disminuyó al tener la mezcla en el suelo. Observaron que era mejor agregar una cantidad menor de lana con la cual la resistencia obtenida fue del doble para uno de los suelos.

Como se mencionó, se han hecho estudios en los cuales se ha buscado la estabilización de los suelos mediante el uso de la queratina proveniente de la lana de oveja y plumas de pollo, en los cuales han encontrado resultados satisfactorios, con fines constructivos, o con la reproducción de cepas para el mejoramiento biológico en la producción de biomasa (Petric-Gray *et al.*, 2009; Llanque-Ayala *et al.*, 2016; Rojas-Avelizapa *et al.*, 1999, respectivamente). Sin embargo el uso potencial de la queratina va más allá de la posible estabilización de los suelos. Sus usos en otras aplicaciones en mejoramientos de materiales estructurales, en la industria cosmética, en la eliminación de patógenos (Jin *et al.*, 2017; Bansal *et al.*, 2017; Sharma y Gupta, 2016; Pourjavaheri-Jad *et al.*, 2013), además de algunos en donde se han removido hidrocarburos, fenoles y otros contaminantes del agua (Ulfig *et al.*, 2006; Santiago-Valtierra 2005; Saucedo-Rivalcoba *et al.*, 2010), dejan abierta la opción de que la queratina no solo podría estabilizar el suelo sino sería de gran interés el conocer si es posible retirar contaminantes del suelo.

### **1.2.4 SUELOS CONTAMINADOS**

El suelo recibe cantidades considerables de productos de desecho. El suelo es el receptor de muchos desechos peligrosos como los lixiviados de vertederos, lagunas y otras fuentes. Los distintos constituyentes del suelo presentan afinidades diferentes por los contaminantes orgánicos. La materia orgánica natural, principalmente las sustancias húmicas, tienen una afinidad relativamente alta por los contaminantes orgánicos y los iones de los metales pesados (Manahan, 2007).

La *contaminación* es la alteración de las características físicas, químicas o biológicas de los factores medioambientales en grado tal que supongan un riesgo inaceptable para la salud humana o los ecosistemas (Sabroso y Pastor, 2004).

Se define como una superficie contaminada a los terrenos que por accidente o mal uso, contienen sustancias tóxicas que no permiten el desarrollo

de vegetación alguna. Pueden ser desechos industriales, material radioactivo y derrames petroquímicos, entre otros (INEGI, 2007).

*Suelo contaminado* es todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que implique un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los estándares que se determinen por el Gobierno (Sabroso y Pastor, 2004).

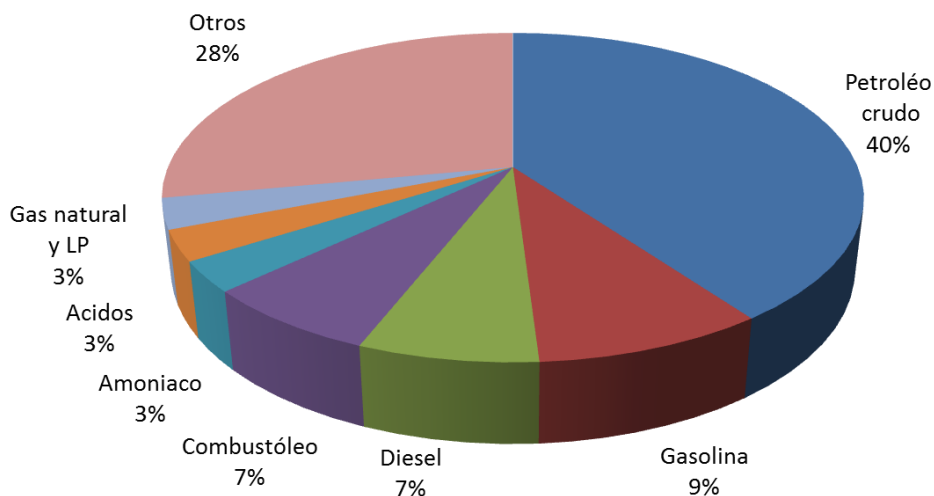
Por ello, cuando se declare un suelo como contaminado, la forma correcta de indicarlo será (DGCEA-MMA, 2005):

- Si el objeto de protección es la salud humana, deberá señalarse para qué uso está contaminado, teniendo en cuenta que, si lo está para más de un uso, se indicarán todos ellos.
- Si el objeto de protección son los ecosistemas, deberá señalarse qué organismos son los que se desea proteger y, en caso de que se quiera proteger más de un tipo, se indicarán todos ellos.

Todos los eventos en los que se encuentran involucradas sustancias que implican algún riesgo para el ambiente o la población y que puedan generar la contaminación de suelos y cuerpos de agua, son conocidos como emergencias ambientales.

De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA, 2002), cada año hasta el 2002 se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Para el año 2017, el Centro de Orientación para Atención de Emergencias Ambientales (COATEA) considera que en México ocurren, en promedio, 692 emergencias al año asociadas con la liberación de sustancias químicas (PROFEPA, 2018), se ha tenido un incremento en un 25.8 % en este rubro.

Dentro de los compuestos peligrosos más comúnmente involucrados en emergencias ambientales, se encuentran el petróleo y sus derivados (gasolinas, combustóleo, diesel), agroquímicos, gas LP y natural, entre otros (Figura 8).



**Figura 8.** Principales sustancias involucradas en emergencias ambientales reportadas a la PROFEPA entre 1997 y 1999 (PROFEPA, 2002).

La industria petroquímica es una de las principales fuentes de contaminación de suelos en México, en el inventario de residuos peligrosos de PEMEX en el 2001 reportan la generación de más de 270 mil toneladas de residuos peligrosos. Durante 2008, la generación de residuos peligrosos reportada fue de 86 mil toneladas (PEMEX, 2001, 2009). Se reporta en este mismo año una generación de 334 mil toneladas de recortes de perforación (95.6%) derivados de las actividades de exploración y producción de pozos. Aproximadamente el 32% del volumen total de estos residuos, corresponde a lodos aceitosos o sedimentos de hidrocarburos con una generación promedio de 25,390.9 ton en el período de 2001 a 2008 (PEMEX, 2009). En la tabla 4 se menciona la generación de residuos peligroso de acuerdo a las diferentes actividades realizadas por PEMEX.

Con respecto a los derrames y fugas de hidrocarburos, PEMEX reporta que durante el año 2001 hubo un total de 8,031 toneladas de hidrocarburos (crudo, diesel y gasolina) derramados en su mayoría en tierra, en los cuatro sectores de ductos del país (PEMEX, 2001), en 2009 se reportan un total de

151 eventos de los cuales se tiene un total de 7,010 toneladas de hidrocarburo derramado (PEMEX, 2010). Esta última cifra es importante, ya que de esta manera puede estimarse la magnitud de la contaminación en los sitios cercanos a los derrames. Uno de los estados con mayor incidencia de sitios contaminados por actividades petroleras es Veracruz.

**Tabla 4.** Generación de residuos peligrosos en las actividades realizadas por PEMEX en el período de 2001 a 2008.

<b>Actividad (PEMEX)</b>	<b>Generación de residuos peligrosos (%)</b>	<b>Generación promedio anual (Ton)</b>
Refinería (PR)	57.4	116,000
Petroquímica (PPQ)	27.2	36,000
Explotación y producción (PEP)	12.1	12,000
Gas y petroquímica básica (PGPB)	3.3	6,000
Dirección corporativa de administración (DCA)	0.2	262

(Fuente: PEMEX, 2009).

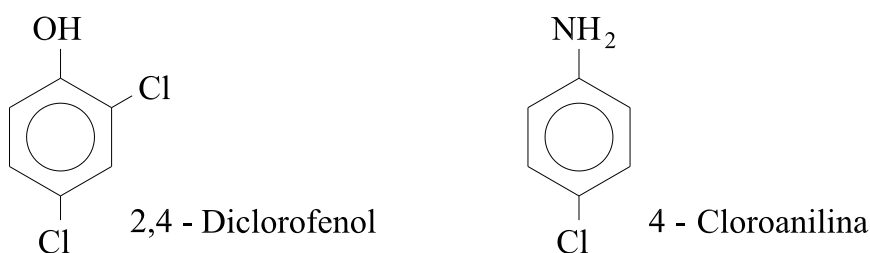
El Programa Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2001-2006, se planteaba como primer objetivo detener y revertir la contaminación de los recursos naturales, agua, aire y suelo, con el propósito de garantizar su conservación para las generaciones futuras.

Los derrames de hidrocarburos, por las sustancias que involucran, pueden poner en peligro la integridad de los ecosistemas, así como la preservación de los recursos naturales, en los lugares donde se producen. Cuando un derrame de hidrocarburos permanece sin ser atendido, puede causar daños constantes y crecientes al suelo y a otros recursos naturales (NMX-AA-105-SCFI-2008, 2008).

La contaminación del sistema terrestre por contaminantes orgánicos es un fenómeno bastante extendido, puesto que se utilizan compuestos orgánicos para una gran diversidad de aplicaciones (Domènech y Peral, 2006). Una vez en el suelo, el contaminante orgánico puede sufrir varios procesos.

Básicamente, el contaminante orgánico sufre cierto grado de retención, tanto en las fases sólidas minerales como en las orgánicas, cuya extensión depende de su funcionalización química. Esta retención inmoviliza al contaminante, lo que impide su transferencia a otros medios y retarda, en principio, su degradación. La degradación ocurre, sobre todo, en los medios fluidos: la atmósfera y la hidrosfera. En la atmósfera, a la que accede por volatilización, el contaminante sufre procesos de degradación causados por reacción de fotólisis u oxidación química por intervención de radicales hidroxilos atmosféricos.

Se cree que algunos compuestos orgánicos contaminantes pasan a estar vinculados con el humus durante el proceso de humificación que ocurre en el suelo. Esto inmoviliza y desintoxica en gran medida a los compuestos. La unión de compuestos que son contaminantes por el humus es específicamente probable que ocurra con compuestos que tienen similitudes estructurales con las sustancias húmicas, tales como los compuestos fenólicos y anilínicos, ilustrados en la figura 9 (Manahan, 2007).



**Figura 9.** Compuestos contaminantes con similitudes estructurales a las sustancias húmicas (Manahan, 2007).

Los compuestos como los mostrados en la figura 9, pueden llegar a enlazarse covalentemente a las moléculas de sustancias húmicas, en gran medida a través de la acción de enzimas microbianas. Los cuales una vez enlazados, pueden considerarse como **residuos vinculados**, siendo muy resistentes a la extracción con disolventes por procedimientos que extraerían a los compuestos no vinculados. Los compuestos en residuos vinculados son resistentes al ataque biológico y químico (Manahan, 2007).

### 1.2.4.1 FENOL

El **fenol** (también llamado ácido carbólico, ácido fénico, alcohol fenílico, ácido fenílico, fenilhidróxido, hidrato de fenilo, oxibenceno o hidroxibenceno) en su forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. El fenol fue aislado por primera vez en 1834 a partir el alquitrán del carbón. Su fórmula química es  $C_6H_5OH$ , y tiene un punto de fusión de 43 °C y un punto de ebullición de 182 °C. El fenol es conocido también como ácido (pupu o reacción de combinación) fénico, cuya constante de disociación ácida ( $K_a$ ) es de  $1,3 \times 10^{-10}$ . Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno.

El fenol se usa en la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, removedores de pinturas, caucho, asbesto, conservador de madera, resinas sintéticas, textiles, drogas, fármacos, perfumes, baquelita y otros plásticos. Es desinfectante de petróleo, piel, papel, jabón, juguetes y agricultura. La concentración de fenol en agua potable no debe exceder de 300  $\mu g/L$  (Jiménez-Cisneros, 2001; NOM 127, 2000).

Industrialmente se obtiene mediante agua de cumeno (isopropil benceno) a hidroperóxido de cumeno, que posteriormente, en presencia de un ácido, se escinde en fenol y acetona, que se separan por destilación.

Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una solución con agua. El fenol se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con fuego.

De ser ingerido en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria. Era la sustancia utilizada en los campos de concentración nazis desde agosto de 1941 para disponer de las llamadas "inyecciones letales" (inyección de fenol de 10  $cm^3$ ). Desafortunadamente es uno de los principales desechos de industrias

carboníferas y petroquímicas; como consecuencia el fenol entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano, y forma compuestos fenilclorados, muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar membranas celulares. El fenol es liberado al ambiente como resultado de la manufactura y uso, de la quema de madera, tanto intencional como accidental, así como de la degradación natural de materia orgánica y algunos insecticidas.

La alta solubilidad que presenta el fenol hace que los vapores liberados a la atmósfera sean atrapados por la lluvia, la cual puede devolverlos al suelo y corrientes de agua transportados desde las zonas industriales donde son producidos.

Debido a la degradación microbiana la acumulación de fenol en el suelo es escasa; el nivel de acumulación depende de la presencia de minerales arcillosos, ya que se tiene una afinidad considerable con el óxido de aluminio. Lo cual llega a ser de gran beneficio para las plantas, ya que imposibilita que entre a ellas por vía subterránea. Majdan *et al.* (2009) utilizaron arcilla modificada para la remoción de fenol; pues al realizar el proceso de modificación a arcillas naturales, el material que se obtiene tiene propiedades hidrófobas, es decir, es capaz de sorber sustancias orgánicas diferentes, tales como hidrocarburos, derivados del benceno, diferentes colorantes, entre otros. Por ello se considera como un material muy importante desde el punto de vista de la remediación ambiental.

En el suelo el fenol se remueve por medio de la lixiviación con agua, así como por degradación biótica como abiótica. La movilidad del fenol en el suelo se encuentra influenciada por el pH. La proporción de fenol que se degrada por medio de la acción biológica depende de varios factores, entre los que se encuentran: la concentración, el clima, la temperatura y la presencia de otros compuestos. Dicha degradación puede suceder tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas; en el primer caso, el producto principal es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), mientras que en el segundo caso no solo se llega a producir CO<sub>2</sub>, además de éste también metano (CH<sub>4</sub>) en una cantidad considerable. Otro factor importante a tomar en cuenta es el tiempo de vida media del fenol;

bajo degradación biológica en condiciones aeróbicas, puede ser de varias horas a varios días. Bajo degradación biológica anaeróbica, el fenol tiene un tiempo de vida mayor. Si la velocidad de remoción del fenol es baja, puede haber acumulación de fenol, lo que por consiguiente provoque la inhibición de las poblaciones microbianas (Méndez y Bolívar, 2009). La vida media del fenol en el suelo no llega a exceder los 5 días, sin embargo en el caso de suelos ácidos puede llegar a extenderse entre los 20 a 25 días.

La presencia del fenol en la vida del ser humano puede causar diferentes afecciones de tipo nocivas, en la figura 10 se muestra un resumen de los efectos del fenol en la salud humana.

	Muerte	Agudo	Intermedio	Crónico	Sistemático	Inmunológico/Linforeticular	Neurológico	Reproductivo	Desarrollo	Genotóxico	Cáncer
Inhalación	●		●	●	●	●					●
Oral	●		●			●					
Dérmico	●	●		●							

**Figura 10.** Efectos producidos por exposición al fenol (García-Melo, 2007).

### 1.2.4.2 REMOCIÓN DE FENOL EN SUELOS CONTAMINADOS

La eliminación del fenol en los suelos, no ha sido una tarea sencilla, es por ello que diversos autores han trabajado tratando de eliminarlo del medio donde esté presente. Entre los estudios que se han desarrollado se encuentra el de Yeom *et al.* (2010) quienes trabajaron con la modificación de unas perlas de polímero a las que añadieron magnetismo para poder ser removido posteriormente, las perlas fueron probadas tanto en agua como en suelo contaminado por fenol. En ambos casos obtuvieron resultados muy favorables, en el agua lograron remover más del 75 % en tan solo 3 horas, para el suelo

obtuvieron un 97 % de eliminación de fenol en un día, las perlas fueron removidas con ayuda de un imán y posteriormente introducidas a un bioreactor para remover el fenol de las perlas y eliminar a este mediante microorganismos, esto lo lograron en lapsos no mayores a 16 horas, finalmente se dejan las perlas listas para ser reutilizadas.

Asimismo Tomei *et al.* (2015) trabajaron con perlas de polímero comercial sin modificación alguna para tratar suelos contaminados por clorofenoles (4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y pentaclorofenol) tanto solos como mezclados. En el estudio se logró definir que con un aumento de la humedad en el suelo la extracción de los compuestos era más eficiente, obtuvieron hasta un 70% de extracción en un lapso de 24 horas de contacto de las perlas con el suelo contaminado.

Por otra parte Lee *et al.* (2010) utilizaron bacterias *C. glutamicum* para realizar una bioremediación a suelos contaminados por fenol, al suelo se le agregó 1% de levadura como sustrato; los resultados que obtuvieron fue una eficiencia de degradación de fenol en el suelo superior al 94 % a los tres días después del tratamiento. En cambio Ou *et al.*, (2016) estudiaron la sorción de bisfenol A y fenol en dos suelos de Taiwan, de donde concluyeron que entre mayor sea el contenido de materia orgánica en el suelo, mayor será la sorción de los compuestos fenólicos, lo cual también se ve influenciado en gran medida por la cantidad de materiales carbonosos, ya que estos a su vez determinan la adsorción de compuestos orgánicos en los suelos.

Finalmente Djokic *et al.* (2013) realizaron el estudio de una biodegradación de fenol en cuatro suelos distintos de Serbia por microorganismos propios de este y además agregando el *Bacillus* sp. PS11. La cantidad de fenol incorporada fue posible eliminarla de todos los tipos de suelo, para ello fue necesario entre 6 y 21 días. Observaron que el suelo con mayor contenido de arcilla era más eficiente para la remoción del fenol, así que se modificaron los porcentajes de ella en el suelo para conocer su comportamiento, encontrando que no se lograba mejorar la remoción con la variación del contenido de arcilla; por lo que hicieron lo mismo con el porcentaje de arena en donde, contrario al comportamiento anterior, se logró eficientar la eliminación, ya que además de obtener un porcentaje más alto de remoción se requirió de menos tiempo para lograrlo.

Así pues en este trabajo se plantea el uso de la queratina no solo para la estabilización de los suelos, sino además para la remoción de contaminantes del suelo en este caso específico fenol. De tal manera que a continuación son dadas algunas generalidades tanto de polímeros como de esta biomacromolécula.

## 1.3 POLÍMEROS

Los polímeros desde el principio de los tiempos han estado presentes en la naturaleza; en plantas y animales. Con el nombre de *polímero* se define toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición de uno o más tipos de unidades monoméricas. Se trata de cadenas muy largas en las que muchos átomos están alineados uno junto a otro. Por lo tanto los monómeros son sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otras sustancias para formar un polímero. En el sentido etimológico la palabra polímero proviene del griego *poly* (muchos) y *meros* (parte o segmento); se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas (Pimentel, 2009).

Los polímeros pueden ser de dos tipos principalmente:

- **Polímeros naturales:** provenientes directamente del reino vegetal o animal.
- **Polímeros sintéticos:** se obtienen mediante procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular.

### 1.3.1 BIOPOLÍMEROS

Los *biopolímeros*, son los polímeros naturales derivados de animales o plantas y son aceptados por organismos, entre algunos de estos se encuentran diferentes polisacáridos y proteínas, tales como: derivados de celulosa, almidón, quitina, quitosano, dextrán, agarosa, colágeno, queratina, entre algunos otros (Kumar y Gupta, 2003).

Los biopolímeros tienen propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir de petróleo, con la diferencia

que una vez desechados, se biodegradan. De aquí se derivan las grandes ventajas de sustituir el uso de petróleo y de reemplazar los polímeros actuales por polímeros biodegradables, lo que disminuiría notablemente la contaminación del medio ambiente.

Los biopolímeros naturales provienen de cuatro fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosan), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y origen microbiano (ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA)) (Tharanathan, 2003).

### 1.3.2 PROTEÍNAS

Las *proteínas* son biopolímeros, es decir, están constituidas también por gran número de unidades estructurales simples repetitivas. En la naturaleza existe un tipo de proteínas que poseen conformaciones simples, ya que sus cadenas polipeptídicas se encuentran ordenadas o enrolladas a lo largo de una sola dimensión, frecuentemente en haces paralelos, estas son las proteínas fibrosas (estructurales). En este grupo se encuentran la queratina y el colágeno (Flores-Hernández, 2015).

En su estado nativo, las proteínas pueden presentar dos tipos de arreglos estructurales: la fibrilar y el globular. Las proteínas fibrilares se caracterizan por ser insolubles en agua y son los constituyentes estructurales de los tejidos animales; están unidas a través de enlaces de hidrógeno, formando fibras. Por su parte, las proteínas globulares son solubles en agua y forman arreglos esféricos complejos; entre ellas se encuentran el gluten de trigo, la proteína de soya, la proteína del suero de leche y la caseína (Flieger *et al.*, 2003).

Las proteínas se clasifican en función de sus niveles estructurales en (Flores-Hernández, 2015):

- a. **Estructura primaria.** Esqueleto de uniones covalentes de la cadena polipeptídica, mediante enlaces amida.

- b. **Estructura secundaria.** Ordenación regular y periódica en el espacio de las cadenas polipeptídicas a lo largo de una dirección. La estructura secundaria es más evidente en las proteínas del tipo fibroso y globular.
- c. **Estructura terciaria.** Forma en que la cadena polipeptídica se curva o se dobla para formar una estructura plegada y compacta.
- d. **Estructura cuaternaria.** Disposición de más de una cadena polipeptídica en el espacio, las cuales ya no pueden unirse mediante enlaces covalentes.

## 1.4 QUERATINA

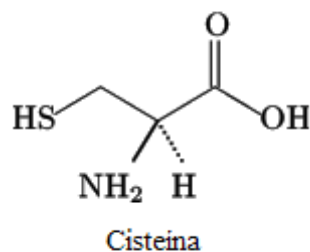
La *queratina*, es una proteína fibrosa con funciones mecánicas esenciales para los vertebrados. Dentro de algunas de sus propiedades se encuentra su resistencia, insolubilidad, no es reactiva químicamente y es adecuada para estar expuesta a condiciones ambientales severas; son flexibles y después de repetidas deformaciones se recuperan con pequeñas pérdidas de sus propiedades (Martínez-Sánchez, 2007).

Está compuesta por 18 aminoácidos (ácido glutámico, arginina, cisteína, cistina, serina, leucina, glicina, tretinoína, valina, entre otros), tiene propiedades ligeramente ácidas y tiene un alto contenido de azufre en el aminoácido de la cisteína, lo que distingue a la queratina de otras proteínas fibrosas. La hidrólisis de las proteínas de la queratina remueve los aminoácidos menos solubles, como la cisteína y la tirosina.

Los aminoácidos son sintetizados intracelularmente por las células de la epidermis, formando las escamas de los reptiles, la capa córnea de la epidermis, las garras, uñas, pelos y púas de los mamíferos, las plumas de las aves, etc. La queratina es la responsable de la dureza y resistencia de los cuernos y uñas.

Las cadenas de queratina se encuentran unidas unas a otras por enlaces de azufre de las cisteínas (Figura 11), éste aminoácido con los grupos

amino y carboxilo, forma parte de dos cadenas de polipéptidos adyacentes, creando un enlace covalente con enlaces bisulfuro. Estos numerosos enlaces bisulfuro le proporcionan una gran estabilidad física y química, mayor rigidez a las microfibrillas y le permiten resistir la acción de las enzimas proteolíticas (que hidrolizan las proteínas).



**Figura 11.** Estructura de la Cisteína (Martínez-Sánchez, 2007).

La estructura de la queratina se puede presentar principalmente de dos maneras; en forma natural la queratina se encuentra enrollada de forma helicoidal y es llamada alfa-queratina (queratina dura); mediante la aplicación de agentes reductores y de calor húmedo se puede cambiar el patrón de enlaces disulfuro rompiendo los enlaces que unen las hélices y se convierte en beta-queratina (queratina blanda) (Martínez-Sánchez, 2007).

Las alfa-queratinas son parte de las proteínas filamentosas, que realizan una función estructural muy importante en el núcleo, citoplasma y superficie de muchos tipos de células. La estructura típica de las queratinas está formada por microfibrillas elásticas y flexibles.

Los aminoácidos contenidos en las plumas de ave forman largas cadenas de polipéptidos, producto de reacciones de condensación con pesos moleculares variantes entre los 59,000 a 65,000 g/mol, en donde estas variaciones van en función de la especie, alimentación y su entorno, así como el tipo de pluma (Tabla 5).

Algunas de las fuentes de queratina natural llegan a ser consideradas como residuos sólidos, que se tienen en la industria; en general estos constituyen uno de los principales desechos que llega a contaminar al medio

ambiente, ya que se considera un subproducto inútil al no darle algún uso a ellos, entre estos desechos se encuentran las plumas de las aves de corral que representan del 5 al 7% del peso corporal del pollo (Schmidt, 1998). En concreto, alrededor de 8,5 mil millones de toneladas de plumas de pollo se producen anualmente en todo el mundo como una pérdida de la unidad de producción de carne de pollo (Paul *et al.*, 2013), la contribución de México en el año 2015 fue de unas 186 mil toneladas, sin embargo para el año 2018 se espera un crecimiento de un 3% respecto a la producción de carne de pollo obtenida en 2017, se estima llegar a 3,484,786 toneladas de pollo (UNA, 2016; 2018).

**Tabla 5.** Contenido de aminoácidos en pluma de pollo.

Grupo funcional	Aminoácidos	Contenido (% molar)
Con carga negativa	Ácido aspártico	5
	Ácido glutámico	7
Con carga positiva	Arginina	5
Conformación especial	Prolina	12
	Glicina	11
Hidrofóbico	Fenilalanina	4
	Alanina	4
	Cistina	7
	Valina	9
	Isoleucina	5
	Leucina	6
	Tirosina	1
Hidrofílico	Treonina	4
	Serina	16

(Fuente: Adaptado de Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Las plumas tienen un contenido proteico alto pero con muy baja digestibilidad. En algunas plantas procesan sus desechos y obtienen un producto bastante informe en cuanto a color y consistencia, en otros casos no se procesa y se elimina en los basureros constituyendo un problema ambiental. Actualmente existen sistemas de procesamiento de harinas de plumas, de víscera y mixtas, usando dentro del proceso productos enzimáticos a base de lipasas y proteasas. Para mejorar la digestibilidad de la queratina se le da un tratamiento de una hidrólisis ya que de no hacerse este proceso la asimilación

del polímero será muy baja. Pruebas de laboratorio indican que utilizando sólo la presión en la hidrólisis, se obtienen harinas de 85 a 90% de digestibilidad (Del Águila, 2007).

Por lo que la reutilización de un recurso renovable (queratina), nos da la posibilidad de usar este nuevo material tanto para la estabilización, así como la descontaminación de los suelos, lo cual nos permite reducir además los desechos sólidos subproducto de la industria.

## 1.5 JUSTIFICACIÓN

Con el fin de obtener materiales con las propiedades requeridas para la estabilización de suelos, se han desarrollado una variedad de estos. Existe gran variedad de materiales de tipo inorgánico, por ejemplo: cemento, cal, ceniza puzolánicas (*Fly Ash*), entre otros; mismos que se han utilizado ampliamente para incrementar las propiedades mecánicas de los suelos. Así mismo recientemente se han desarrollado estudios sobre el refuerzo de suelos con ayuda de queratina obtenida de lana y alginato, para desarrollar suelos con mayor resistencia mecánica (Petric-Gray *et al.*, 2009).

Actualmente existe evidencia experimental acerca de las propiedades de las plumas de pollo en cuanto a su estructura química, absorción de algunos contaminantes y alta resistencia al intemperismo (Martínez-Hernández *et al.*, 2005; Santiago-Valtierra, 2005; Saucedo-Rivalcoba *et al.*, 2010; Velasco-Santos *et al.*, 2010; Rodríguez-González *et al.*, 2013). Estas cualidades pueden ser aprovechadas para otras aplicaciones que aún no han sido estudiadas o de las cuales aún no se tienen mucha información. Se pueda aprovechar la pluma rica en queratina para estabilizar los suelos y evitar posibles accidentes debido a las fallas que se presentan en el suelo por su baja estabilidad bajo ciertos contenidos de agua. Así mismo se ha visto que la queratina resulta útil para la remoción de compuestos orgánicos, metales pesados e hidrocarburos en el agua (Ulfig *et al.*, 2006; Santiago-Valtierra 2005; Saucedo-Rivalcoba *et al.*,

2010; McCrory, 2000); faltan estudios que muestren si es posible usarlas para la remoción de fenol en suelos que se encuentran contaminados por estos, ya que es una de las principales fuentes de contaminación provenientes de los desechos de la industria en el país. Así mismo se ha ignorado cual es el mecanismo predominante en la remoción de fenol dependiendo del tipo de queratina adicionada, ya que las características estructurales de este material están relacionadas con los procesos de adsorción y absorción de líquidos (Ran, *et al.*, 2009; Barba, *et al.*, 2010; Banat y Al-Asheh, 2000) y por ende es planteado utilizar el raquis y las barbas y barbulas por separado, ya que al tener una estructura diferente los mecanismos deberán ser variables.

De ser posible, el uso de las plumas de pollo para la descontaminación del suelo se podría aprovechar para evitar que el agua de los acuíferos se contamine debido a la infiltración que se tiene de estas. De este modo el proyecto contempla dos propuestas que pretenden contribuir al cuidado del medio ambiente mediante la minimización de residuos sólidos y la estabilización de suelos, además de un estudio preliminar de remoción de fenol del suelo. Todo esto a través de principios ingenieriles y técnico científicos que nos permitan no solo el uso de este subproducto sino el entendimiento de los fenómenos de reforzamiento en el suelo y de adsorción de fenol seleccionado en el caso de los suelos contaminados.

## **1.6 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **1.6.1 HIPÓTESIS**

La disminución de residuos sólidos, la estabilización de suelos con potencial expansivo y la eliminación de fenol en suelos contaminados son posibles mediante la incorporación de plumas de pollo ricas en queratina al suelo.

## **1.6.2 OBJETIVO GENERAL**

Contribuir a la generación de alternativas para minimizar residuos sólidos al aprovechar plumas de pollo ricas en queratina en procedimientos de estabilización de suelos y en un estudio preliminar de remoción de fenol del suelo contaminado, evaluando su desempeño.

## **1.6.3 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Generar la metodología para la incorporación de las diferentes estructuras (barbas, raquis y material entero) de la pluma de ave al suelo.
- Determinar las propiedades mecánicas de los suelos estabilizados con plumas de pollo ricas en queratina, para conocer si existe una mejora de propiedades de algunos tipos de suelos.
- Eliminar fenol de suelos contaminados mediante el uso de pluma de pollo, un subproducto avícola.
- Entender los fenómenos físicos que toman lugar en la estabilización del suelo al incorporar la queratina dependiendo de su composición y de la naturaleza de su estructura.
- Estudiar la posibilidad de remoción de fenol a través del uso de pluma de pollo rica en queratina, evaluando la influencia de la estructura en el comportamiento de remoción.



## *CAPÍTULO II*

# *METODOLOGÍA*

"Aunque el final del mundo sea mañana, hoy plantaré manzanos en mi huerto".

Martín Lutero



## 2.1 OBTENCIÓN DE LOS SEGMENTOS DE PLUMAS

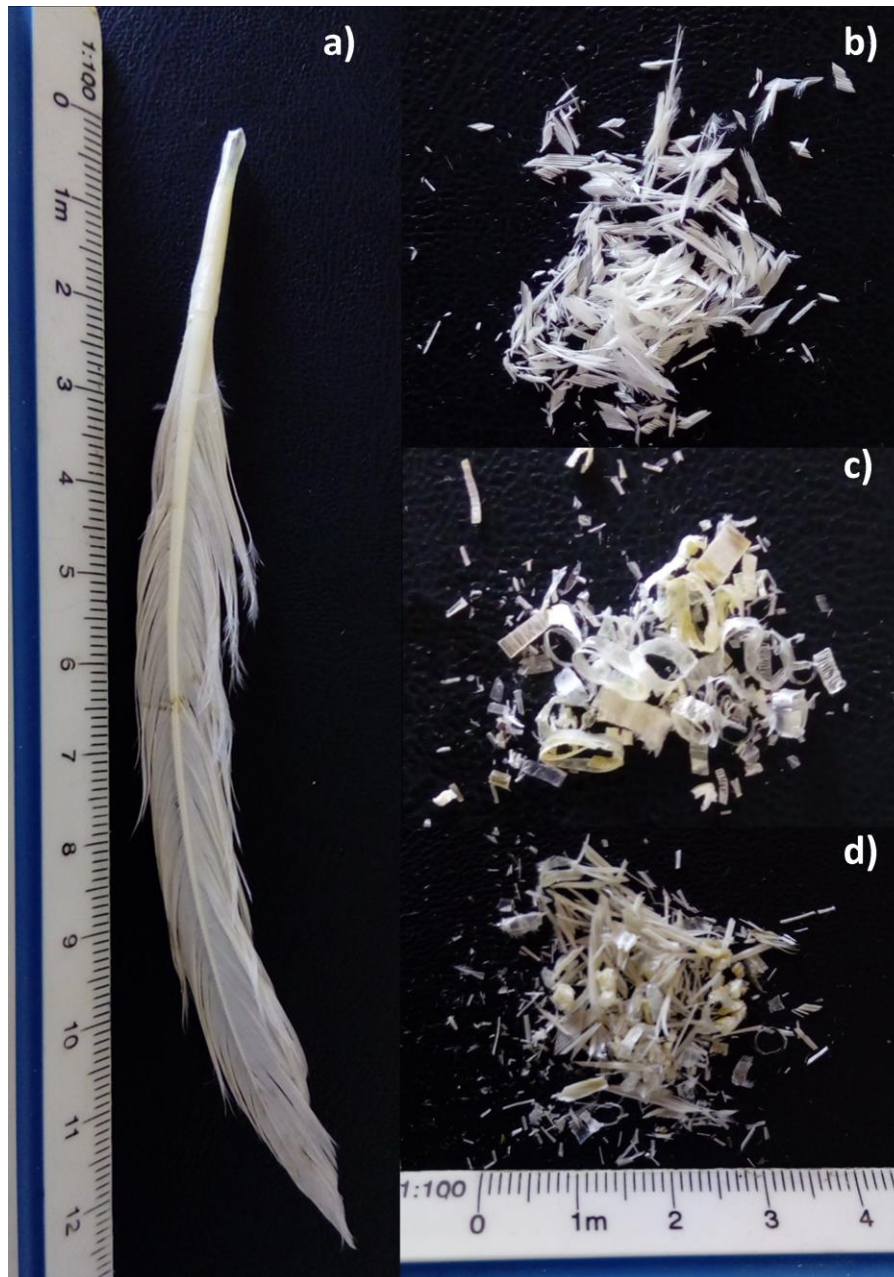
La obtención de los segmentos de las plumas se realizó mediante el procedimiento descrito por Martínez-Hernández *et al.* (2003), el cual se sigue a partir del segundo paso descrito a continuación:

1. **Recolección de la pluma.** La pluma utilizada fue proporcionada por dos personas dedicadas a la venta de carne de pollo de la localidad de Tierra Blanca, Gto.
2. **Lavado.** Una vez obtenidas las plumas se realiza un lavado con una solución de agua y etanol, preparada con una parte de alcohol por diez partes de agua en volumen, el proceso se efectuó en un recipiente de 20 L de plástico, este proceso se realiza con el fin de limpiar, desinfectar y deodorizar el material.
3. **Secado.** Una vez efectuado el lavado se secan las plumas colocándolas bajo una malla y haciendo circular una corriente de aire, producto de este paso se obtienen las plumas blancas, inodoras y limpias.
4. **Triturado por corte.** Se le dará un proceso de triturado a la pluma limpia, utilizando herramientas manuales; tijeras y pinzas. Se obtienen tamaños entre los 0.5 a 7.0 mm de longitud en el caso de las barbas y para el raquis los tamaños se encuentran entre los 0.5 a 5.0 mm de longitud como se puede observar en la figura 12, en el caso de las plumas totales los tamaños se encuentran entre 0.5 a 7.0 mm (Figura 12).
5. **Separado.** Se realizó en forma manual, teniendo cuidado desde que se hace el proceso de trituración de separar poco a poco el material. Los lotes de queratina obtenidos serán tres con la siguiente nomenclatura (Tabla 6):

**Tabla 6.** Nomenclatura de los lotes de queratina.

	Plumas totales	Barbas	Raquis triturado
Lote	T	B	Q

Los lotes se hicieron con base en cada una de las partes de la pluma, las cuales se pueden observar en la figura 12. Es importante señalar que las plumas usadas fueron principalmente las primarias, secundarias, caudales y supracaudales, ya que son las plumas más grandes y de las cuales es más sencilla la separación de las partes de la pluma; para ello, durante el lavado y secado se realizó una selección y recolección de las mismas.



**Figura 12.** Segmentos de pluma de pollo: (a) Pluma entera, (b) Barbas, (c) Raquis, y (d) Plumitas totales (elaboración propia).

## 2.2 PROCESO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE SUELO

### 2.2.1 LOCALIZACIÓN DE SITIO

Al iniciar el desarrollo experimental de esta tesis fue indispensable identificar la zona o sitio de extracción de las muestras, para ello se definió aquel lugar que tuviera suelos expansivos el cual nos permitió estudiar su posible estabilización. Sirviéndose del suelo extraído, se llevó a cabo un proceso de contaminación controlado en el laboratorio, con el fin de realizar una medición más completa de los parámetros que intervienen dentro del proceso de remoción.

### 2.2.2 SUELO EXPANSIVO

La zona de estudio está ubicada dentro del Fraccionamiento Santa Fe, en Santiago de Querétaro, Qro., México, localizada a  $20^{\circ}35'12.21''N$  –  $100^{\circ}26'50.65''W$ , alrededor de 5 Km de distancia del centro de la ciudad (Figura 13); donde se han encontrado arcillas expansivas lo cual ha provocado problemas de fisuras a las estructuras edificadas sobre este tipo de suelo.



**Figura 13.** Ubicación del Fraccionamiento de Santa Fe (elaboración propia a partir de elementos de google maps).

Una vez identificado el sitio y teniendo el permiso del propietario de un predio de la zona, se procedió a la obtención de la muestra alterada e inalteradas, con el procedimiento que se describe enseguida.

En el sitio se realizaron dos sondeos para la obtención de muestras alteradas; el primero se realizó en el mes de Septiembre, 8 de 2011 y el segundo en el mes de Abril, 23 de 2012, solo en la primera extracción se obtuvo muestra inalterada.

### **2.2.3 MUESTRAS INALTERADAS**

Una muestra inalterada es aquella en la que se conserva la estructura, no sufre de alteraciones químicas, ni de humedad, es decir, conserva las propiedades que tenía *in-situ*. Estas muestras se utilizan en el laboratorio para identificar el tipo de suelo a que corresponden, realizar pruebas índice y mecánicas (CFE, 1979).

Las muestras inalteradas se obtendrán de suelos finos que pueden labrarse sin que se disgreguen. La obtención puede efectuarse en el piso o en las paredes de una excavación en un pozo a cielo abierto, en la superficie del terreno natural o en la de una terracería. La excavación para obtener una muestra deberá ser de dimensiones tales que permitan las operaciones de labrado y extracción de la misma (SAHOP, 1974).

Las muestras inalteradas deben conservar las condiciones de un suelo en su estado natural, por lo que su obtención, empaque y transporte requieren cuidados especiales a fin de no alterarlas. Las muestras deben ser identificadas claramente. Las superficies que estén expuestas deben ser protegidas con material impermeabilizante y ser transportadas en cajas con empaques que amortigüen las vibraciones que pudiera sufrir (CFE, 1979).

En la realización de la tesis se obtuvieron las muestras inalteradas de acuerdo al siguiente procedimiento (Montes-Zarazúa, 2010), que se puede observar resumido en la figura 14:

- 1 Se realizó un pozo a cielo abierto con una profundidad adecuada en la cual no se tengan raíces ni fracturas de este (1.20 m de profundidad). El pozo se realizó con ayuda de una retroexcavadora, para la extracción de la muestra; la cual se hizo a los 0.60 m, se hace solo con herramienta menor; pico y pala para cuidar el estado de la muestra todo el tiempo.
- 2 La muestra cuyo tamaño fue de aproximadamente 30 cm de lado, se cubrió con plástico adherente para evitar la pérdida de la humedad y alterar sus condiciones. Este material fue empleado debido a que la muestra se usaría en poco tiempo para realizar las pruebas, ya que para tiempos más prolongados de la misma, el procedimiento de protección es diferente.
- 3 Antes de terminar de cubrir la muestra, se coloca una etiqueta con los datos necesarios para su identificación: lugar de la extracción, la orientación de la muestra, fecha y profundidad de extracción.
- 4 Una vez realizado lo anterior se procedió a colocarla dentro de una caja que permitiera sujetarla en forma sencilla para transportarla y de esta forma evitar la fractura de la misma.
- 5 Se resguarda dentro de una cámara de temperatura y humedad constante para evitar la pérdida de humedad, por posibles fugas con la cubierta de plástico.



**Figura 14.** Procedimiento de obtención de muestras inalteradas (elaboración propia).

---

### 2.2.4 MUESTRAS ALTERADAS

Una muestra alterada es aquella que está constituida por material disgregado o fragmentado en las que no se toman precauciones especiales para conservar las características de estructura y humedad *in-situ*; no obstante, en algunas ocasiones conviene conocer el contenido de agua original del suelo, para lo cual las muestras se envasan en recipientes impermeables y se transportan de forma que estén protegidas de los agentes atmosféricos. Se utilizan en el laboratorio para identificar el tipo de suelo a que corresponden, realizar pruebas índice y preparar especímenes compactados para someterlos a pruebas mecánicas (SAHOP, 1974).

El proceso para la obtención de las muestras alteradas fue el siguiente:

Del material producto de la excavación se colocó aproximadamente 1 kg. de suelo dentro de bolsas plásticas, las cuales estuvieron debidamente identificadas y estas fueron obtenidas del mismo sondeo pero a diferentes profundidades (solo a la profundidad de extracción de la muestra inalterada, se obtuvieron porciones más grandes para trabajarlo posteriormente).

Los datos que se colocaron para su identificación fueron: día de extracción, profundidad a la que pertenecen y lugar de extracción.

Las profundidades a las que se obtuvieron las muestras fueron a cada 30 cm, esto se realizó para obtener un perfil de humedad del estrato de suelo en la zona.

### 2.2.5 SUELO SECO A CONTAMINAR

Una vez teniendo el suelo expansivo, se realizó un procedimiento controlado de secado en el material que sería sometido a las pruebas con el fenol en el laboratorio, cuyo fin fue obtener las muestras que se usarían para la cuantificación de éste. El procedimiento se estableció con el fin de controlar el proceso y poder realizar mejor la medición de los parámetros involucrados. Para comenzar el proceso de secado, se colocaron 500 g de suelo en una charola y se dejaron secar al sol alrededor de 5 horas, moviendo constantemente con ayuda de una espátula, para obtener un secado lo más homogéneo posible. Una vez transcurrido el tiempo de secado al sol, procedió

a moler el suelo con ayuda de un mortero con mango hasta obtener partículas finas. Una vez molido se cribó el suelo por la malla #40 (0.425 mm), depositándolo en una charola previamente pesada, a continuación se pesa y registra éste dato, posteriormente se introduce dentro de un horno eléctrico para su secado por 24 horas, con una temperatura entre  $105 \pm 5$  °C. Pasado el tiempo de secado se extrae el material del horno e inmediatamente se coloca dentro de un desecador hasta que se enfríe, a partir de este punto es importante que todos los pasos sean realizados dentro de una cámara de temperatura y humedad constante. Una vez frío el suelo se procede a pesarlo en la balanza analítica y se registra el mismo, éste dato servirá de comparación. Se repiten los pasos de secado, para verificar que el peso del suelo obtenido en la primera secuencia sea igual al obtenido en la segunda, si es así el suelo se encuentra en peso constante; en caso contrario se deben repetir los pasos anteriores hasta que se logre el mismo peso. Para evitar que el suelo pierda su peso constante se deposita dentro del desecador, hasta ser usado. Éste fue el primer paso (secado del material) que se realizó. Posteriormente en el apartado 2.6, se explica detalladamente como se llevó a cabo tanto inclusión del fenol como la de la pluma de pollo rica en queratina al suelo.

### **2.3 MODIFICACIÓN DE LOS SUELOS CON PLUMAS DE POLLO RICAS EN QUERATINA**

El fin de la modificación del suelo es para conocer las propiedades mecánicas que presenta éste ante la presencia de un aditivo que puede mejorarlas. Para realizar la modificación se usaron diferentes porcentajes de segmentos de pluma rica en queratina, tomando como base investigaciones previas (Petric-Gray *et al.*, 2009; Cervantes-González *et al.*, 2008) y la experiencia del grupo de investigación donde fue realizado el proyecto, ya que se conoce que concentraciones muy altas de pluma no son posibles de manejar dada su baja densidad. De este modo se prepararon muestras de 0.25, 0.5, 1 y 3 por ciento en peso de pluma en relación al peso seco del

suelo<sup>1</sup>. Se usó un diseño jerárquico de dos etapas para el diseño de experimentos en los cuales las plumas se combinaron en tres lotes con tres replicas en cada uno de los porcentajes de segmentos de pluma, para indagar la importancia que tiene la diferente estructura del raquis, las barbas y la pluma entera en la estabilización del suelo. Para ello se mezcló cada tipo de segmentos de pluma con el suelo expansivo, identificando las muestras con la siguiente nomenclatura (Tabla 7):

**Tabla 7.** Tabla de símbolos para suelos modificados con queratina.

Suelo-Plumas Totales	Suelo-Barbas	Suelo-Raquis triturado
SA-1	SB-1	SC-1
SA-2	SB-2	SC-2
SA-3	SB-3	SC-3

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO *IN-SITU*

Una vez obtenido el material de suelo alterado e inalterado se realizó una caracterización previa a la modificación con los segmentos de pluma. Esta caracterización del suelo natural se realizó debido a que es necesario contar con datos experimentales que son contantes o de comparación. Estos parámetros fueron: granulometría, resistencia al esfuerzo cortante, curva de retención del suelo, humedad y potencial de expansión.

### 2.4.1 GRANULOMETRÍA

Este es un ensayo que permite cuantificar la distribución de tamaños de las partículas del suelo. Para ello se usó la norma ASTM D421-58 (2007), en donde por medio de mallas o tamices de diferentes aberturas se realiza la separación del material y posteriormente se pesa en una balanza de precisión analítica. Con los datos obtenidos se elabora una curva de distribución de tamaños en escala semilogarítmica. El suelo, tiene tamaños de grano que van

<sup>1</sup> En base a modificaciones que se han hecho con otros materiales (HORCALSA, 2004) a los suelos se propone un proceso para la modificación con segmentos de pluma.

desde 75 hasta 0.075 mm. Con esta metodología se construye sólo la parte más gruesa de la curva granulométrica, para obtener la curva completa se debe trabajar por separado con la fracción fina.

En la distribución cuantitativa de los tamaños del material fino se utiliza el procedimiento del hidrómetro (ASTM D422-63, 2007), basado en la ley de Stokes, que proporciona una relación entre la velocidad de sedimentación de las partículas del suelo en el fluido y el tamaño de esas partículas; con base en la misma ley se puede usar el procedimiento de la pipeta.

Con ambas pruebas se puede comenzar la clasificación del suelo de acuerdo a la norma ASTM D2487-11 (2011).

## 2.4.2 RESISTENCIA AL ESFUERZO CORTANTE

Este parámetro fue medido mediante pruebas triaxiales consolidadas drenadas (CD), también conocidas como pruebas lentas. La característica fundamental de una prueba lenta es que los esfuerzos aplicados al espécimen de suelo son efectivos. El **esfuerzo efectivo** es la componente vertical de las fuerzas en puntos de contacto de sólido con sólido sobre un área de sección transversal unitaria (Das, 2001).

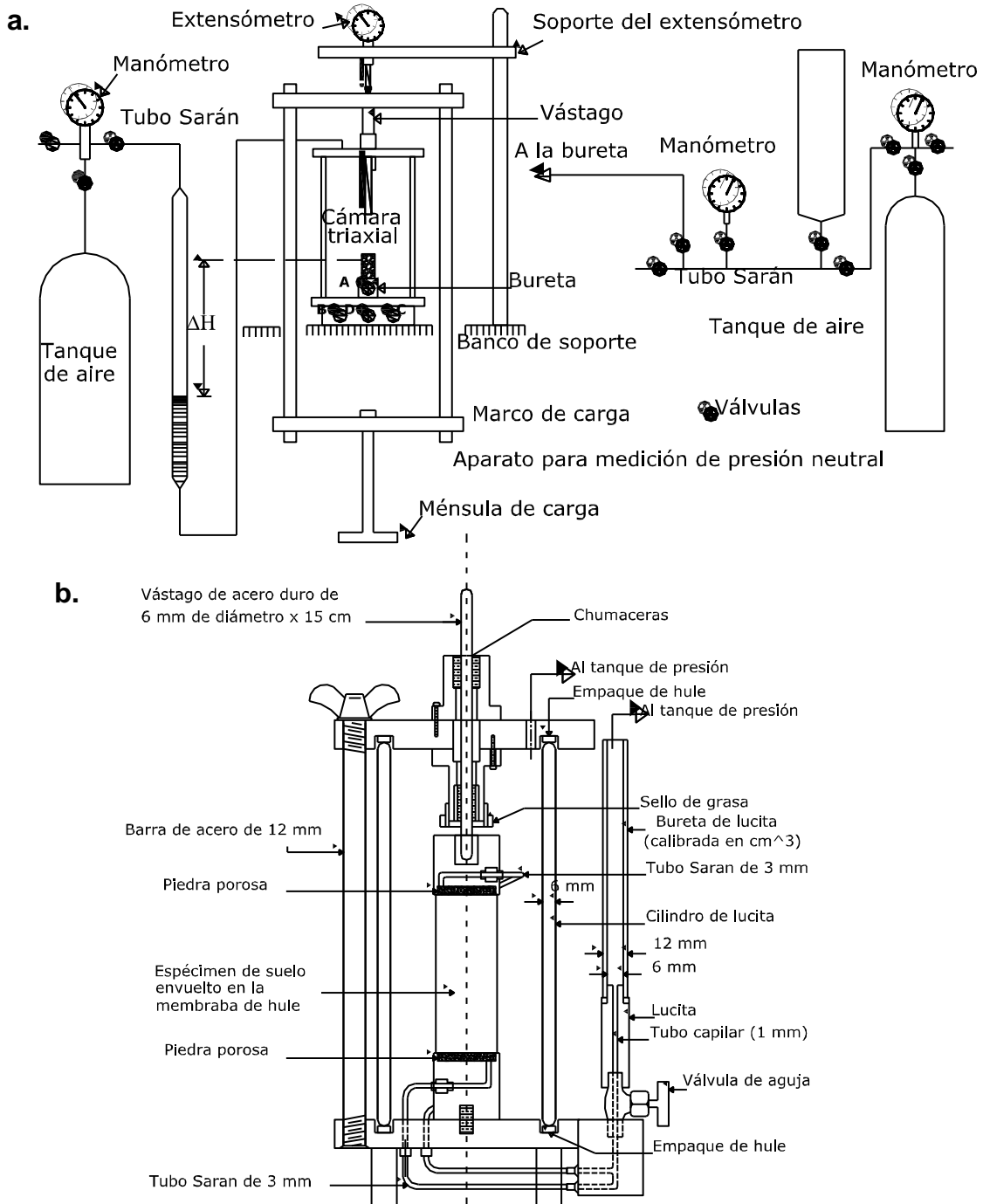
La descripción que a continuación se presenta del equipo de compresión triaxial utilizado está dada por Juárez y Rico (1999): el aparato consta, en primer lugar, de la llamada cámara de compresión triaxial (figura 15) la cual está constituida por un cilindro de lucita, de unos 10 cm de diámetro exterior y unos 6 mm de espesor en su pared. Las bases de la cámara son dos placas redondas de acero al cadmio (o su equivalente), selladas respecto al cilindro de lucita perfectamente, por medio de goma o hule. Dentro de la cámara se ubican dos cilindros cortos de lucita, que sirven de base y cabezal del espécimen, con piedras porosas en los contactos con dicho espécimen. Estas piezas están perforadas y se comunican, por medio de un tubo de unos 3 mm de diámetro exterior con una bureta, a fin de permitir drenaje de la muestra durante la consolidación. Una **bureta** es un instrumento de laboratorio que se usa principalmente en química analítica para medir volúmenes en exactitud, puede

ser o no graduada. El vástago transmisor de carga axial transmite ésta a la muestra a través del cabezal superior de lucita, que está provisto de una perforación para que penetre la punta de dicho vástago. El sistema de drenaje está constituido por cuatro válvulas, un pequeño depósito de agua y una bureta calibrada, preferentemente de lucita, por no ser este material muy quebradizo. Las líneas de drenaje de la base y del cabezal de lucita atraviesan materialmente la placa metálica que constituye la base de la cámara. Esto tiene por objetivo que el agua no entre en contacto con el metal y así evitar la posibilidad de actividad electroquímica, en pruebas de larga duración. Las cargas se aplican colocando pesas en una ménsula apropiada, que cuelga de un marco móvil. Esto implica realizar la prueba por el método de esfuerzo controlado. Un **anillo de carga** es una pieza anular de acero calibrada previamente, conociéndose las variaciones de su diámetro interior bajo la acción de carga axial; en el momento de la prueba, un extensómetro colocado diametralmente da las deformaciones que tengan lugar las que, en la tabla o gráfica de calibración, proporcionan las cargas actuantes correspondientes. Las cargas se aplican siempre desde el exterior y se transmiten al espécimen por medio de un vástago bien ajustado que no produzca fricción en su caída libre. La deformación se mide colocando un extensómetro sobre el marco de carga. La muestra debe de estar enfundada en membranas transparentes, resistentes e impermeables. La cámara triaxial es llenada con agua hasta el nivel superior de la misma, con el fin de distribuir uniformemente la presión en el interior de ésta.

Para llevar a cabo el ensayo, primero se sujeta al suelo a una presión hidrostática en donde se tiene una comunicación con la bureta, en el cual se deja el tiempo necesario para que haya una consolidación completa bajo la presión actuante. Cuando el equilibrio elástico interno se haya restablecido, todas las fuerzas exteriores estarán actuando sobre la fase sólida del suelo; es decir, producen esfuerzos efectivos. Para llevar a la falla la muestra se aplica carga axial con incrementos pequeños, cada uno de estos se deja el tiempo necesario para que la presión del agua sea neutra (Juárez y Rico, 1999).

La resistencia al esfuerzo cortante depende de diversos factores tales como historia de esfuerzos, condiciones de drenaje, velocidad de aplicación de carga, humedad, estructura entre otros.

Las pruebas de compresión triaxial, son ampliamente usadas para determinar las características de esfuerzo-deformación y de resistencia de los suelos (Juárez y Rico, 1999). Los pasos para determinarlo en forma general son descritos por Gómez (2010).



**Figura 15.** Sistema de evaluación de compresión triaxial: (a) Dispositivo completo de pruebas, y (b) Interior de la cámara de compresión triaxial (Juárez y Rico, 1999).

---

### **2.4.2.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS**

Los parámetros de resistencia se pueden obtener a partir de especímenes inalterados o especímenes alterados fabricados mediante compactación. En este proyecto se trabajó principalmente con probetas fabricadas con material compactado o remoldeadas y en menor medida con probetas obtenidas de muestras inalteradas.

### **2.4.2.2 ESPECÍMENES INALTERADOS**

Se obtuvieron muestras inalteradas mediante el labrado de cilindros conservando la relación 2.5 a 1 entre la altura y diámetro. El labrado de muestras se comenzó sobre la que se obtuvo en el pozo a cielo abierto. Con ayuda de un cuchillo de labrado se comenzó a desbastar un cubo de una dimensión mayor al deseado, posteriormente se le dio una forma cilíndrica y con ayuda de un torno, se dan los acabados finales. En el torno se sujeta la muestra en medio de cabezales (inferior y superior) los cuales giran para obtener el cilindro con las dimensiones deseadas aproximadamente de 8.00 cm de altura.

### **2.4.2.3 ESPECÍMENES REMOLDEADOS**

Con material suelto (alterado), se prepararon probetas en el laboratorio. El suelo se disgregó hasta pasar la malla # 40 y se dejó secar al aire libre, antes de determinar su humedad. Se calculó la cantidad de agua necesaria para alcanzar la humedad natural que tenía el suelo, se agregó el agua al material, luego se colocó en un recipiente hermético y se dejó reposar 3 días para lograr que la humedad se distribuyera en todo el material y finalmente determinar la humedad para la elaboración de probetas. Con ayuda de un molde se elaboraron probetas respetando la relación 2.5 a 1 entre la altura y el diámetro.

---

### 2.4.3 CURVA DE RETENCIÓN DE AGUA DEL SUELO

Se le llama curva de retención de agua o curva característica a la prueba de caracterización que muestra la relación entre la succión ( $S$ ) y el contenido de agua ( $\omega$ ). Para realizar esta prueba se tomó como base la norma ASTM D5298-03 (2003), la cual menciona el realizar la prueba con el método del papel filtro, en el que puede medirse la succión mátrica y la total. El valor de la succión es referido al contenido de agua de los papeles que han sido colocados en un recipiente sobre una muestra de suelo. Cuando en una muestra de suelo se realiza la prueba colocando en contacto el papel con el suelo, el agua puede transportarse en forma de líquido o gas hacia el papel, y la medición del contenido de agua en el papel es correlacionada con la succión mátrica. Cuando la succión de una muestra de suelo se mide sin tener en contacto el papel con el suelo, la medición del contenido de agua se correlaciona con la succión total. El tiempo estimado para la realización de esta prueba es de 7 a 10 días para cada una de las muestras individuales que se trabajaron (Montes-Zarazúa, 2010).

### 2.4.4 HUMEDAD

En las pruebas que se llevaron a cabo, uno de los parámetros más importantes a considerar es la humedad, ya que éste puede modificar ampliamente los resultados, por ello se consideró realizar la igualación de las condiciones del suelo natural en las pruebas del suelo modificado.

El cambio volumétrico de los suelos expansivos está influido por diferentes factores, uno de los principales es la humedad; ya que ante una misma fuente de saturación, los mismos suelos no se comportan de igual manera, ya que la expansión y/o contracción depende adicionalmente de su contenido de agua inicial. Si la humedad del suelo en su estado natural es menor que la humedad correspondiente al límite de contracción, un secado posterior no producirá una contracción apreciable; si está más húmedo, la contracción máxima posible será equivalente a la diferencia entre la humedad

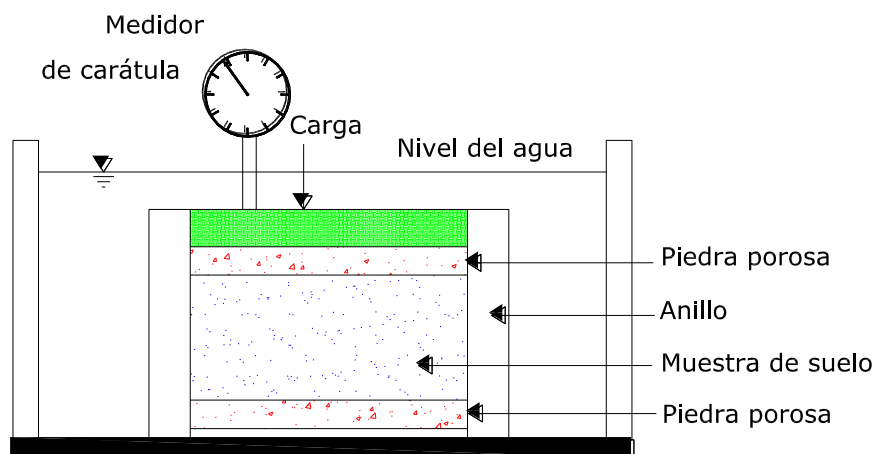
---

real y el límite de contracción. En cuanto a la expansión, los suelos se expanden en mayor medida cuando están más secos, ya que durante el proceso de saturación se libera una mayor succión en suelos secos, lo que trae como consecuencia una mayor recuperación elástica; los suelos húmedos, en cambio expanden menos (Zamora-Ramírez, 2002).

Los pasos en forma general para la obtención de la humedad son: se toma una porción de la muestra alterada la cual se pesa y coloca en el horno por 24 h a  $105 \pm 5$  °C; transcurrido este tiempo se extrae la muestra del horno y vuelve a pesar; por diferencia de pesos se calcula el porcentaje de humedad que contiene el suelo. El agua que se retira del suelo es el agua libre (adsorbida) (Juárez y Rico, 1999).

### 2.4.5 POTENCIAL DE EXPANSIÓN

El **potencial de expansión** puede ser definido como la energía intrínseca que posee un suelo expansivo, en el que manteniendo invariable su estado de esfuerzos; dicha energía se libera a medida que se inicia la saturación (Sánchez-Naveda, 1979). Para obtenerlo se hace necesario labrar una muestra la cual está contenida dentro de un anillo de consolidómetro, para posteriormente colocarla dentro de un marco rígido el cual permite la aplicación de cargas las cuales ayudan a determinar si el suelo presenta problemas de expansión y cuál sería su valor. Siguiendo como base la norma ASTM D 4546-96 (1996), se realizaron las pruebas con el método B en ella mencionado, el cual consiste en colocar una carga pequeña correspondiente a la *in-situ*, se le agrega agua a la muestra, permitiéndole que se expanda y alcance una posición de equilibrio después de cierto tiempo, posteriormente se le agregaron cargas en pasos convenientes (carga aproximadamente igual a la que se tenía *in-situ*, el doble de la anterior y así sucesivamente hasta que se obtenga la relación de vacíos inicial) y se consolida la muestra (se permite la compresión del suelo y se deja llegar al equilibrio para colocar la siguiente carga y de igual forma dejar que se comprima y equilibre). En la figura 16 se muestra el diagrama esquemático de la prueba de consolidación.



**Figura 16.** Diagrama esquemático de la configuración de la prueba de consolidación (Das, 2001).

## 2.5 CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA

Se realizaron pruebas para determinar las propiedades índice pues se utilizan para evaluar las relaciones volumétricas y gravimétricas de los suelos y para efectos de clasificación. Las propiedades índice, sirven entre muchas otras cosas para clasificar y caracterizar los suelos, conocer sus características ingenieriles generales, evaluar su aptitud como material de relleno y estimar su potencialidad de corrección mediante técnicas de mejora del terreno.

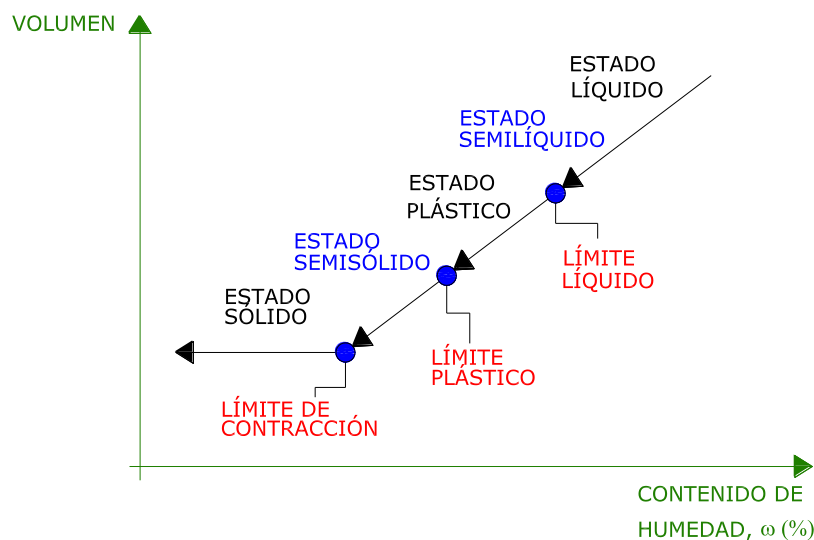
El suelo *in-situ* y modificado se clasifica usando la carta de plasticidad del SUCS (Sistema Unificado de Clasificación de Suelos). Antes de realizar las pruebas se debe considerar la igualación de la humedad del suelo modificado con la del suelo en estado *in-situ*, este proceso se realiza para que la humedad no sea una variable que pueda afectar las condiciones de clasificación del suelo, ya que como se mencionó anteriormente ante una misma fuente de saturación, los mismos suelos no se comportan de igual manera, ya que dependerán de su contenido de agua inicial.

## 2.5.1 LÍMITES DE ATTERBERG

Atterberg hizo ver que, en primer lugar, la plasticidad no es una propiedad permanente de las arcillas, sino circunstancial y dependiente de su contenido de agua (Figura 17). Según su contenido de agua en orden decreciente, un suelo susceptible de ser plástico puede estar en cualquiera de los siguientes estados de consistencia, definidos por Atterberg (Juárez y Rico, 1999):

1. **Estado líquido**, con las propiedades y apariencia de una suspensión.
2. **Estado semilíquido**, con las propiedades de un fluido viscoso.
3. **Estado plástico**, en que el suelo se comporta plásticamente.
4. **Estado semisólido**, en el que el suelo tiene la apariencia de un sólido, pero aún disminuye de volumen al estar sujeto a secado.
5. **Estado sólido**, en que el volumen del suelo no varía con el secado.

Los anteriores estados son fases generales por las que pasa el suelo al irse secando y no existen criterios estrictos para distinguir sus fronteras. El establecimiento de éstas ha de hacerse en forma puramente convencional, Atterberg estableció las primeras convenciones para ello, bajo el nombre general de *límites de consistencia*.



**Figura 17.** Representación de los estados de consistencia del suelo (Osorio, 2010).

Con base a la norma ASTM D4318-10e1 (2010) se realizan las pruebas. A continuación se describen a grandes rasgos los pasos que se llevaron a cabo para la realización de las pruebas.

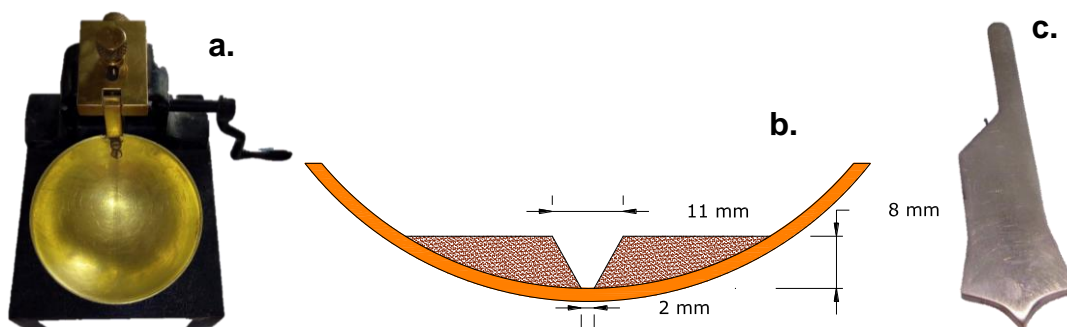
Para las pruebas se requiere material que pasa la malla # 40, por lo que antes de comenzar la prueba se colocó el material en una charola para dejar secar al sol, realizando movimientos constantes para que se perdiera lo más pronto posible la humedad, esto se lleva a cabo para que sea más fácil el cribado del suelo. Cuando el material llega a formar grumos, se deben romper con ayuda de un mortero con mano.

El límite líquido es el límite entre los estados semilíquido y plástico. Su determinación se hizo con la técnica de la copa de Casagrande (Figura 18a) que es un recipiente de bronce o latón con un tacón solidario del mismo material; el tacón y la copa giran en torno a un eje fijo unido a la base. Una excéntrica (disco o rueda de metal que se usa en mecánica para transformar movimientos rotativos en movimientos rectilíneos) hace que la copa caiga periódicamente, golpeándose contra la base del dispositivo, que es de hule duro o micarta 221<sup>2</sup>. La altura de caída de la copa es, por especificación, de 1 cm, medido verticalmente desde el punto de la copa que toca la base al caer, hasta la base misma, estando la copa en su punto más alto. La copa es esférica, con un radio interior de 54 mm, espesor de 2 mm y peso  $200\pm 20$  g incluyendo el tacón. Sobre la copa se coloca el suelo y se procede a hacerle una ranura trapezoidal con las dimensiones mostradas en la figura 18b. Para hacer la ranura debe usarse un ranurador laminar (figura 18c), la copa se sostiene con la mano izquierda, con el tacón hacia abajo y el ranurador se pasa a través de la muestra, manteniéndose normal a su superficie, a lo largo del meridiano que pasa por el centro del tacón, con un movimiento de arriba hacia abajo. La prueba se realiza en un cuarto húmedo, ya que en un ambiente seco se ve afectada la exactitud de la prueba debido a la evaporación durante el remoldeo y la manipulación de la copa, lo cual es suficiente para que se vea incrementado el número de golpes. De ahí que el límite líquido obtenido por

---

<sup>2</sup> En Estados Unidos de América se usa, desde 1945, un plástico llamado Micarta núm. 221, fabricado por Westinghouse.

medio de la copa de Casagrande corresponde al de Atterberg, si se define como el contenido de agua del suelo para que la ranura se cierre a lo largo de 1.27 cm (1/2"), con 25 golpes en la copa. Una vez que el suelo se haya cerrado se determina el contenido de humedad de la muestra. De hecho, el límite líquido se determina conociendo 3 o 4 contenidos de agua diferentes en su vecindad, con los correspondientes números de golpes y trazando la curva contenido de agua-número de golpes, para obtener valores entre los 6 y los 35 golpes. La ordenada de esa curva correspondiente a la abscisa de 25 golpes es el contenido de agua correspondiente al límite líquido (Juárez y Rico, 1999).



**Figura 18.** (a) Copa de Casagrande para determinación del límite líquido, (b) Dimensiones de la ranura trapezoidal, y (c) Ranurador laminar o plano (elaboración propia).

El límite plástico es la frontera entre los estados plástico y semisólido. La determinación del límite plástico se hizo formando rollitos de 3 mm de espesor hechos de una pasta de suelo (la misma que fue usada para la determinación del límite líquido), estos se hacen una y otra vez hasta que éste al alcanzar los 3 mm se desmorone (Figura 19). En ese momento se dice que llegó a su límite plástico, y se determina el contenido de humedad de la muestra. (Juárez y Rico, 1999).



**Figura 19.** Especímenes de la prueba del límite plástico (elaboración propia).

### 2.5.2 DENSIDAD DE SÓLIDOS

Con base a la norma ASTM D854-02 (2002) se determinó la densidad de sólidos, es necesario para determinar el grado de saturación y la relación de vacíos del material en estudio. Para realizar esta determinación fue necesario usar el procedimiento descrito a continuación.

Se requirió calibrar los matraces a utilizar; esta calibración consistió en llenar dos matraces con agua y calentar a una temperatura de 60 °C aproximadamente, posteriormente se extrae el aire atrapado mediante una bomba de vacío. Se mide la temperatura del agua contenida de un matraz, con aproximación de 0.1 °C y con una pipeta se completa el volumen con agua de modo que la parte inferior del menisco coincide con la marca de enrase. Se pesa el matraz lleno, con aproximación de 0.01 gr y se registra la temperatura y el peso del matraz con agua ( $W_{fw}$ ) para cada decremento de 5 °C aproximadamente, para finalmente obtener una gráfica de temperaturas contra peso del matraz con agua.

Una vez que se calibraron los matraces, se llenó uno con agua y se agregaron 50 g de material, su peso correspondió al parámetro  $W_s$ , el segundo se llena solo con agua de igual forma se calienta a 60 °C. Alcanzada la temperatura se extrae el aire atrapado en el agua y entre las partículas del suelo. Con una pipeta se completa el volumen del matraz que contiene el agua y el suelo usando el agua del segundo matraz de modo que la parte inferior del

menisco coincide con la marca de enrase. Se pesa el matraz lleno, con aproximación de 0.01 g ( $W_{fsw}$ ) y se registra la temperatura.

Finalmente se obtiene la densidad de sólidos ( $S_s$ ) mediante la expresión:

$$S_s = \frac{W_s}{W_{fw} + W_s - W_{fsw}} \quad (1)$$

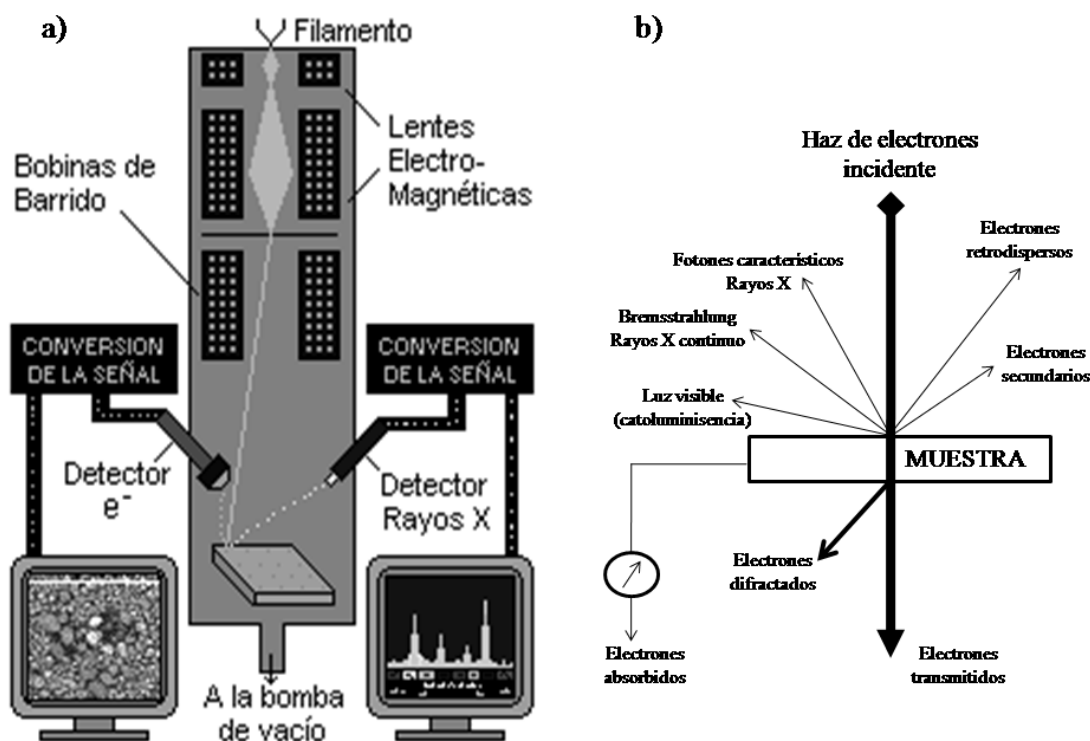
### 2.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría solo requieren que estas sean conductoras (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Las imágenes SEM son formadas en un tubo de rayos catódicos sincronizados con una sonda de electrones, mientras se realiza un barrido de la superficie del objeto o muestra. Las señales resultantes son electrones secundarios, electrones retrodispersos, rayos X característicos, electrones Auger y fotones de diferentes energías (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

En la figura 20a, se presenta un esquema de un microscopio electrónico de barrido clásico, en el cual un cañón de electrones y un condensador de lentes múltiple producen un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico; cuyos rayos son deflectados por un primer grupo de bobinas electromagnéticas, en diferentes ángulos del eje óptico. En la segunda serie de bobinas, el haz deflectado se despliega sobre el eje óptico. Las bobinas están soportadas al final de las lentes y los rayos pasan a través de la apertura de las lentes. Al final, el haz incide en la muestra en varios puntos. El tubo de rayos catódico y las bobinas, son alimentados por el mismo generador, por lo que cada punto escaneado es único; mientras es reproducido en un amplificador de imagen. De este amplificador, se detectan una o más señales como resultado de esta alimentación: electrones retrodispersos de alta energía, electrones

secundarios, rayos X y radiación de cátodo luminiscente en las regiones del UV-visible e infrarrojo, como se observa en la figura 20b. Todas estas señales, pueden ser monitoreadas de forma separada o simultáneamente por medio de un detector apropiado (Saucedo-Rivalcoba, 2011).



**Figura 20.** (a) Partes de un Microscopio Electrónico de Barrido, y (b) Tipos de señales generadas por interacción de un haz electrones en una muestra. (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Se tomaron muestras de los diferentes tipos de suelo modificado, así como natural. Para el caso de los suelos modificados sólo fue usado un porcentaje de modificación, el cual es 3% de peso, esto debido a que este porcentaje facilitó la incorporación de biofibras y suelo en los porta-muestras usados en el microscopio. El material a observar se depositó sobre el porta-muestra de cobre (*stub*), adherido con cinta doble cara de carbono, posteriormente se recubrió la muestra con un baño de oro en una evaporadora de metal, y se analizaron las características morfológicas del suelo natural y del suelo una vez que se realizó la incorporación de la queratina. Las muestras se

---

observaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo SM-6060LV con 5-20 kV y con alto vacío.

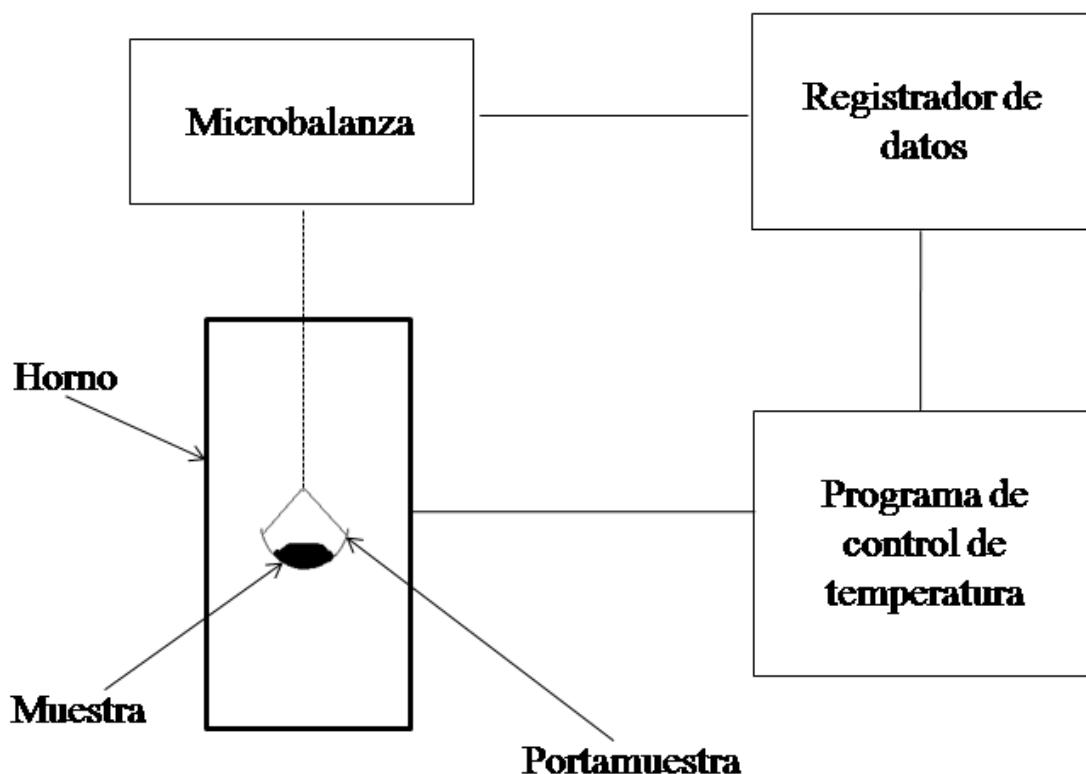
### **2.5.4 DETERMINACIÓN DE CANTIDAD DE MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO**

Esta determinación se realizó a través de un análisis termo-gravimétrico (TGA) ya que a partir del mismo se pueden determinar los cambios en la masa del material como función de la temperatura o el tiempo, lo cual permite el análisis de desorción, degradación y descomposición. En esta técnica se mide continuamente el cambio de la masa de una muestra bajo condiciones isotérmicas o durante el calentamiento o enfriamiento dinámico, por ejemplo a una velocidad de calentamiento constante (Navarro-Pardo, 2013).

Sus cambios de la masa de la muestra se dan en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico), la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. Los cambios que se presentan en la muestra, se deben primordialmente a propiedades relacionadas con su comportamiento en función de la temperatura; como lo son: masa, calor, entalpia, sustancias volátiles, propiedades acústicas, eléctricas, ópticas (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Las curvas de TGA son monitoreadas mediante el uso de una termobalanza. Los elementos principales de estos equipos son; microbalanza electrónica, horno, controlador de atmosfera y de temperatura (Figura 21). Lo anterior permite un estudio del perfil de comportamiento de la muestra, mientras la temperatura o el tiempo van cambiando. El material puede ser calentado o enfriado a una tasa de calentamiento determinada o puede mantenerse la temperatura constante en el modo isotérmico. Una termobalanza es un dispositivo preparado para la medida simultanea del peso de una muestra y la temperatura a la que se somete. Además de esto, la termobalanza ha de ser capaz de: a) Calentar la muestra a una velocidad determinada (normalmente entre 1 y 200 °C/min), b) Controlar la atmosfera a la que se

somete la muestra y c) Adquirir los datos de temperatura, tiempo y peso, mediante un registrador u ordenador. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico respectivamente (Saucedo-Rivalcoba, 2011).



**Figura 21.** Equipo para determinación de TGA (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

El análisis de termogravimetría (TGA) del suelo natural y modificado se llevó a cabo en un equipo STA 449 F3 Jupiter con sensibilidad de 1  $\mu\text{g}$  y 0.001  $^{\circ}\text{C}$ . Las muestras se analizaron en una atmósfera de nitrógeno a una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde los 25  $^{\circ}\text{C}$  hasta una temperatura de 600  $^{\circ}\text{C}$ .

A la par del TGA y bajo las mismas condiciones del equipo, atmosfera, rampa de calentamiento y temperatura, se realizó el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), este es un análisis térmico basado en la medición cuantitativa del calor absorbido o liberado por una muestra cuando ésta es

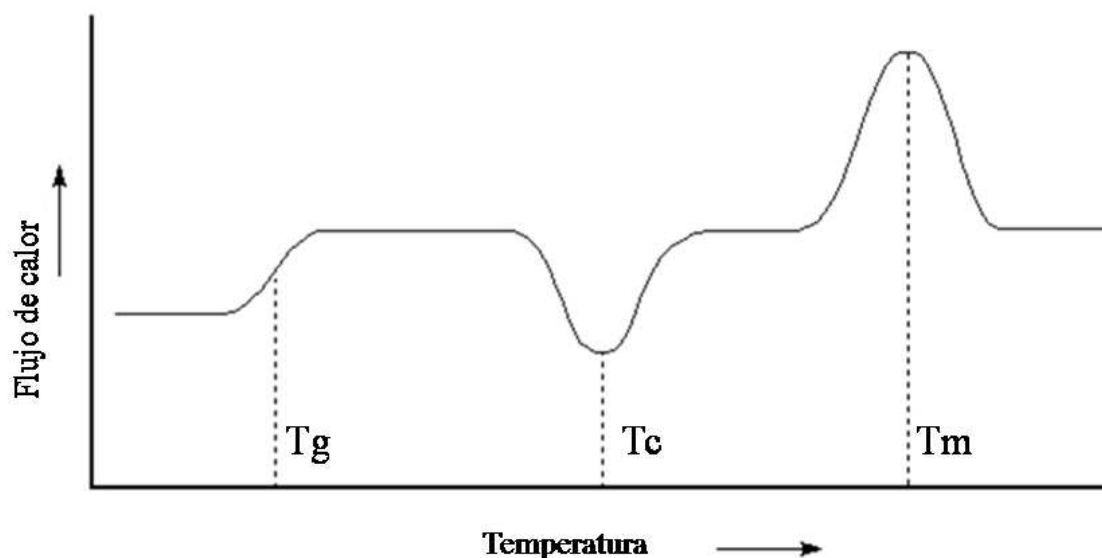
---

calentada, enfriada o permanece a temperatura constante. La energía absorbida o liberada por la muestra es debida a un cambio físico (fusión, cristalización, transición de estructuras cristalinas, etc.) o químico (síntesis, descomposición, etc.) sufrido por el material y es compensada por la adición o sustracción de una cantidad equivalente de energía eléctrica que actúa a través de un calentador localizado en el portamuestras (Navarro-Pardo, 2013).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitara que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El flujo de calor determina si el proceso es exotérmico o endotérmico. Estableciendo la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico vs temperatura o tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. En la figura 22, se presenta un termograma teórico de un análisis mediante DSC (Saucedo-Rivalcoba, 2011).



**Figura 22.** Termograma teórico de un análisis DSC (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas ( $T_g$ ). Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal DSC registrada. Esto es debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio a nivel estructural. A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso. En algún momento las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por sí mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización ( $T_c$ ). Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC. A medida que la temperatura aumenta, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión ( $T_m$ ). El proceso de fusión se manifiesta por un pico endotérmico en la curva DSC. La capacidad para determinar temperaturas de transición y entalpías hace de las curvas DSC una herramienta valiosa para producir diagramas de fase para diversos sistemas químicos (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

---

## 2.6 REMOCIÓN DE FENOL EN SUELOS CONTAMINADOS

Se buscaron diversas técnicas para poder llevar a cabo la remoción y cuantificación del fenol, optando por una experimentación basada en la norma ASTM D1783-01 (2012), en donde se menciona se realice una curva de calibración del fenol diluido en agua, así como la técnica general que ha de seguirse para la medición en el equipo de ultra violeta visible (UV-Vis).

### 2.6.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE SUELO

Con el suelo seco como se menciona en el punto 2.2.5, se procedió a realizar la inclusión de queratina en el mismo, para ello se tomaron dos porcentajes de queratina (3 y 5 % en relación al peso del suelo), las cuales se mezclaron con el suelo. Posteriormente se colocaron nuevamente dentro de un desecador para que no adquieran humedad nuevamente antes de llevar a cabo la prueba y poner en contacto con el fenol. Este procedimiento se hizo con la finalidad de tener más controlada la medición del fenol removido, ya que el suelo inicialmente no se encontraba con contenido del mismo; sin embargo, como se mencionó en el punto 1.2.4.1, el fenol es usado en la fabricación de diversos objetos usados de forma común, por lo que se pueden tener varias fuentes de contaminación del suelo al desechar el fenol en forma imprudente y descontrolada.

Se tomaron 15 g de suelo y se colocaron dentro de un frasco de boca ancha con tapón esmerilado, se le añadió el correspondiente peso de pluma de acuerdo a los porcentajes antes señalados, se tapó el frasco y se introdujo en el desecador hasta que fue usado para llevar a cabo la curva de adsorción.

Para esto se trabajaron tres lotes de segmentos de pluma, tomando dos porcentajes de ellas y realizando tres réplicas de cada una; Tabla 8:

**Tabla 8.** Inclusión de queratina a suelos contaminados.

<b>Suelo-Plumas totales</b>	<b>Suelo-Barbas</b>	<b>Suelo-Raquis triturado</b>
SCA-1.1	SCB-1.1	SCC-1.1
SCA-2.1	SCB-2.1	SCC-2.1
SCA-3.1	SCB-3.1	SCC-3.1

De igual forma se trabajó con los correspondientes dos porcentajes de queratina sola en sus tres lotes, así como el suelo natural, dando un total de 13 muestras a probar junto con las mezclas de suelo y queratina.

### 2.6.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL FENOL

Con base a la norma ASTM D1783-01 (2012) se realizó la curva de calibración del fenol, para comenzar con ésta se preparó una solución de 1000 ppm de fenol, para ello se pesaron 5 g de fenol y se colocaron dentro de un matraz de 500 mL, se le adicionó agua previamente hervida hasta el aforo y se comenzó a disolver. Teniendo ya la solución de 1000 ppm, se preparó una solución a partir de la primera a 100 ppm, para ello se tomaron 10 mL de solución a 1000 ppm y se vertieron dentro del matraz de 100 mL, se aforó con agua destilada hasta la marca y se mezcló.

La solución a 100 ppm es la que se utilizó para la curva de calibración. La curva de calibración consta de seis puntos los cuales son: 0, 15, 30, 45, 60 y 75 ppm, para ello se tomó de la solución a 100 ppm las siguientes alícuotas, las cuales fueron vertidas en un matraz de 100 mL y posteriormente se aforó con agua destilada (Tabla 9):

**Tabla 9.** Preparación de los estándares de la curva de calibración.

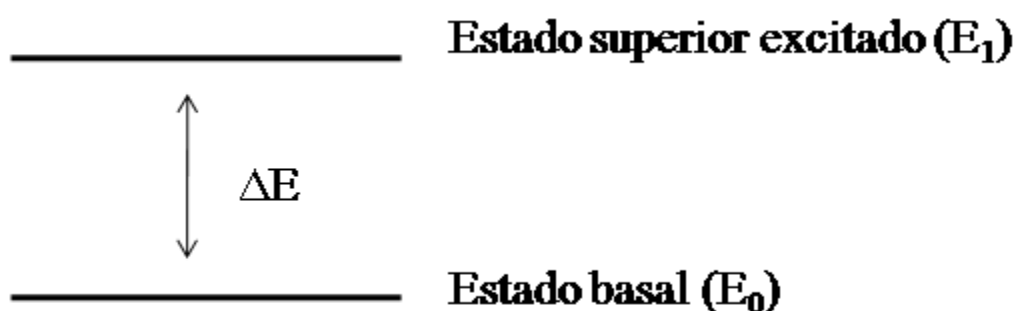
<b>Concentración de estándares (ppm)</b>	<b>Alícuota de 100 ppm (mL)*</b>
0	0.0

15	1.5
30	3.0
45	4.5
60	6.0
75	7.5

\*en 100 mL

### 2.6.3 TÉCNICA DE CUANTIFICACIÓN DE FENOL

En los átomos, moléculas o iones, se tiene un número limitado de estados electrónicos disponibles en el sistema, debido a la naturaleza cuantizada de estos. La absorción de un fotón puede ser interpretada como la ocupación correspondiente de un electrón en un nuevo nivel energético. La diferencia de energía entre estos dos estados se expresa como  $\Delta E$ , mostrada en la figura 23; donde la energía del fotón,  $E$ , esta relacionada con la frecuencia de radiación mediante la ecuación de Planck (Saucedo-Rivalcoba, 2011).



**Figura 23.** Esquema de transiciones energéticas en los electrones (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Cuando la frecuencia se iguala a una energía entre la de radiación y la del *gap*; en la sustancia se presenta una transición entre dos estados electrónicos. El sistema puede absorber o emitir un fotón proporcional a la diferencia de energía y dependiente del estado actual ocupado (la emisión,

ocurrirá si el sistema se relaja desde un estado excitado al basal). Todas las moléculas orgánicas absorben fotones con una energía en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) del espectro electromagnético (286-36 kcal/mol o 100-800 nm), pero para que esta se absorba, la energía incidente en un intervalo de frecuencia específica debe relacionarse con la energía del *gap* entre los estados basal y excitado. Las transiciones electrónicas de interés en las moléculas orgánicas, son aquellas que corresponden a la excitación de un electrón simple del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). La absorción en la molécula ocurre a las longitudes de onda más largas en el espectro de absorción electrónica (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Cuando los fotones en estas regiones se absorben, los estados electrónicos excitados resultantes presentan una longitud de enlace apreciable; comparada con las longitudes de enlace en estado basal. Como consecuencia, las distancias intermoleculares y ángulos de enlace se alterarán en el intervalo de excitación molecular. De lo anterior se deriva un comportamiento diferente de las formas de las curvas del espectro de UV-Visible (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

Un espectro típico de UV-Visible consiste en graficar la absorptividad molar ( $\epsilon$ ) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) expresada en nanómetros. Cuando se tiene la máxima absorción, se tendrá entonces la longitud máxima ( $\lambda_{\max}$ ) de absorción en la muestra. La absorptividad molar puede ser definida rearrreglando la ecuación de Lambert & Beer, quedando de la siguiente forma (Saucedo-Rivalcoba, 2011):

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (2)$$

Donde:

$\epsilon$  = Absorptividad molar

$A$  = Absorbancia =  $-\log T$

$b$  = Ancho de la celda, cm

$c$  = Concentración, mol/L

Los grupos funcionales que absorben en el ultravioleta o en el visible son llamados  *cromóforos*. Cuando un haz de luz pasa a través de una solución que

absorbe, la intensidad de la radiación incidente será mayor que la intensidad de la radiación que emerge. En general, los electrones excitados, átomos, iones o moléculas resultantes de la absorción de la radiación, regresan rápidamente a su estado basal; debido a la pérdida de radiación electromagnética. En la tabla 10, se presentan las longitudes de onda y los diversos colores que se observan cuando se incide y emite en el intervalo del UV-Vis (Saucedo-Rivalcoba, 2011).

**Tabla 10.** Absorción de luz visible y los correspondientes colores.

Longitud de onda ( $\lambda$ )	Color (Absorbido)	Color (Observado)
400-435	Violeta	Verde amarillento
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul verdoso	Naranja
490-500	Verde azulado	Rojo
500-560	Verde	Morado
560-580	Verde amarillento	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Azul verdoso
650-800	Rojo	Verde azulado

(Fuente: Saucedo-Rivalcoba, 2011).

El procedimiento que se siguió para medir la cantidad de fenol que es removido por la pluma de pollo en una solución acuosa con presencia del suelo es el siguiente:

Se preparó una solución de fenol a 50 ppm, la cual fue la solución contaminante. Posteriormente se protegió la solución dentro de un frasco de color ámbar para que no se degradara por la luz.

Antes de comenzar con la prueba, se verificó la solución problema de fenol, para ello se preparó una solución en blanco que funcionó como el 0.00 ppm de fenol. Para esto se tomaron 100 mL de agua destilada y se realizó el demás procedimiento que a continuación se describe. Para la solución problema de 50 ppm, se tomó una alícuota de 1 mL con ayuda de una micropipeta Transferpette Brand 100-1000  $\mu$ L, se colocó dentro de un matraz de 100 mL y se aforó con agua destilada, el procedimiento que se siguió es el mismo que el descrito a partir del vertido dentro de un vaso de precipitados de 250 mL.

Pesando en una balanza analítica de precisión 0.0001 g el material a estudiar (Suelo con queratina, Queratina sola o Suelo solo). Para el caso del suelo solo y con queratina el peso usado fue de 5 g, para la queratina se considera el peso en porcentaje correspondiente a los 5 g, por lo que se tuvieron para 3 % un total de 0.15 g de queratina y para 5 % un peso de 0.25 g. El material a estudiar se colocó dentro de un vaso de precipitados de 50 mL y se puso un agitador magnético de 1.50 cm de longitud. Cabe mencionar que el termino queratina, usado en esta sección hace referencia a la pluma de pollo usada para la prueba en sus tres lotes de la misma (pluma completa, raquis y barbas).

En un vaso de precipitados de 50 mL se mezclaron 30 mL de solución problema de fenol a 50 ppm con el material a estudiar, para ello se usó un agitador magnético a 350 rpm.

Se extrajeron dos alícuotas de 1.5 mL de la mezcla en estudio cada hora durante 6 horas, para ello se utilizó una micropipeta Brand Transferpette de 0.5-5.0 mL. La alícuota se colocó dentro de un tubo de microcentrífuga Eppendorf con capacidad de 1.5 a 2.0 mL. Los tubos de microcentrífuga se colocaron dentro de una centrifuga MicroCL17 Thermo Scientific a 13,300 rpm durante 10 minutos para realizar una separación del suelo y la queratina de la solución de fenol.

Transcurridos los 10 minutos dentro de la centrifuga se tomó una alícuota de 1 mL de la solución de fenol y se colocó dentro de un matraz de 100 mL, se aforó con agua destilada y se mezcló.

Una vez mezclado el contenido del matraz, se vertió dentro de un vaso de precipitados de 250 mL.

Se agregaron con una micropipeta 5 mL de solución de cloruro de amonio  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ . Para la preparación del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se usó un matraz de 1 L de capacidad, se pesaron 20 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se colocaron dentro del matraz con ayuda de un embudo de vidrio, se aforó con agua destilada y se mezcló hasta que no se presenten grumos, la solución no tiene tiempo de caducidad de acuerdo a la norma ASTM D1783-01 (2012).

Con ayuda de un potenciómetro se ajustó el pH de la solución, éste debe estar entre 9.8 y 10.2, se usó hidróxido de amonio  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  para el ajuste y se adiciona poco a poco hasta llegar al valor deseado. Aproximadamente se

---

usaron 1.5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para el ajuste, sin embargo se recomienda agregar lentamente el  $\text{NH}_4\text{OH}$  para obtener el pH adecuado.

Se agregaron con ayuda de la micropipeta 2 mL de solución 4-Aminoantipirina [ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ] a la solución en estudio, se agitó vigorosamente con apoyo de un agitador de vidrio. Para preparar la solución de 4-Aminoantipirina se pesó 1.0 g en una balanza analítica de 0.0001 g, se colocó usando un embudo de vidrio dentro de un matraz de 50 mL, se aforó con agua destilada y se mezcló hasta que no haya grumos, la solución se colocó dentro de un frasco de color ámbar. Su tiempo de vida de la solución es de 24 horas, por lo que debe de prepararse cada que se realicen pruebas (ASTM D1783-01, 2012).

Se agregaron con la micropipeta 2 mL de solución de ferrocianuro [ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ] a la solución en estudio y se agitó vigorosamente con un agitador de vidrio. La solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  se realizó pesando 8 g de éste, se colocaron dentro de un matraz de 100 mL con ayuda de un embudo de vidrio, se aforó con agua destilada y se mezcló hasta que desaparezcan los grumos, la solución se colocó dentro de un frasco de color ámbar. Su tiempo de vida de la solución es de una semana (ASTM D1783-01, 2012).

Terminando la agitación con el ferrocianuro se tomó el tiempo y se dejaron transcurrir 15 min, una vez transcurridos se llevó la solución al espectrofotómetro Hach DR5000 UV-Vis, para ello se colocó la solución dentro de una celda de cuarzo de 1 cm, se mide a una longitud de onda única de 510 nm.



## *CAPÍTULO III*

# *RESULTADOS*

“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra”.

Claude Bernard

“Si uno está seguro de su información, uno debería defender su posición”

Anónimo



Los resultados de la presente investigación se dividen en dos partes A) Publicados y/o Enviados (80%) y B) No publicados (20%). Los publicados y/o enviados corresponden a dos artículos; uno publicado en la revista *Advances in Materials Science and Engineering* (45%) y un segundo enviado a la revista *Applied Clay Science* (35%). En relación a los resultados no publicados se encuentran en el inciso B) de éste capítulo de resultados.

# ***A) PUBLICADOS Y/O ENVIADOS***

## ***ARTÍCULO I***

El presente artículo fue publicado en la revista *Advances in Materials Science and Engineering* cuyo factor de impacto es de 1.01, el mismo se encuentra bajo la siguiente referencia:

Elda Montes-Zarazúa, Arturo Colín-Cruz, María de la Luz Pérez-Rea, Miguel de Icaza, Carlos Velasco-Santos, and Ana Laura Martínez-Hernández, "Effect of Keratin Structures from Chicken Feathers on Expansive Soil Remediation," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, Article ID 907567, p. 73-82, 2015. doi:10.1155/2015/907567.

En este artículo se incluyeron los resultados de:

- Potencial de expansión del suelo.
- Densidad de sólidos
- Microscopía electrónica de barrido
- Superficie específica
- Difracción de rayos X
- Datos básicos de caracterización del suelo natural, como son: humedad, límites de Atterberg, clasificación, etc.

Los resultados usados para este primer artículo representan el 45% del avance experimental del trabajo de investigación.

---

**“Effect of Keratin Structures from Chicken Feathers on Expansive Soil Remediation”**

907567: Your manuscript has been accepted



Michele Iafisco

mié 05/08/2015 07:08 a.m.

Para: almh72@gmail.com

Cc: michele.iafisco@istec.cnr.it; elda\_montes@hotmail.com; acolinc@uaemex.mx; perea@uaq.mx; deicazah@gmail.com; cylaura@gmail.com

Dear Dr. Martínez-Hernández,

The review of the Research Article 907567 titled "EFFECT OF KERATIN STRUCTURES FROM CHICKEN FEATHERS ON EXPANSIVE SOIL REMEDIATION," by Elda Montes-Zarazúa, Arturo Colín-Cruz, María de la Luz Pérez-Rea, Miguel De Icaza, Carlos Velasco-Santos and Ana Laura Martínez-Hernández submitted to *Advances in Materials Science and Engineering*, has been completed, and I am pleased to inform you that your manuscript has now been accepted for publication in the journal.

The publication process of your manuscript will be initiated upon the receipt of the electronic files. Please login to the Manuscript Tracking System at the link below using your username and password, and upload the electronic files of your final accepted version within the next 2-3 days.

<http://mts.hindawi.com/author/907567/upload.files/>

The electronic files should include the following:

- 1- Source file of the final accepted manuscript (Word or TeX/LaTeX).
- 2- PDF file of the final accepted manuscript.
- 3- Editable Figure files (each figure in a separate eps/postscript/word file) if any, taking into consideration that tiff, jpg, jpeg, bmp formats are not editable.

Thank you again for submitting your manuscript to *Advances in Materials Science and Engineering*.

Best regards,

Dr. Michele Iafisco, Ph.D.

Institute of Science and Technology for Ceramics (ISTEC) - National Research Council (CNR)

Via Granarolo, 64 I-48018 Faenza (RA) – Italy

E-mail: michele.iafisco@istec.cnr.it

## Research Article

# Effect of Keratin Structures from Chicken Feathers on Expansive Soil Remediation

Elda Montes-Zarazúa,<sup>1</sup> Arturo Colín-Cruz,<sup>1</sup> María de la Luz Pérez-Rea,<sup>2</sup> Miguel de Icaza,<sup>3</sup> Carlos Velasco-Santos,<sup>3,4</sup> and Ana Laura Martínez-Hernández<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencias Ambientales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan, 50120 Toluca, MEX, Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las Campanas, 76160 Querétaro, QRO, Mexico

<sup>3</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1-1010, 76000 Querétaro, QRO, Mexico

<sup>4</sup>División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Querétaro, Avenida Tecnológico s/n Esquina Gral. Mariano Escobedo, Colonia Centro Histórico, 76000 Querétaro, QRO, Mexico

Correspondence should be addressed to Ana Laura Martínez-Hernández; [almh72@gmail.com](mailto:almh72@gmail.com)

Received 20 May 2015; Accepted 5 August 2015

Academic Editor: Michele Iafisco

Copyright © 2015 Elda Montes-Zarazúa et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Chicken feathers are composed mainly of avian keratin, a fibrillar protein with a complex structure, and important properties such as durability, hydrophobicity, being chemically unreactive, and depending on the specific function can change its morphological and inner structure. This study takes advantage of these features and for the first time the use of keratin from chicken feathers to modify characteristics on expansive soils is reported. Swelling characteristics of remolded expansive soil specimens were studied through varying the percentage of keratin fiber content using 0.25, 0.50, 1.00 and 3.00 wt%. One-dimensional swell-consolidation tests were conducted on oedometric specimens, specific surface area was determined using methylene blue, and degree of saturation was also analyzed. Finally random distribution and interaction between keratin structures and soil were studied by scanning electron microscopy. The results show that randomly distributed fibers are useful in restraining the swelling tendency of expansive soils. The maximum reduction of pressure (43.99%) due to swelling is achieved by reducing the void ratio, which can be reached with the addition of chicken feather keratin structures to the expansive soil. Finally, the mechanism by which discrete and randomly distributed fibers reduce swelling pressure of expansive soil is explained.

## 1. Introduction

In the field of geotechnical engineering, it has long been known that swelling of expansive soils caused by moisture change results in significant distresses and hence in severe damage to overlying structures. Shrinking and swelling are aggravated by wide swings in the water content, which are due to climatic conditions and wide variations in the rainfall; in addition expansive clays soils are extensively distributed worldwide [1]. These facts cause severe safety and economic problems [2]. For instance, the annual cost of damage is estimated to be around \$1000 million in the USA [3].

Therefore, searching for responses to this problem is highly relevant from several points of view.

An interesting alternative is the stabilization of expansive soils by using additives such as lime, fly ash, or cement, which is well documented [1, 4–6]. In recent years, discrete fibers have been added and mixed into soils to improve their strength behavior [3, 7–11]. Unfortunately the interaction mechanisms between reinforcements and soil are complex and depend on their specific features and are necessary to study [12]. An adequate model is presented by Tang et al. [13]; they considered that the bonding force between the fiber and the contact area of soil particles contributes to the

TABLE 1: Natural fibers used as reinforcement for modified soils.

Natural fiber	Percentage	Effect of reinforcement	Reference
Coconut (coir)	Data not included in reference	Reducing the swelling tendency of the soil.	[9]
	0.5, 1.0, 1.5, and 2	Reducing the resilient strain for soils.	[15]
Sisal	4	Imparted considerable ductility and also increasing slightly its compression strength. Prevention of shrinkage cracks due to the drying process.	[16]
	0.25, 0.5, 0.75, and 1	Reduces the dry density of the soil due to a low specific gravity and unit weight of sisal fiber. The shear stress is increased nonlinearly with increase in length of fiber. Increase in length reduces the shear stress. Cohesion is increased.	[17]
Palm	0.25 and 0.5	Cohesion increases linearly with fiber content. The increase in the length of fiber increases the value of internal friction angle. Coating fibers increase the shear strength of the soil.	[18]
Jute	0.25, 0.5, 0.75, and 1	Contributes to the resilient modulus of native soil under the freezing and thawing conditions.	[19]
	0.2 to 1	Reduces the maximum dry density while increasing the optimum moisture content. California Bearing Ratio value is increased more than 2.5 times.	[9]
Flax	0.6 and 0.8	Enhances the ductility of the material and eliminates the catastrophic failure pattern displayed by specimens without fiber-reinforcement. An enamel paint coating was applied to the fiber surface to increase its interfacial bond strength with the soil.	[20]
Barely straw	1	Decreasing shrinkage, reducing the curing time, and enhancing compressive strength. Flexural and shear strengths were also increased and more ductile.	[9]
Bamboo	Data not included in reference	The root rhizomes of bamboo are excellent soil binders which can prevent erosion.	[9, 21]
Hay	0.5, 1, and 1.5	The dry density decreases. The optimum water content, the unconfined compression strength, shrinkage limit, and the swelling decrease with increasing hay addition.	[22]

interfacial shear resistance. In addition when shear occurs, the interfacial friction also is conditioned by the resistance of soil particle rearrangement and rotation. Besides, an important parameter in expansive soils is the water interaction; this fact is also contemplated by Tang et al. [13], and in this case pore water-fiber contact area also exerts certain influence on the interfacial shear resistance, which could be strongly dependent on the hydrophilic behavior of reinforcement material.

On the other hand, the plastic behavior of fibers also has an interesting effect, since during compaction hard particles in soil can produce deformation of fiber body. This was reported as an additional parameter to take into account since pits and deformations result in an increase in fiber surface roughness an interfacial interlock force [13]. The above considerations are especially important in soil stabilization with natural materials, which recently have received a great attention in reinforcement of soils with natural fibers. In Table 1 some natural fibers used to change the properties of soils and their effects are presented. Then, as it can be observed, in nature, it is possible to find an almost infinite source of high performance materials which are still waiting

for serious studies to establish them as basis for innovative technologies and useful raw materials.

In addition to vegetal reinforcements, fibers from animal origin can be also considered to modify soil properties. This is the case of keratin structures from different animal sources, such as wool and feathers. Keratin is durable, insoluble in the majority of organic solvents, and chemically unreactive, being thus suited to exposure to severe environmental conditions, as can be observed in hair, wool, and feathers. Keratin also provides mechanical strength and elasticity since these are important inherent properties from this fibrillar protein [14].

In the civil engineering field, keratin has found recently interesting research opportunities. For instance, Petric-Gray et al. [10] applied wool to stabilize soils used in the building industry. They used two different percentages, 0.25 and 0.5, in order to modify soil properties. From their results it was observed that wool stabilized soil increases the compressive strength considerably compared with unstabilized soils. Similarly, Galán-Marín et al. [23] studied the stabilization of soils with natural polymers (alginate) and fibers from sheep's wool (0.25 and 0.5%) to produce a composite; their results show that the addition of alginate separately increases compression

strength from 2.23 to 3.77 MPa and the addition of wool fiber increases compression strength until 37%. Aymerich et al. [24] investigated the improvements in strength and crack resistance induced by the introduction of 2 and 3% of wool fibers in an earthen material. They show that fibrous reinforcement greatly improved residual strength, ductility, and energy absorption of the reinforced material as compared to unreinforced soil. The results of the study also show that fiber length had a notable influence on the postfracture response of the material at large deformation regimes.

The results using keratin from wool are encouraging; therefore an extensive research field can be predicted in this way. However two important facts deserve to be noted. Firstly wool is a raw material for the textile industry and only a minimal quantity of residues could be used for this purpose. In the second place, it is important to consider that countries such as Scotland or Australia are rich wool producers, but there are others that produce very few quantities of this textile but instead are important consumers of poultry meat. Poultry feathers are considered as a worldwide waste causing serious environmental problems. The feathers, from where keratin fibers can be obtained, have been considered not only a waste, but rather a complicated disposal challenge, in spite of their important characteristics. Keratin, from poultry feathers, is a fibrillar protein that has high stability due to its self-assembled hierarchical structure [25]; in addition feathers have different structural arrangement depending on which part is observed: barbs and barbules, rachis, or quill. Internal structure of feathers rachis was described by Meyers et al. [26]. They observed a cellular core limited by a solid wall, inside an intricate arrangement, similar to a foam, constituting the internal cells. But even these cells are not solid; they are formed by a network of fibers with 200 nm in diameter.

On the other hand, Martínez-Hernández et al. [14] identified that central barbs are hollow and have an irregular, noncylindrical shape [14], whereas barbules are completely full and without free voids inside [27]. This structural dissimilarity provides different mechanical behavior to the feathers [28], which is reflected in the interaction with polymeric matrix, giving a significant variability in thermomechanical response depending on the type and quantity of feather segment reinforcement [29]. Taking into account this influence, we propose that feather segments can contribute positively as reinforcement in expansive soil, considering also that their structural features could produce different effects on mechanical response. Thus this natural material could be applied in soil stabilization and decrease their expansive potential, contributing to the effort to diminish the harmful damage that swelling soils can cause in buildings and constructions.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

**2.1.1. Chicken Feather Segments.** Feather segments were obtained from chicken feathers by the following procedure. After leaving the poultry processing plant, feathers were washed with ethanol and water and finally were dried with an air stream; this allows having clean, sanitized, and

TABLE 2: Index properties of the expansive soil.

Parameter	Symbol	Value	Norma
Water content	$\omega$	27.86 (%)	ASTM D2216-98 [30]
Unit weight	$\gamma_m$	1.69 (T/m <sup>3</sup> )	ASTM D7263-09 [31]
Specific gravity	$S_s$	2.67	ASTM D854-02 [32]
Void ratio	$e$	1.32	ASTM D7263-09 [31]
Degree of saturation	$G_w$	75.99 (%)	ASTM D7263-09 [31]
Gravel	G	0.00 (%)	ASTM D2487-00 [33]
Sand	S	2.00 (%)	ASTM D2487-00 [33]
Fine	C	98.00 (%)	ASTM D2487-00 [33]
Liquid limit	LL	85.51 (%)	ASTM D4318-00 [34]
Plastic limit	LP	33.19 (%)	ASTM D4318-00 [34]
Plasticity index	Ip	52.32 (%)	ASTM D4318-00 [34]
Shrinkage limit	SL	14.51 (%)	ASTM D427-04 [35]
Classification	USCS	CH	ASTM D2487-00 [33]

odor-free raw material. Then, dried feathers were cut with blades and separated in three segments: barbs (B), rachis or quill (Q), and partially cut feathers which include barbs and quill mixed (T); this last one was called total fiber.

**2.1.2. Expansive Soil.** The natural soil used for this study is active natural clay obtained from Santa Fe, Queretaro, Mexico, located at 20°35'12.21"N-100°26'50.65"W (about 5 km south of Queretaro City). The climate is considered as semidesert with 780.3 mm of water rain in 2013. Expansive soil samples were obtained from an open cut on the site, sheltered in plastic bags, and transported to the laboratory to be tested. The bags were filled separately with soil samples taken from 0.60 m. Based on the plasticity properties, the soil was classified as CH (clay with high plasticity), according to the Unified Soil Classification System (USCS). The physical properties of soil are given in Table 2. All the experimental determinations of physical properties were realized according to ASTM procedures as is indicated. The mineralogical composition of constituents of the soil, investigated using X-ray diffraction analysis, reveals that the predominant clay minerals are montmorillonite with minor amounts of illite.

### 2.2. Methods

**2.2.1. Sample Preparation.** Dry soil was initially conditioned with water in order to maintain the natural features of unit weight and moisture; for this, dry soil samples were mixed with water corresponding to the natural moisture. After, wet soil samples were mixed separately with three kinds of feather segments: quill, barbs, and partially cut feathers (total fiber). These segments are shown in Figure 1. Four different contents of feather segments were used as soil modifiers: 0.25, 0.50, 1.00, and 3.00 wt%; additionally soil without modification was maintained as control sample. Once mixed, the feather segments-soil samples were preserved at room temperature until they were required for the different analysis. The nomenclature used for each sample is described in Table 3.

**2.2.2. Tests Conducted.** One-dimensional swell-consolidation tests were performed on compacted mixtures of fibers

TABLE 3: Nomenclature adopted for feather segments-soil mixtures.

Type of fiber	Feather segment (wt %)	Nomenclature
Natural Soil	0.00	SN
Barbs	0.25	SMB-0.25%
Barbs	0.50	SMB-0.5%
Barbs	1.00	SMB-1%
Barbs	3.00	SMB-3%
Quill	0.25	SMQ-0.25%
Quill	0.50	SMQ-0.5%
Quill	1.00	SMQ-1%
Quill	3.00	SMQ-3%
Total fiber	0.25	SMT-0.25%
Total fiber	0.50	SMT-0.5%
Total fiber	1.00	SMT-1%
Total fiber	3.00	SMT-3%

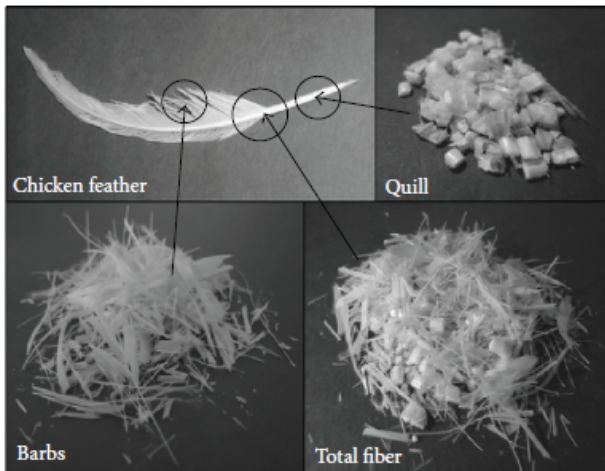


FIGURE 1: Kinds of feather segments: quill, barbs, and partially cut feathers (total fiber).

and expansive soil to assert the optimum fiber content and aspect ratio for maximum heave reduction. Swell-consolidation tests were conducted in a conventional oedometer (Controls model 26-T0326) with 75 mm in diameter and 20 mm in thickness ( $H$ ). The specimens (feather segments-soil) were statically compacted inside the oedometer ring by stacking three layers, each one around 7 mm in thickness, to ensure uniform density. In all samples, a random distribution of fiber was maintained. For each sample, heave was allowed under a seating surcharge of 1 kPa by free inundation or by allowing water continuously into the soil specimen. After final heave ( $\Delta H$ ) was reached, the sample was compressed with incremented vertical loads until initial void ratio ( $e$ ) was attained. Swelling pressure ( $p_s$ ) was determined as the pressure corresponding to the initial void ratio ( $e$ ) of the specimens; the  $p_s$  values were obtained from the  $e$ -log  $p$  curve depicted for each type of feather segment used as modifier. These evaluations were made following the standard test

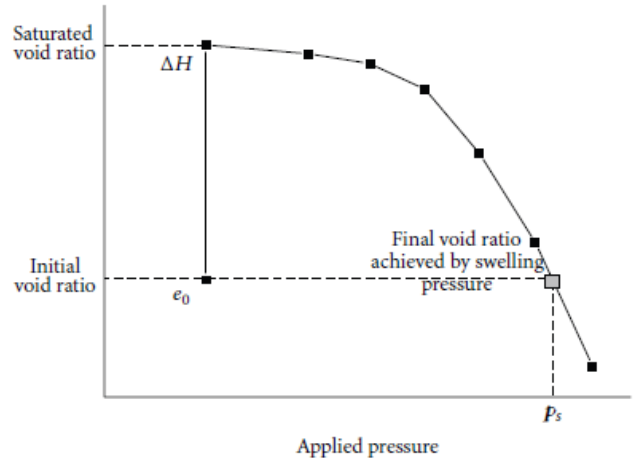


FIGURE 2: Graphic explanation of swelling pressure.

methods ASTM D4546-03 [36]. The swelling pressure ( $p_s$ ) corresponds to the necessary value to return soil sample towards its initial void ratio after it was completely saturated with water. Figure 2 shows a graphic explanation of the method followed to establish the swelling pressure and its relation with void ratios.

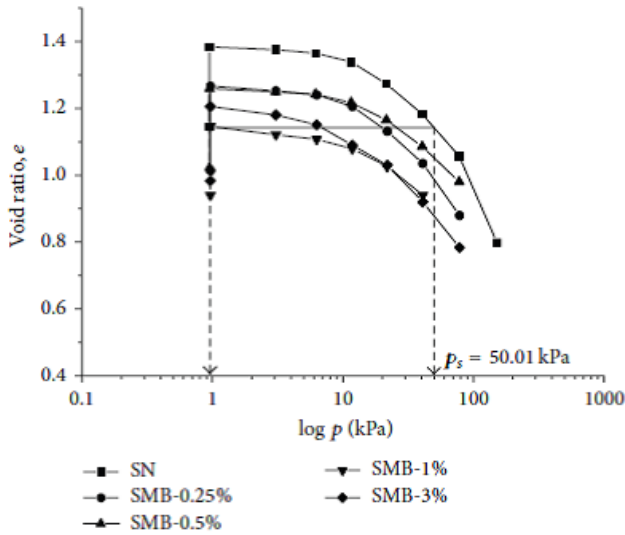
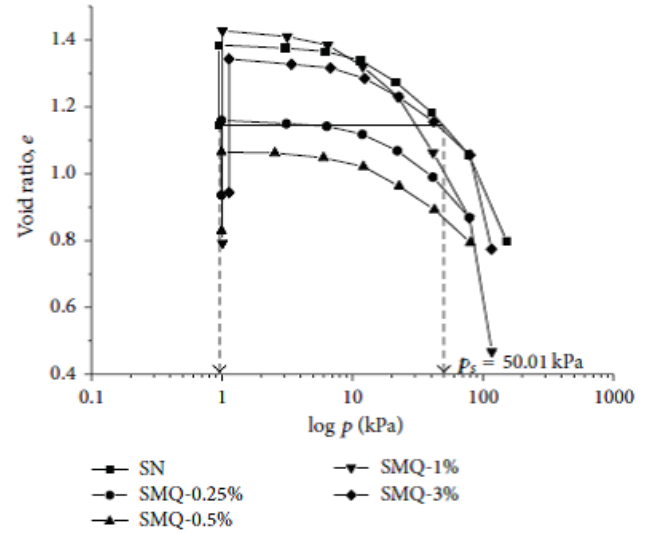
Specific surface area (SSA) of soils is a very important index soil property since it is directly related to the amount of expansion [37, 38]. It can be calculated by determining the amount of an adsorbed substance such as methylene blue (MB), ethylene glycol monoethyl ether, or water required to form a monolayer [39]. In this research SSA was determined using MB; the tests were realized in samples modified with the feather segments at the weight percentages described in Table 3. This test was realized in basis to the norm AASHTO TP 57-06 [40].

The shrinkage limit (SL) is an important parameter for expansive soils due to the fact that it represents the water content in soil, which through a dry process does not undergo any change in volume. The procedure to determine this parameter was according to ASTM D427-04 [35] method.

The modified soils with 3 wt% of feather segments were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL model SM-6060LV microscope at 5–20 kV and high vacuum. Before analyzing the morphological surface, the soil samples were fastened to a double-sided adhesive tape attached to copper stubs and vacuum-coated with gold at  $7 \times 10^{-2}$  mBar using Argon in a Sputter Coater EMS 550 with a final coat of 120 nm. Soil samples with 3 wt% of feather segments were chosen for SEM analysis due to the fact that these samples have more feasibility to found zones with feather-soil interactions.

### 3. Results and Discussion

The value of void ratio depends on volumetric changes of soils; then in order to evaluate the effect of keratin over these parameters in soils, void ratios were studied in all samples as well as swelling pressure. Figure 3 shows the void ratio curves as function of log of applied pressure for natural soil and

FIGURE 3:  $e$ - $\log p$  curves of soil modified with barb fibers.FIGURE 4:  $e$ - $\log p$  curves of soil modified with quill segments.TABLE 4:  $p_s$  and  $G_w$  values presented by soil modified with barbs.

Type of soil	$p_s$ (kPa)	$G_w$ (%)
SN	50.01	64.63
SMB-0.25%	45.03	69.70
SMB-0.5%	61.71	68.93
SMB-1%	41.11	71.61
SMB-3%	28.01	67.86

for samples modified with barb fibers varying the contents. In this graph it is possible to appreciate that keratin barbs diminish the values of pressure needed to return to initial void ratio in the soil, since all curves with modified soils are below the natural soil. The curve in which  $p_s$  presents the lower value corresponds to soil with 3 wt% of barb fibers. In addition, it is also important to observe that the initial void ratio ( $e$ ) for the modified soils is lower than  $e$  for natural soil (all the values for  $e$  are shown in Table 4). This variation is due to the influence of keratin barbs exerted on soils, since unit weight and moisture were reproduced in modified soils as they were obtained in soil *in situ*; therefore no changes in this sense are expected due to the effect of these control parameters. This diminishing in  $e$  values is because the specific gravity is smaller for barb fibers (0.796) [41] than for soil sample (1.69) and these keratin materials occupy the voids which were previously occupied by air, decreasing the volume of voids and increasing the volume of solids in the total volume.

In Figure 3, it is also appreciated that swelling pressure ( $p_s$ ) decreases as the fiber content is increased. The corresponding values of  $p_s$  for the modified soils are shown in Table 4. This behavior is due to the fact that barb fibers are hydrophobic and their internal structure is compact and close [14]. These features do not allow the fact that fibers can absorb water. In spite of the fact that barbs can produce a decreasing in swelling pressure, the inherent characteristics and variability of the natural material are reflected in the

absence of a clear tendency according to the increment of concentration of barb fiber.

The effect caused by hydrophobic nature of keratin barbs is also observed in the initial degree of saturation values ( $G_w$ ), showed in Table 4. These are slightly higher for the modified soils than for that corresponding to the natural soil, which is in agreement with  $e$  results and is related also with the specific gravity. Take into account the so-called basic volume-mass relationship for soils that establishes [42]

$$G_w e = \omega S_s, \quad (1)$$

where  $G_w$  corresponds to initial degree of saturation,  $e$  is initial void ratio,  $\omega$  is water content, and  $S_s$  is specific gravity. This equation implies that  $G_w$  can be considered as the inverse of  $e$ .

In our samples, specific gravity diminishes as fiber contents are increased as it is shown in Table 4, and this is reflected in  $G_w$  response. In addition, the increasing in  $G_w$  values is explained considering that modified soils were obtained first by dry weight of keratin barb and soil; later the necessary quantity of water to maintain 28% of water content was added to a complete saturation of the sample. Therefore as fiber content is increased, a lower quantity of soil is included, and this must absorb all the added water; besides the minimum interaction between keratin fiber and water due to the hydrophobic character of keratin feathers [14] must be considered.

Figure 4 shows the  $e$ - $\log p$  curves for the natural soil sample and for samples modified with quill varying the contents with 0.25, 0.50, 1.00 or 3.00 wt%. In this figure the void ratio performance was similar to that presented by soil modified with barbs. However, this type of segment had a higher swelling pressure in all cases, compared to natural soil, as can be observed in Table 5. This is due to the fact that quill segments have an internal structure like a honeycomb (Figure 5). This particular morphology allows an internal adsorption of water, which means that soil could have access

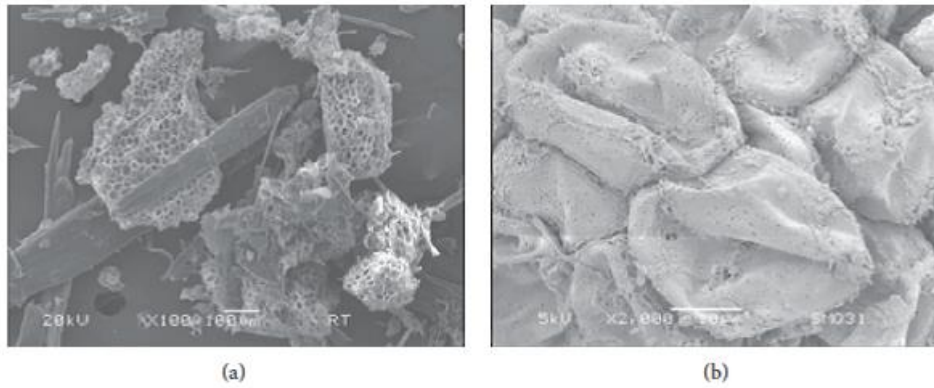


FIGURE 5: SEM micrographs of quill to 100x (a) and 2000x (b).

TABLE 5:  $p_s$  and  $G_w$  values presented by soil modified with quill.

Type of soil	$p_s$ (kPa)	$G_w$ (%)
SN	50.01	64.63
SMQ-0.25%	54.75	72.80
SMQ-0.5%	65.23	81.27
SMQ-1%	86.47	76.18
SMQ-3%	92.58	70.50

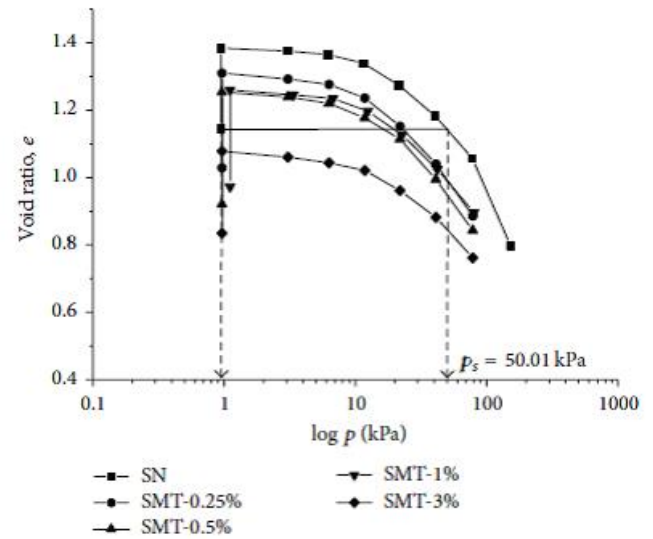
to the retained water inside the quill. Thus soil modified with quill has the possibility to use this water and avoid the volumetric changes that expansive soils undergo during dry seasons. It is worthy to mention that quill fragments are also easily collapsed and because of their empty cells have even lower values in specific gravity than barbs, as it is observed in Table 5.

Table 5 shows the values corresponding to  $p_s$  and  $G_w$  for soil modified with quill. As it is observed the  $p_s$  value for soil modified with 0.25 wt% of quill segment is the closest to the natural soil; then taking into account this parameter the most recommendable modification for this series is with 0.25 wt% of quill.

The corresponding  $G_w$  values were higher than that observed for natural soil, a similar behavior observed also for soil modified with barbs. As can be perceived the  $G_w$  values are even higher for quill as modifier than those for barbs. This performance is completely logic if the honeycomb structure of quill is considered, since due to this internal structure free voids are more evident.

The  $e$ - $\log p$  curves for samples modified with total fibers are showed in Figure 6. These samples have a better performance than soil modified with quill, but not as good as soil modified with barbs.

As in the other two modifications, the void ratios of modified soils are smaller than the value determined for natural soil (Figure 6), and as it is observed in Table 6 the smaller value for  $p_s$  corresponds to the sample with 0.25 wt% of total fiber included. It is noteworthy that this is even smaller than natural soil. Regarding the  $p_s$  of the other samples with total fiber, the values observed were very close

FIGURE 6:  $e$ - $\log p$  curves of soil modified with total fiber feathers.TABLE 6:  $p_s$  and  $G_w$  values presented by soil modified with total feathers.

Type of soil	$p_s$ (kPa)	$G_w$ (%)
SN	50.01	64.63
SMT-0.25%	43.76	60.89
SMT-0.5%	56.11	69.82
SMT-1%	54.84	66.46
SMT-3%	50.96	74.80

to natural soil; despite the fact that they are larger, the general performance is acceptable.

Table 6 also presents the corresponding values of  $G_w$ , as it can be appreciated that only the value for 3 wt% of total fiber included has a very dissimilar behavior, since its value is 13.60% higher. This unusual value can be attributed to the honeycomb structure and the free voids, which in this sample could be more abundant according to the higher percentage of quill segments included as part of total fiber. This behavior is nonhomogeneous due to the fact that

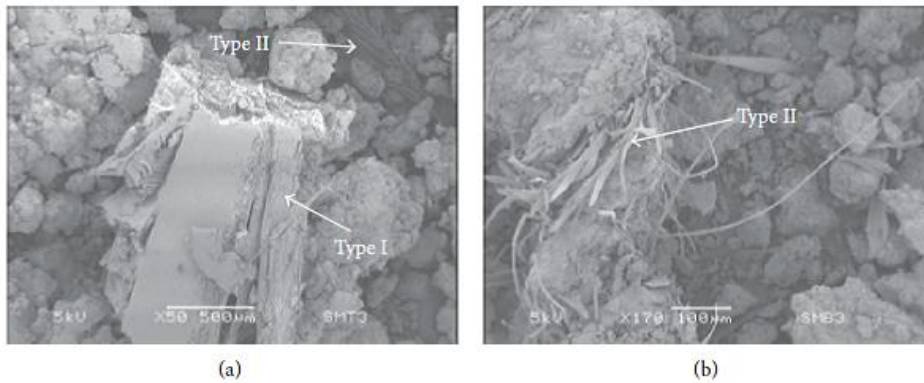


FIGURE 7: SEM micrographs of modified soil with total fibers 50x (a) and barbs 170x (b).

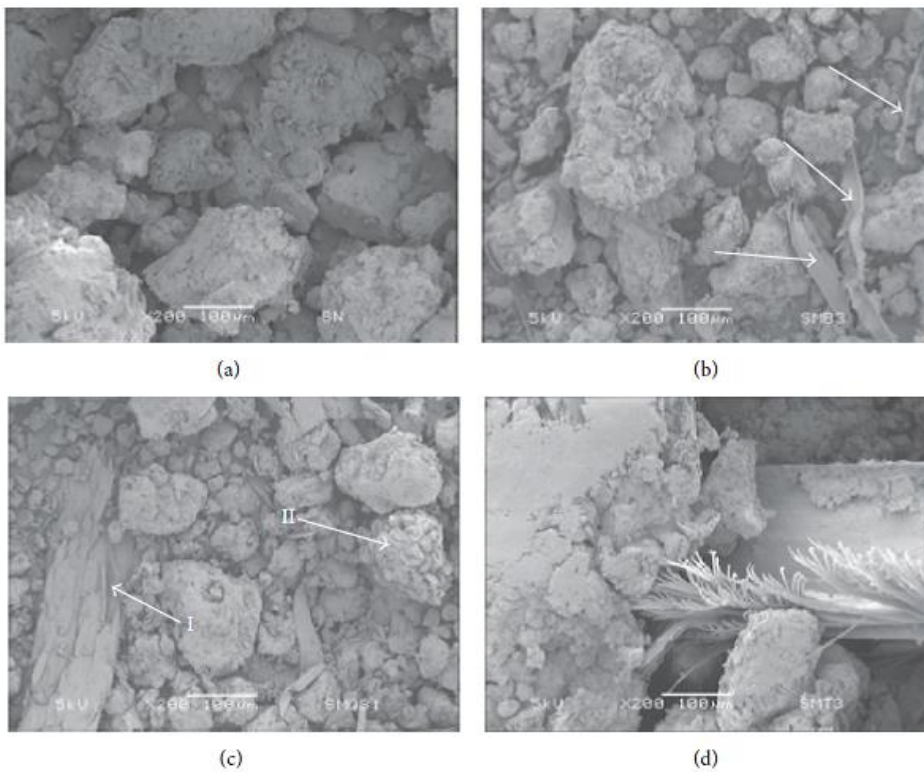


FIGURE 8: SEM micrographs of SN (a); SMB-3% (b); SMQ-3% (c); and SMT-3% (d).

reinforcement is a natural material, and its structure can vary causing unexpected responses.

The internal structures of quill segment were observed in Figure 5, and additionally Figure 7(a) shows a SEM image of total fiber segment included in the soil modified with 3 wt%. This figure shows two different types of structures; one is a clear segment of quill with some fine barbs attached, indicated as type I. This has the honeycomb structure. Type II can be considered similar to the hierarchical morphology shared by barbs in Figure 7(b).

The SEM micrographs presented in Figure 8 show the physical distribution of feather segments in soil. All samples have the characteristic lumps observed in natural soil

(Figure 8(a)), which interact with feather segments depending on their shape and size. Among the three keratin materials studied, barbs are the most uniform and thinnest material used to modify the soil; consequently they were perfectly covered by lumps, as can be observed by the fibers signed by arrows in Figure 8(b). This interaction is similar to that presented by Tang et al. [13] and represented in their model. In contrast quill and total fiber present a wide variety of forms and sizes. For instance, quill is fragmented producing segments from the outer cortex (indicated as I in Figure 8(c)) and the internal structure (II in Figure 8(c)). Both have different grade of interaction with soil, since their morphology is a key parameter, as it was described taking into account the

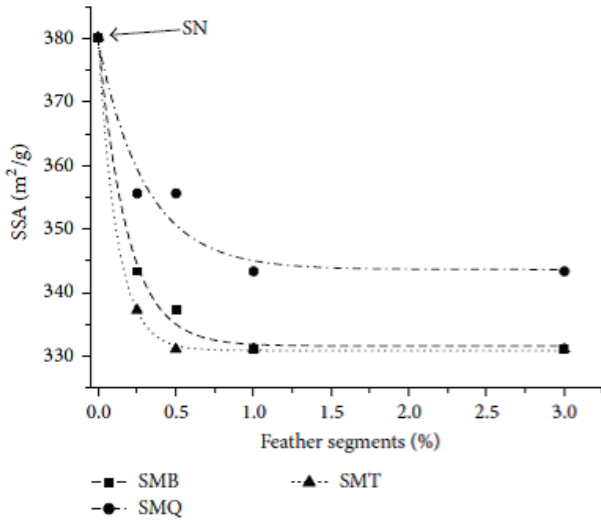


FIGURE 9: Specific surface areas (SSA) for the different percentages of keratin segments used as soil modifiers.

honeycomb structure. The presence of fine fibers and quill in the total fiber is a useful advantage in the adhesion of fine particles of soil over the surface of total fiber as can be appreciated in Figure 8(d). The morphological features and interaction between the three types of segments and soil are reflected in final swelling properties, since soil modified with barbs shows the highest degree of modification as was discussed before.

Taking into account that specific surface area of soils (SSA) is an important parameter to quantify interaction processes at the liquid-solid interface [43], it is very useful to corroborate the results explained above, since SSA is related to the capability of soil to adsorb water and therefore involves free swell index and liquid limit of soil [39]. Thus, if SSA values are high, then the expansive potential is higher too. The SSA results obtained from natural soil and soil modified with the three types of feather segments are showed in Figure 9. It is clearly appreciated that SSA values decrease as the percentage in keratin segments is increased. In addition the type of segments also has a noticeable effect on the SSA behavior. Total fiber and barbs have similar tendencies, although the lowest value was obtained with total fiber. The soil modified with quill presents the highest values; this is consequence of the free voids observed in the internal structure that can retain water as was explained before.

#### 4. Conclusions

In agreement with the results obtained in the oedometer ( $e$ - $\log p$  curves), it was concluded that soils modified with barbs present the lower values in swelling pressure. The soil modified with 3% of barbs has a value of 28.01 kPa; this is the smallest value found in our soil samples, and it represents a reduction of 44% in swelling pressure compared to natural soil without reinforcement.

On the other hand, void ratio is also an important parameter, since if it decreases the possible expansion is also

diminished. This response is produced due to the fact that the space between the particles is reduced and the possibility to infiltrate water is also reduced. In this case, the behavior of void ratio is strongly influenced by the structural features of feather segments, since quill fragments are hollow. Thus the order of initial void ratio behavior was quill > total fiber > barbs > natural soil.

Modification with quill also provides a good performance taking into account the results of degree of saturation. Higher values reached for this parameter imply that soil is less susceptible to undergoing harmful expansion. The results allow observing that general performance of degree of saturation was following the next order: quill > barbs > total fiber > natural soil.

On the other hand, specific surface area results show also a better behavior for soil modified with feather segments, since all modified samples present lower values than natural soil.

Therefore it is possible to conclude that the proven feather segments effectively can be used as ecological modifiers for expansive soils, taking advantage of this structural material obtained from chicken feathers and changing natural properties of soil.

#### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to M. Sc. Alicia del Real López for her technical assistance in SEM micrographs, to Centro de Geociencias, UNAM, and to Dr. Mariana Vega-González for her assistance in X-Ray diffraction analysis. Financial support from CONACyT, as Ph.D. Scholarship, is gratefully acknowledged by Elda Montes-Zarazúa. Article: In memoriam Dr. Adolfo M. Espíndola-González (1977–2014).

#### References

- [1] A. Seco, F. Ramírez, L. Miqueleiz, and B. García, "Stabilization of expansive soils for use in construction," *Applied Clay Science*, vol. 51, no. 3, pp. 348–352, 2011.
- [2] B.-T. Wang, C.-H. Zhang, X.-L. Qiu, E.-Y. Ji, and W.-H. Zhang, "Research on wetting-drying cycles' effect on the physical and mechanical properties of expansive soil improved by OTAC-KCl," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, Article ID 304276, 7 pages, 2015.
- [3] B. V. S. Viswanadham, B. R. Phanikumar, and R. V. Mukherjee, "Swelling behaviour of a geofiber-reinforced expansive soil," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 27, no. 1, pp. 73–76, 2009.
- [4] W.-H. Zhang, H.-W. Zheng, J.-W. Qi, and B.-T. Wang, "Experimental study on the feasibility of using water glass and aluminum sulfate to treat complications in high liquid limit soil subgrade," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, Article ID 457978, 7 pages, 2015.
- [5] H. Nowamooz and F. Masrouri, "Volumetric strains due to changes in suction or stress of an expansive bentonite/silt mixture treated with lime," *Comptes Rendus—Mecanique*, vol. 338, no. 4, pp. 230–240, 2010.

- [6] A. A. Al-Rawas, A. W. Hago, and H. Al-Sarmi, "Effect of lime, cement and saroj (artificial pozzolan) on the swelling potential of an expansive soil from Oman," *Building and Environment*, vol. 40, no. 5, pp. 681–687, 2005.
- [7] Y. Wu, Y. Li, and B. Niu, "Assessment of the mechanical properties of sisal fiber-reinforced silty clay using triaxial shear tests," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, Article ID 436231, 9 pages, 2014.
- [8] A. Hamidi and M. Hooresfand, "Effect of fiber reinforcement on triaxial shear behavior of cement treated sand," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 36, pp. 1–9, 2013.
- [9] S. M. Hejazi, M. Sheikhzadeh, S. M. Abtahi, and A. Zadhoush, "A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 100–116, 2012.
- [10] J. Petric-Gray, C. Galán-Marín, C. Rivera-Gómez, R. Rodríguez-García, and P. Osta-Fort, "On soil stabilization with alginate and wool for construction industry," in *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT '09)*, Bath, UK, September 2009.
- [11] B. R. George, A. Evazynajad, A. Bockarie, H. McBride, T. Bunik, and A. Scutti, "Keratin fiber nonwovens for erosion control," in *Natural Fibers, Plastics and Composites*, F. T. Wallenberger and N. E. Weston, Eds., pp. 67–81, Springer, New York, NY, USA, 2004.
- [12] S. Huang, X. Ding, Y. Zhang, and W. Cheng, "Triaxial test and mechanical analysis of rock-soil aggregate sampled from natural sliding mass," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, Article ID 238095, 14 pages, 2015.
- [13] C.-S. Tang, B. Shi, and L.-Z. Zhao, "Interfacial shear strength of fiber reinforced soil," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 28, no. 1, pp. 54–62, 2010.
- [14] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza, and V. M. Castaño, "Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers," *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 23, no. 2, pp. 162–178, 2005.
- [15] M. S. Chauhan, S. Mittal, and B. Mohanty, "Performance evaluation of silty sand subgrade reinforced with fly ash and fibre," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 26, no. 5, pp. 429–435, 2008.
- [16] K. Ghavami, R. D. Toledo Filho, and N. P. Barbosa, "Behaviour of composite soil reinforced with natural fibres," *Cement and Concrete Composites*, vol. 21, no. 1, pp. 39–48, 1999.
- [17] J. Prabakar and R. S. Sridhar, "Effect of random inclusion of sisal fibre on strength behaviour of soil," *Construction and Building Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 123–131, 2002.
- [18] F. Ahmad, F. Bateni, and M. Azmi, "Performance evaluation of silty sand reinforced with fibres," *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 28, no. 1, pp. 93–99, 2010.
- [19] H. Güllü and A. Khudir, "Effect of freeze-thaw cycles on unconfined compressive strength of fine-grained soil treated with jute fiber, steel fiber and lime," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 106–107, pp. 55–65, 2014.
- [20] M. Segetin, K. Jayaraman, and X. Xu, "Harakeke reinforcement of soil-cement building materials: manufacturability and properties," *Building and Environment*, vol. 42, no. 8, pp. 3066–3079, 2007.
- [21] D.-G. Lin, B.-S. Huang, and S.-H. Lin, "3-D numerical investigations into the shear strength of the soil-root system of Makino bamboo and its effect on slope stability," *Ecological Engineering*, vol. 36, no. 8, pp. 992–1006, 2010.
- [22] A. E. M. K. Mohamed, "Improvement of swelling clay properties using hay fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 242–247, 2013.
- [23] C. Galán-Marín, C. Rivera-Gómez, and J. Petric, "Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 8, pp. 1462–1468, 2010.
- [24] F. Aymerich, L. Fenu, and P. Meloni, "Effect of reinforcing wool fibres on fracture and energy absorption properties of an earthen material," *Construction and Building Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 66–72, 2012.
- [25] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza, and V. M. Castaño, "Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers," *Composites Part B: Engineering*, vol. 38, no. 3, pp. 405–410, 2007.
- [26] M. A. Meyers, P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, and Y. Seki, "Biological materials: structure and mechanical properties," *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 1, pp. 1–206, 2008.
- [27] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. de Icaza, and V. M. Castaño, "Hierarchical microstructure in keratin biofibers," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 9, no. 2, pp. 1282–1283, 2003.
- [28] M. Zhan and R. P. Wool, "Mechanical properties of chicken feather fibers," *Polymer Composites*, vol. 32, no. 6, pp. 937–944, 2011.
- [29] C. G. Flores-Hernández, A. Colín-Cruz, C. Velasco-Santos et al., "All green composites from fully renewable biopolymers: chitosan-starch reinforced with keratin from feathers," *Polymers*, vol. 6, no. 3, pp. 686–705, 2014.
- [30] ASTM, "Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass," ASTM D2216-98, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, USA, 1998.
- [31] ASTM International, *ASTM D7263-09, Standard Test Methods for Laboratory Determination of Density (Unit Weight) of Soil Specimens*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, USA, 2009.
- [32] ASTM, "Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer," ASTM D854-02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, USA, 2002.
- [33] ASTM, "Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System)," ASTM D2487-00, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, USA, 2000.
- [34] ASTM International, *ASTM D4318-00, Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, USA, 2000.
- [35] ASTM, "Standard test method for shrinkage factors of soils by the mercury method," ASTM D427-04, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, USA, 2004.
- [36] ASTM International, *ASTM D4546-03, Standard Test Methods for One-Dimensional Swell or Settlement Potential of Cohesive Soils*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, USA, 2003.
- [37] P. T. Hang and G. W. Brindley, "Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)," *Clays and Clay Minerals*, vol. 18, no. 4, pp. 203–212, 1970.
- [38] R. Greene-Kelly, "The specific surface areas of montmorillonites," *Clay Minerals Bulletin*, vol. 5, no. 31, pp. 392–400, 1964.

- [39] P. V. Sivapullaiah, B. G. Prasad, and M. M. Allam, "Methylene blue surface area method to correlate with specific soil properties," *Geotechnical Testing Journal*, vol. 31, no. 6, pp. 503–512, 2008.
- [40] "Standard method of test for the qualitative detection of harmful clays of the smectite group in aggregates using methylene blue," AASHTO TP 57-06, American Association of State and Highway Transportation Officials, Washington, DC, USA, 2006.
- [41] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. D. Icaza, and V. M. Castaño, "Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate)," *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8233–8238, 2005.
- [42] S. Tripathy, K. S. Subba Rao, and D. G. Fredlund, "Water content—void ratio swell-shrink paths of compacted expansive soils," *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 39, no. 4, pp. 938–959, 2002.
- [43] F. Macht, K. Eusterhues, G. J. Pronk, and K. U. Totsche, "Specific surface area of clay minerals: comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas ( $N_2$ ) and -liquid (EGME) adsorption methods," *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 1, pp. 20–26, 2011.

## ***ARTÍCULO II***

El presente artículo fue enviado el día jueves 09 de agosto de 2018, a la revista Soil Research cuyo factor de impacto es de 1.591, el mismo se encuentra con los siguientes autores y título:

Elda Montes-Zarazúa, Arturo Colín-Cruz, Ana Laura Martínez-Hernández, María de la Luz Pérez-Rea and Carlos Velasco-Santos, “Modification of Compression Resistance and Water Retention as Effect of Keratin Fiber Reinforcement for Expansive Soils”.

En este artículo se incluyeron los resultados de:

- Pruebas de resistencia triaxiales consolidadas drenadas
- Curvas de retención
- Contracción lineal
- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Datos básicos de caracterización del suelo natural, como son: humedad, límites de Atterberg, clasificación, etc.

Los resultados usados para este segundo artículo representan el 35% del avance experimental del trabajo de investigación.

**“Modification of Compression Resistance and Water Retention as Effect of Keratin Fiber Reinforcement for Expansive Soils”**



Soil Research <onbehalf@manuscriptcentral.com>  
vie 10/08/2018 01:22 a.m.  
Para: elda\_montes@hotmail.com ✉

10-Aug-2018

Dear Miss Montes-Zarazua:

A manuscript titled MODIFICATION OF COMPRESSION RESISTANCE AND WATER RETENTION AS EFFECT OF KERATIN FIBER REINFORCEMENT FOR EXPANSIVE SOILS (SR18235) has been submitted to Soil Research.

You are listed as a co-author for this manuscript. The online peer-review system, ScholarOne Manuscripts, automatically creates a user account for you. Your USER ID and PASSWORD for your account is as follows:

Site URL: <https://mc.manuscriptcentral.com/csiro-sr>

USER ID: [elda\\_montes@hotmail.com](mailto:elda_montes@hotmail.com)

PASSWORD: For security reasons your password is not contained in this email. To set your password click the link below.

[https://mc.manuscriptcentral.com/csiro-sr?URL\\_MASK=151524dc24064dcab992a9d705bfda83](https://mc.manuscriptcentral.com/csiro-sr?URL_MASK=151524dc24064dcab992a9d705bfda83)

You can use the above USER ID and PASSWORD (once set) to log in to the site and check the status of papers you have authored/co-authored. Please log in to <https://mc.manuscriptcentral.com/csiro-sr> to update your account information via the edit account tab at the top right.

Thank you for your participation.

Sincerely,

Soil Research Editorial Office

Soil Research



**MODIFICATION OF COMPRESSION RESISTANCE AND WATER RETENTION AS EFFECT OF KERATIN FIBER REINFORCEMENT FOR EXPANSIVE SOILS**

Journal:	<i>Soil Research</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Research paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Montes-Zarazua, Elda; Universidad Autónoma del Estado de México, Posgrado en Ciencias Ambientales, Facultad de Química Colín-Cruz, Arturo; Universidad Autónoma del Estado de México Martinez-Hernandez, Ana; Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Querétaro, División de Estudios de Posgrado e Investigación Pérez-Rea, María; Universidad Autónoma de Querétaro, División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería Velasco-Santos, Carlos; Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Querétaro, División de Estudios de Posgrado e Investigación
Keyword:	Aggregate stability, Arid-semiarid regions, Clay

SCHOLARONE™  
Manuscripts

<http://mc.manuscriptcentral.com/csiro-sr>

**MODIFICATION OF COMPRESSION RESISTANCE AND WATER RETENTION AS  
EFFECT OF KERATIN FIBER REINFORCEMENT FOR EXPANSIVE SOILS**

Running head: Keratin fiber as expansive soil reinforcement

E. Montes-Zarazúa<sup>A</sup>, A. Colín-Cruz<sup>A</sup>, A. L. Martínez-Hernández<sup>B D</sup>, M. L. Pérez-Rea<sup>C</sup>, and  
C. Velasco-Santos<sup>B</sup>

<sup>A</sup> Posgrado en Ciencias Ambientales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del  
Estado de México, Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan, 50120, Toluca, México.

<sup>B</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de  
México/Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico s/n Esq. Gral. Mariano  
Escobedo, Col. Centro Histórico, 76000, Querétaro, México.

<sup>C</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro  
de las Campanas, 76160, Querétaro, Querétaro, México.

<sup>D</sup> Corresponding autor. E-mail: almh72@gmail.com

**Abstract**

Reinforcement of expansive clay soil by keratin fibers represents an interesting opportunity to involve materials science and geotechnical engineering research in order to solve the instability of wetting and drying caused movements in swelling soils. This work investigated the effect of keratin fibers obtained from chicken feathers as reinforcement for stabilizing expansive soil. The randomly distributed fibers provoked increases in both; the deviator stress and modulus of elasticity and restrain the swelling tendency of the problematic soil. Keratin fibers from chicken feathers have significant structural differences, so that three kinds of feather segments were included as reinforcement:

barbs, quill and barb-quill mixed. This allows observing the influence of keratin structure on the expansive soil behavior. In addition the effect of reinforcement content was also studied varying the weight percentages of fibers from: 0.25, 0.50, 1.00 and 3.00. Keratin fibers were obtained from poultry agroindustry wastes, therefore this study contributes to give a useful application for this material instead of dispose it causing environmental problems.

**Additional keywords:** Chicken feather, stabilization, suction, triaxial test, clay, waste reuse.

### Introduction

Expansive soils are characterized by considerable volume increase upon inundation and significant shrinkage as they lose water. Therefore, structures built on these kinds of soils can undergo severe damages, which could be from minor pavement cracking or interior finishes in buildings to irreparable displacements of footings and superstructure elements (Al-Shamrani and Dhowian 2003; Olgun 2013). Expansive clay soils are amply distributed worldwide, and because of their inherent characteristics can cause pronounced damages in infrastructure and buildings, which are aggravated as function of climatic conditions and wide variations in the rainfall (Seco *et al.* 2011).

On the other hand, due to a specific boundary between expansive and non-expansive soils is still discussion argument (Fityus and Buzzi 2009) more research is needed to solve problematic behavior in these soils. One of the most important alternatives to improve the behavior of expansive soils is stabilization. This is a process in which natural soils are treated to take advantage of their best properties under severe climate conditions or to increase their shear stress resistance; the geotechnical performance can be assured by stabilization. Thus, stabilization corrects resistance deficiency, as well as diminishes plastic index, through physical, chemical and mechanical procedures. These could be

combined or alone, but all improve mechanical resistance, volume stability, durability and permeability. Physical stabilization involves physical changes in soil structures; sometimes these can be induced by mixing soil with discrete fibers. Different authors showed that these mixtures improved the strength behavior of expansive soils (Viswanadham *et al.* 2009, Petric-Gray *et al.* 2009, Akbulut *et al.* 2007), diminished the swell potential and the vertical swelling pressure (Phanikumar and Singla 2016), increased the compressive strength and decreased the linear shrinkage (Dang *et al.* 2016).

A remarkable advance in soil research field, due to environmental considerations together with important results, is the fact that soil stabilization can be achieved by using natural fibers, such as: coconut (Hejazi *et al.* 2012; Chauhan *et al.* 2008), sisal (Ghavami *et al.* 1999; Prabakar and Sridhar 2002), palm (Ahmad *et al.* 2010), jute (Güllü and Khudir 2014; Hejazi *et al.* 2012), flax (Segetin *et al.* 2007), barely straw (Hejazi *et al.* 2012), bamboo (Hejazi *et al.* 2012; Lin *et al.* 2010), and hay (Mohamed 2013). An interesting proposal was given by Petric-Gray *et al.* (2009) through the use of wool in soil stabilization. They observed significant increases in mechanical resistance using wool and compared to unstabilized soils. Wool is rich in keratin, as well as fiber from chicken feathers.

Chicken feathers are mainly composed by keratin, which is a fibrillar protein, with outstanding characteristics such as: durability, insolubility in the majority of organic solvents and chemically unreactive. The natural materials constituted by this protein have been proved as suitable to exposure to severe environmental conditions, as can be observed in hair, wool and feathers (Martínez-Hernández *et al.* 2005).

Poultry feathers, that could be a natural source of highly structured fibers, have been considered as waste and complicated disposal challenge. However in the last decade they have attracted the attention as source of keratin fibers applied to reinforce different polymer matrices (Martínez-Hernández and Velasco-Santos 2012; Flores-Hernández *et al.*

2017). Keratin, from poultry feathers, is a fibrous protein that has high stability due to its self-assembled hierarchical structure (Martínez-Hernández *et al.* 2007).

Taking into account the successful of keratin fibers as reinforcement in polymeric composites, and accordingly to Li and Zornberg (2013), that considered the fiber-soil mixture as a composite, this natural fiber was studied by first time as an expansive soil stabilizing agent (Montes-Zarazúa *et al.* 2015). Now, in this report, chicken feather keratin segments were mixed as fibers with expansive clay soil and showed an increase in their compression resistance. Triaxial tests were performed on compacted mixtures in order to identify the optimum content of fibers and which kind of segment (quill, barbs or total fiber) has the best influence in the resistance increasing.

## Materials and methods

### *Materials*

#### *Keratin fibers from chicken feathers*

Keratin fibers were obtained from chicken feathers by the following procedure. After leaving the poultry processing plant, where feathers were kindly provided as waste, these were washed with ethanol and water, finally were dried with an air stream. At the end of this process, feathers were clean, sanitized and odor free raw material. Then, dried feathers were cut with blades and separated in three segments: barbs (B), rachis or quill (Q), and partially cut feathers which include barbs and quill mixed (T), this last was called total fiber. A photograph of feather segments is showed as figure 1.

(Figure 1)

#### *Expansive soil*

The natural soil used for this study was obtained from Santa Fe, Queretaro, Mexico, located at 20°35'12.21"N – 100°26'50.65"W (about 5 km South from Queretaro City). The climate is considered as semi-desertic with 552.2 mm of water rain for a period from 1921

to 2015. This soil is considered as active natural clay. Soil samples were obtained from open cut on the site, sheltered in plastic bags and transported to laboratory to be tested. The bags were filled separately with soil samples taken from 0.60 m. Characterization of this soil involved a routine classification and mechanical parameter tests. Atterberg limits, specific gravity and particle-size distribution were determined in accordance with the American Society for Testing and Materials (ASTM) test standards. The average values of liquid limit, plastic limit, and shrinkage limit were obtained as is described in ASTM D4318-00, (2000). On the other hand, average specific gravity, unit weight and natural moisture content were obtained according to ASTM D854-14, (2014); ASTM D7263-09, (2009); ASTM D2216-98,(1998) respectively. Size of particles contained in soil was characterized by ASTM D2487-00, (2000). The mineralogical composition of clay constituents of soil were investigated using X-Ray diffraction analysis on Miniflex (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

#### *Methods*

##### *Preparation of samples*

Dry soil was initially prepared with water in order to maintain the natural conditions of unit weight and moisture. This preparation was done by mixing dry soil samples with adequate quantities of distilled water that correspond to the natural moisture. After, wet soil samples were mixed separately with three kinds of feather fibers: quill, barbs and total fiber. Four different quantities of keratin fibers from feather segments were used as soil modifiers: 0.25, 0.50, 1.00 and 3.00 wt %, in addition a control sample without keratin was prepared and evaluated. Once mixed, keratin fiber-soil samples were preserved at room temperature until they were required for the different analysis. The nomenclature used for samples of soil modified with keratin fibers is described in table 1.

(Table 1)

*Tests conducted*

Triaxial compression test is amply used for determining strength and stress-strain properties of soils (Sheng *et al.* 1997). These characteristics can be modified if reinforcements as fibers are included. The specimens for triaxial tests were conformed to 36.55 mm in diameter and 90 mm in high. These were prepared taking into account maintaining their specific gravity and moisture, thus the necessary amount of soil was mixed with different percentages of keratin fibers and the adequate quantity of water to reach a humidity content of 27.86 %. Once keratin fiber-soil mixtures were conditioned, these were compacted into three equal layers using an appropriate mould. Previously the mold was covered inside with lubricant in order to lessen the fracture risk of specimens during extraction from frame. Compacting load was applied until the soil contained into the frame attained a height/diameter ratio between 2 and 2.5. During the layers compaction procedure, the exposed surfaces were scoured in an attempt to provide a reasonable physical grip between the layers. After extraction of each sample from the mould, the triaxial tests were immediately started.

The confinement pressures used in triaxial tests were 0.5 and 1 kg cm<sup>-2</sup>, and were applied by an air compressor directly connected to triaxial cell, which was filled with water.

Soil-water characteristic curves (SWCCs) are amply used to ascertain unsaturated soil mechanical properties. SWCCs have become an essential tool in the implementation of unsaturated soil mechanic into geotechnical engineering practice. SWCCs describe the connection between the strength of unsaturated soil and water content (Tao *et al.* 2017). In this context, different technical approaches to determinate unsaturated soil properties have been proposed according to the diversity of physical process related to unsaturated soils (Fredlund *et al.* 2011). Specifically, in this research the SWCCs were depicted as function of suction values evaluated for both: natural and reinforced by keratin soils. The followed procedure was according to the ASTM D5298-94 (1994).

On the other hand, the shrinkage limit (SL) is a significant parameter for expansive soils since it is closely related to water content in soil, which through a dry process does not undertake any change in volume. The procedure to determine this parameter was according to ASTM D427-04 (2004).

#### *Characterization techniques*

Thermal analyses of natural and modified soils were carried out through Differential Scanning Calorimetry (DSC). These were realized from 25 to 600 °C, under nitrogen atmosphere and by a heat rate of 10 K min<sup>-1</sup>. The DSC equipment was a TGA/DSC; Nalitek, STA 449 F3 Jupiter.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed to analyze keratin fibers-soil mixture with 3 wt % of reinforcement. These samples have more feasibility to found zones with feather-soil interactions. The equipment was a JEOL model SM-6060LV microscope at 5-20 kV and high vacuum. The elected keratin fibers-soil mixtures were prepared as usual for non-conductive samples and vacuum-coated with gold at 7×10<sup>-2</sup> mBar using Argon in a Sputter Coater EMS 550 with a final coat around 120 nm.

#### **Results**

Soil characterization included the average values of liquid limit, plastic limit and shrinkage, which were found as 85.51 %, 33.19 % and 14.51 % respectively. This soil had an average specific gravity of 2.67, its unit weight corresponded to 1.69 T m<sup>-3</sup> and natural moisture content was 27.86 %. In addition, soil contained 2% of sand-size particles (4.75-0.075 mm) and 98 % of clay-size particles (<0.075 mm). Therefore, it can be classified as CH (clay of high plasticity), according to the Unified Soil Classification System (USCS). Typical cross-section, *in situ* moisture content, and classification of soil from Santa Fe,

Queretaro are showed in figure 2. The XRD pattern revealed that the predominant minerals are montmorillonite with minor amounts of illite.

(Figure 2)

The interaction between segments of feathers and finer grain matrices from soil should affect the overall strength behavior. In order to investigate this effect and identify if there is a relation between suction findings and mechanical response of soil, triaxial tests and retention curves were conducted. Table 2 shows the results obtained from stress-strain analysis. Deviator stress of natural soil increased as confining pressure was augmented. These results also exhibited improvements in deviator stress values for all reinforced samples when confining pressure of  $0.50 \text{ kg cm}^{-2}$  was applied. Besides, with  $1.00 \text{ kg cm}^{-2}$  as confining pressure only two reinforced soils showed values below the natural soil ( $2.26 \text{ kg cm}^{-2}$ ). These were soil reinforced with 0.5 wt % of barbs ( $2.06 \text{ kg cm}^{-2}$ ) and soil reinforced with 1 wt % of quill ( $2.06 \text{ kg cm}^{-2}$ ).

The best values for deviator stress using  $0.50 \text{ kg cm}^{-2}$  as confining pressure were found with soil reinforced with 3 wt % of barbs ( $2.34 \text{ kg cm}^{-2}$ ), followed by 0.5 wt % of total fiber as reinforcement ( $2.33 \text{ kg cm}^{-2}$ ) and with 0.25 wt % of quill ( $2.19 \text{ kg cm}^{-2}$ ). In the case of  $1.00 \text{ kg cm}^{-2}$  as confining pressure the highest values correspond to 0.25 wt % of quill ( $3.46 \text{ kg cm}^{-2}$ ), 1 wt % of barbs ( $3.13 \text{ kg cm}^{-2}$ ) and 3 wt % of barbs ( $2.90 \text{ kg cm}^{-2}$ ). Therefore, with respect to deviator stress a better performance was obtained with incorporation of different segments of feathers.

The failure strains achieved by reinforced soils are also showed in table 2. These were lower than that for natural soil; this fact indicates that feather keratin segments provide rigidity to the mechanical behavior of reinforced soil.

On the other hand, a useful dimensionless parameter, called “strength ratio” ( $S_r$ ), was proposed by Prabakar and Sridhar (2002), which was defined as the ratio of shear strength of reinforced soil to shear strength of unreinforced soil:

$$S_r = (\sigma_1 - \sigma_3)_{Reinforced\ soil} / (\sigma_1 - \sigma_3)_{Unreinforced\ soil} \quad (1)$$

Where  $\sigma_1$  and  $\sigma_3$  are compression and tension stresses respectively. The strength ratio values for all reinforced soils are showed in table 2. This parameter decreased as confining pressure was increased. The highest strength ratio was obtained with reinforcement of 3 wt % of barbs; the corresponding value for this sample was 2.00, which represented an increasing of 200.28 % as increment,  $0.50 \text{ kg cm}^{-2}$  was applied as confining pressure.

When confining pressure was increased as  $1.00 \text{ kgcm}^{-2}$ , the highest strength ratio was obtained with 0.25 wt % of quill as reinforcement and corresponded to an increasing of 153.27 % with respect to unreinforced soil.

In addition, types of feather segments and reinforcement percentages play an important role in both cohesion performance and internal friction angle. These are also summarized in table 2. Natural soil had a cohesion value of  $0.22 \text{ kg cm}^{-2}$ , which was increased for almost all reinforced samples, only quill reinforcement at 0.25 wt % and 0.5 wt % decreased below the natural soil. In the case of barbs as reinforcement, the best cohesion value was reached with 0.5 wt % and corresponds to  $0.85 \text{ kg cm}^{-2}$ . 3 wt % of quill as reinforcement obtained  $0.68 \text{ kg cm}^{-2}$ , whereas for total fiber, the highest value was  $0.73 \text{ kg cm}^{-2}$  achieved with 0.5 wt % of reinforcement.

Internal friction angle measurements vary with fiber content, but with a non-linear trend; this is showed in table 2. This behavior coincides to other results reported with oil palm fibers (Ahmad *et al.* 2010) and sisal fibers (Prabakar and Sridhar 2002) used as reinforcements. The highest value was  $31^\circ$ , achieved with barbs reinforcement at 1 wt %. In spite of the variability, results allowed assuming that the type of segment influenced this

parameter, since only total fiber reinforcement showed a slight trend, and the other two reinforcements changed without any tendency. All mixtures of total fiber reinforcement presented higher results than the value for natural soil. This behavior can be explained taking into account the morphological features of total fibers; that could cause fibers got stuck in soil mechanically. This is appreciated in SEM micrographs of figure 3, which shows physical contact of keratin fibers reinforcing clay soil. Specifically figure 3d presents a clear zone with soil particles adhered to total fiber surface.

(Table 2)

(Figure 3)

Soil suction is an important issue because is one of the stress state variables controlling the behavior of the soil. The total suction in soils involves two parts: a) the osmotic suction, which results from the forces exerted on water molecules as result of the chemical activity of the soil; and b) the matric suction, which represents the relation between air-water interfaces existing in unsaturated soil (Nelson and Miller 1992). In addition, defining initial and final *in situ* stress conditions of soils is needed to predict volume changes in soil mechanics analysis. In fact, stress state in unsaturated soils is defined by suction, and volume changes in expansive soils are generally caused by moisture variations that cause changes in the suction stress state variable. Therefore, results in this context are necessary to determine if keratin fiber reinforcements are capable to modify the original suction values of natural soil.

Figure 4 shows retention curves of total suction in soil reinforced with barb fibers. Wetting curves (figure 4a) show that soil reinforced with 3 wt % had an initial suction value similar to that one observed in natural soil. The other soils with less quantities of reinforcement presented lower suction values at the initial stage. The soil with 1 wt % of barbs remained unchanged, since it preserved suction values below natural soil for all percentages of water content. In the case of soil with 0.25 wt % of barbs the same behavior was observed

until 19.48 % of water content was achieved, at this point the reinforced soil followed exactly the same behavior as natural soil. Whereas for soil reinforced with 0.5 wt % the behavior changed several times along the curve. At the initial stage and until 26.29 % of water content was reached, this soil had lower suction values than natural soil, but after, it showed a short range between 26.29 % and 32.44 % with suction values lightly higher than natural soil. Finally from 32.44 % the suction was again lower than natural soil behavior. In the case of soil reinforced with 3 wt % of barbs, after the initial value (similar to natural soil), it had higher suction values until 25.26 % of water was reached. At this point, reinforced soil changed its behavior to have lower suction results, but at 35.96 % of water content reinforced soil and natural soil had exactly the same suction: 20.24 kg cm<sup>-2</sup>. Figure 4b shows water content as function of suction behavior during dry process. The graph shows that all reinforced soils had lower suction values than natural soil; the soil composites maintained a similar tendency along all water retention range.

(Figure 4)

The Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used in order to study soil organic matter (SOM), but also feather keratin contributions to thermal behavior of soil. The organic matter in soils is constituted by microorganisms, plants and animal residues, which usually undergo decomposition process producing chemical and biological substances from the breakdown products (Salgado *et al.* 2004). DSC curves (figure 5) show two well defined signals. The first one, for natural soil, was in the range from 30 °C to 147 °C and was assigned to dehydration process and to the loss of volatile substances. Reinforced soil with 0.25 wt % of barbs presented this peak in the same interval; soils with 0.50 wt % and 1.00 wt % of barbs showed this peak from 30°C to 100 °C and with 3.00 wt % of barbs the peak finished until 190 °C. Notable increments in this peak were observed when keratin fibers were added. These increases were studied through the enthalpy involved in dehydration stage. Table 3 presents enthalpy values calculated from DSC curves.

Keratin dehydration process implies the loss of three different types of water: free, loosely bounded and chemically bounded water, the last one requires a large amount of energy to be separated. This is due to chemically bounded water has interaction with negatively and positively groups of the protein chains and forms hydrogen bonds with groups such as: amide, carboxyl and hydroxyl (Martínez-Hernández *et al.* 2005). These results show the capability given to the soil to retain water if keratin barb fibers are added as reinforcement. The second peak observed in DSC curves is related to the combustion and degradation of the soil organic matter (Salgado *et al.* 2004). The modified soils presented this peak in the temperature range from 591 to 654 °C, whereas for natural soil this peak finished at 663 °C. The table 3 shows the enthalpy values corresponding to organic matter combustion of natural soil and reinforced soils. Composite soils had lower values than the natural soil, except soil reinforced with 3.00 wt % of barbs, where the enthalpy of combustion matter was higher than the natural soil.

(Figure 5)

(Table 3)

Figure 6 shows total suction curves for soils reinforced with quill. All composite soils had lower suction values during wetting process (figure 6a) until 15 % of water content was reached. At this point soil reinforced with 0.25 wt % and 1.00 wt % of quill observed a slight shift towards higher suction values. Whereas, soil with 0.50 wt % of quill presented the lowest suction value. Reinforced soils showed similar suction behavior with respect to natural soil during drying process (figure 6b). All the samples had lower suction values than natural soil. In addition it is important to denote that soil reinforced with 3 wt % of quill had the best behavior in both drying and wetting processes, since this sample presented the less suction value, but the more content of water.

(Figure 6)

The DSC profiles of reinforced soils with quill (figure 7) presented the two well defined peaks described above. The first one was in the range from 30 °C to 115-150 °C and showed clear differences in enthalpy between reinforced soils and natural soil. Table 3 shows the enthalpy at dehydration process, all the values for modified soils were higher than the value for natural soil. This fact can be due to change on the capacity to retain water in reinforced soils, which require more energy to release water. The second peak for the composite soils was in the range from 709 to 748 °C, higher than the peak for natural soil; only soil with 1.00 wt % showed this peak from 422 °C to 618 °C. The enthalpy values for organic matter combustion in reinforced soils with 0.25 wt %, 0.50 wt % and 3.00 wt % were greater than the natural soil (table 3), but soil with 1.00 wt % of quill showed a value smaller than the natural soil.

(Figure 7)

Figure 8 shows retention curves of total suction in soil modified with total fibers. For this series all the samples had lower suction values during wetting process (figure 8a), until 37.5 % of water content was reached, at this point soil modified with 0.25 wt % of total fiber observed a slight shift towards higher suction values. During dry process, all the samples had lower suction values, until 37 % of water content was gotten. At this point, reinforced soils with 0.25 wt % and 0.50 wt % of total fiber observed a slight towards higher suction values (figure 8b). Soil with 3.00 wt % of total fiber presented the lowest suction values along the entire test. In both processes all reinforced soils with total fibers presented higher values of water content. This is favorable for the soil since could reduce the potential of expansion when water content is increased.

(Figure 8)

Comparable to the other keratin segments, the soils reinforced with total fibers (figure 9) also presented two well defined peaks in DSC curves. The first one showed similar values for reinforced and natural soils, only different values regarding to enthalpy were detected.

The enthalpy values were higher in reinforced soil than in natural soil (table 3). The second peak for modified soils was in the range from 616 to 703 °C nearby to the peak observed for natural soil. In the case of 0.50 wt %, the range for the second peak initiated around 336 °C and its value was the highest for all types and percentages of reinforcement.

(Figure 9)

Most of the reinforced soils presented an increment in the required energy to release the free water that is included as part of the keratin segments. The permanence of this water preserves hydrated soil during periods of drought and thus the volumetric variations could be lower. This property was showed in all DSC curves and also was observed when water was added in the suction test. The hydrophobic behavior of keratin segments can be appreciated in figure 10, where a water drop remained in the surface of reinforced soil, and only was adsorbed in certain sites without keratin presence.

(Figure 10)

The shrinkage limit data (SL) observed for soils allow us to define their heave potential, so SL was studied for the three keratin segments used to reinforce soil. The results demonstrated that SL was increased as the reinforcement percentage was augmented. The SL values for all reinforced and natural soils are showed in table 4.

(Table 4)

### **Conclusions**

The keratin segments are excellent reinforcements for soils, due to increase resistance and saturation degree, prevent water adsorption and retain water, in consequence added keratin decrease the expansive potential in soils. The principal stress ratio at failure increases as reinforcement content increases; however, the effect of fiber content decreases as confining pressure increases.

Thus, reinforcements obtained from chicken feathers not only decrease the swelling pressure to decrease the shrinkage limit, but also increase modulus of elasticity and deviator stress. The keratin segments decrease the impact in the expansive properties of soil and increase the compression resistance, which provides greater stability for buildings constructed on these soils.

DSC analysis show that energy needed to lose the free water in the modified soil is higher than the value for natural soil. This indicates that keratin segments not only allow maintaining less free water in the soil, but the water that is already included remains because it is needed more energy to be loosen. If keratin content is increased, soil would require more energy to release water.

The best performance for barbs as reinforcement of expansive clay soil was found at 3 wt %, due to this caused modulus of elasticity and deviator stress increasing, even though its shrinkage limit is somewhat higher than natural soil. In the case of reinforcement with quill, the most relevant results were obtained for the sample with 0.25 wt %. Finally, the modified soil with total fiber which presents better behavior was sample with 0.50 wt %.

#### **Acknowledgements**

The authors are grateful to Dr. Efraín Rubio-Rosas for his technical assistance in TG/DSC, to Centro de Geociencias, UNAM and Dr. Mariana Vega-González for her assistance in X-Ray diffraction analysis and Scanning Electron Microscopy. Financial support from CONACyT, as Ph.D. Scholarship, is gratefully acknowledged by Montes-Zarazúa.

#### **Conflicts of Interest**

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

## References

Ahmad F, Bateni F, Azmi M (2010) Performance evaluation of silty sand reinforced with fibres. *Geotextiles and Geomembranes* **28**, 93-99.

Akbulut S, Arasan S, Kalkan E (2007) Modification of clayey soils using scrap tire rubber and synthetic fibers. *Applied Clay Science* **38**, 23-32.

Al-Shamrani MA, Dhowian AW (2003) Experimental study of lateral restraint effects on the potential heave of expansive soils. *Engineering Geology* **69**, 63-8.

ASTM D854-14, 2014. Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D2216-98, 1998. Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D2487-00, 2000. Standard classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D4318-00, 2000. Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils. American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D7263-09, 2009. Standard test methods for laboratory determination of density (unit weight) of soil specimens. American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D5298-94, 1994. Standard test method for measurement of soil potential (suction) using filter paper. American Society for Testing and Materials, United States of America.

ASTM D427-04, 2004. Test method for shrinkage factors of soils by the mercury method. American Society for Testing and Materials, United States of America.

Chauhan MS, Mitta S, Mohanty B (2008) Performance evaluation of silty sand subgrade reinforced with fly ash and fibre. *Geotextiles and Geomembranes* **26**, 429-435.

Dang LC, Fatahi B, Khabbaz H (2016) Behaviour of expansive soils stabilized with hydrated lime and bagasse fibres. *Procedia Engineering* **143**, 658-665.

Fityus S, Buzzi O (2009) The place of expansive clays in the framework of unsaturated soil mechanics. *Applied Clay Science* **43**, 150-155.

Flores-Hernandez CG, Murillo-Segovia B, Martinez-Hernandez AL, Velasco-Santos C (2017) Keratin as renewable material to develop polymer composites: natural and synthetic matrices. In 'Handbook of Composites from Renewable Materials', Vol. 6. Polymeric Composites (Eds. VK Thakur, MK Thakur, MR Kessler) pp. 1-29. (John Wiley and Sons Inc., New Jersey)

Fredlund DG, Sheng D, Zhao J (2011) Estimation of soil suction from the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal* **48**, 186-198.

Ghavami K, Filho RDT, Barbosa NP (1999) Behaviour of composite soil reinforced with natural fibres. *Cement and Concrete Composites* **21**, 39-48.

Güllü H, Khudir A (2014) Effect of freeze–thaw cycles on unconfined compressive strength of fine-grained soil treated with jute fiber, steel fiber and lime. *Cold Regions Science and Technology* **106-107**, 55-65.

Hejazi SM, Sheikhzadeh M, Abtahi SM, Zadhoush A (2012) A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers. *Construction and Building Materials* **30**, 100-116.

Li C, Zornberg JG (2013) Mobilization of reinforcement forces in fiber-reinforced soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* **139**, 107-115.

Lin DG, Huang BS, Lin SH (2010) 3-D numerical investigations into the shear strength of the soil–root system of makino bamboo and its effect on slope stability. *Ecological Engineering* **36**, 992-1006.

Martínez-Hernández AL, Velasco-Santos C (2012) Keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites. In 'Keratin: Structure, Properties and Applications'. (Eds R Dullart, J Mousques) pp. 149-211. (Nova Science Publishers, United Kingdom)

Martínez-Hernández AL, Velasco-Santos C, De Icaza M, Castaño VM (2005) Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers. *International Journal of Environment and Pollution* **23**, 162-178.

Martínez-Hernández AL, Velasco-Santos C, De Icaza M, Castaño VM (2007) Dynamical–mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers. *Composites Part B: Engineering* **38**, 405-410.

Mohamed AEMK, (2013) Improvement of swelling clay properties using hay fibers. *Construction and Building Materials* **38**, 242-247.

Montes-Zarazúa E, Colín-Cruz A, Pérez-Rea ML, De Icaza M, Velasco-Santos C, Martínez-Hernández AL (2015) Effect of keratin structures from chicken feathers on expansive soil remediation. *Advances in Materials Science and Engineering* **2015**, 1-10.

Nelson JD, Miller DJ (1992) 'Expansive Soils-Problems and Practice in Foundation and Pavement Engineering'. (John Wiley & Sons: United States of America)

Olgun M (2013) The effects and optimization of additives for expansive clays under freeze-thaw conditions. *Cold Regions Science and Technology* **93**, 36-46.

Petric-Gray J, Galán-Marín C, Rivera-Gómez C, Rodríguez-García R, Osta-Fort P (2009) On soil stabilization with alginate and wool for construction industry. *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009) Bath, United Kingdom*.

Phanikumar BR, Singla R (2016) Swell-consolidation characteristics of fibre-reinforced expansive soils. *Soils and Foundations* **56**, 138-143.

Prabakar J, Sridhar RS (2002) Effect of random inclusion of sisal fibre on strength behaviour of soil. *Construction and Building Materials* **16**, 123-131.

Salgado J, Mato MM, Vázquez-Galiñanes A, Paz-Andrade MI, Carballas T (2004) Comparison of two calorimetric methods to determine the loss of organic matter in Galician soils (NW Spain) due to forest wildfires. *Thermochimica Acta* **410**, 141-148.

Seco A, Ramírez F, Miqueleiz L, García B (2011). Stabilization of expansive soils for use in construction. *Applied Clay Science* **51**, 348-352.

Segetin M, Jayaraman K, Xu X (2007). Harakeke reinforcement of soil-cement building materials: manufacturability and properties. *Building and Environment* **42**, 3066-3079.

Sheng D, Westerberg B, Mattsson H, Axelsson K (1997) Effects of end restraint and strain rate in triaxial tests. *Computers and Geotechnics* **21**, 163-182.

Tao H, Chen C, Jiang P, Tang L (2017) Soil water characteristic curves based on particle analysis. *Procedia Engineering* **174**, 1289-1295.

Viswanadham BVS, Phanikumar BR, Mukherjee RV (2009) Swelling behavior of a geofiber-reinforced expansive soil. *Geotextiles and Geomembranes* **27**, 73-76.

Figure captions.

Figure 1. Keratin fiber from chicken feather

Figure 2. Typical profile characteristics of soil from Santa Fe, Queretaro, Mexico.

Figure 3. Micrographs of natural soil and keratin fiber reinforced soil. SN to 200X (a); SMB-3% to 2000X (b); SMQ-3% to 200X (c); and SMT-3% 200X (d).

Figure 4. Retention curves of total suction for soil reinforced with barbs fibers, a) wetting process and b) drying process.

Figure 5. DSC curves for modified soil with barb fibers.

Figure 6. Retention curves of total suction to soil with segments of quill. a) wetting process and b) drying process.

Figure 7. DSC curves for modified soil with segments of quill.

Figure 8. Retention curves of total suction to soil with total fibers. a) wetting process and b) drying process.

Figure 9. DSC curves for modified soil with total fibers.

Figure 10. Drop of water in modified soil.

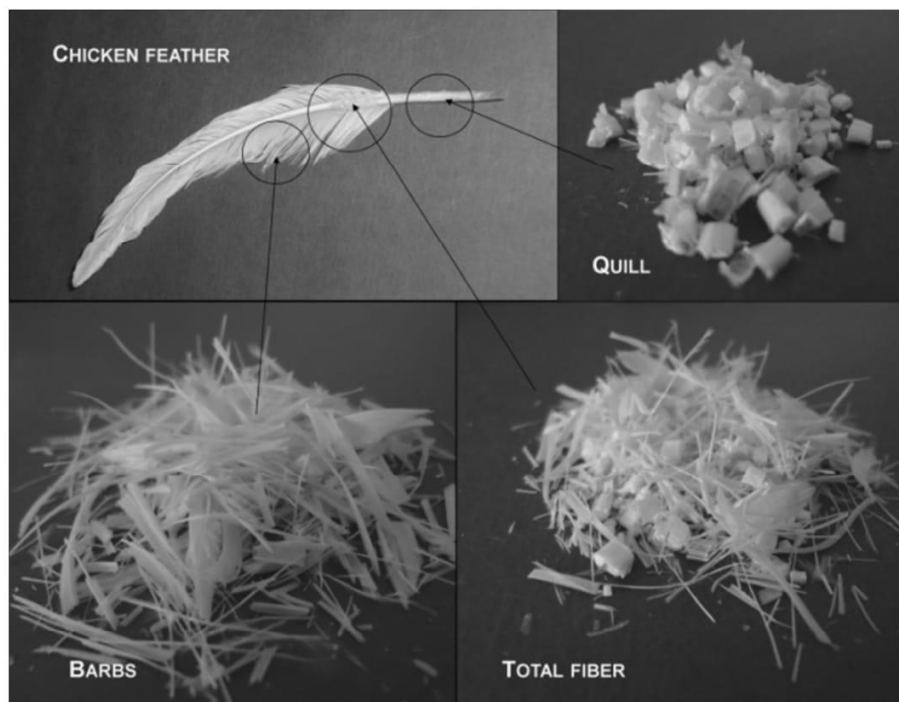
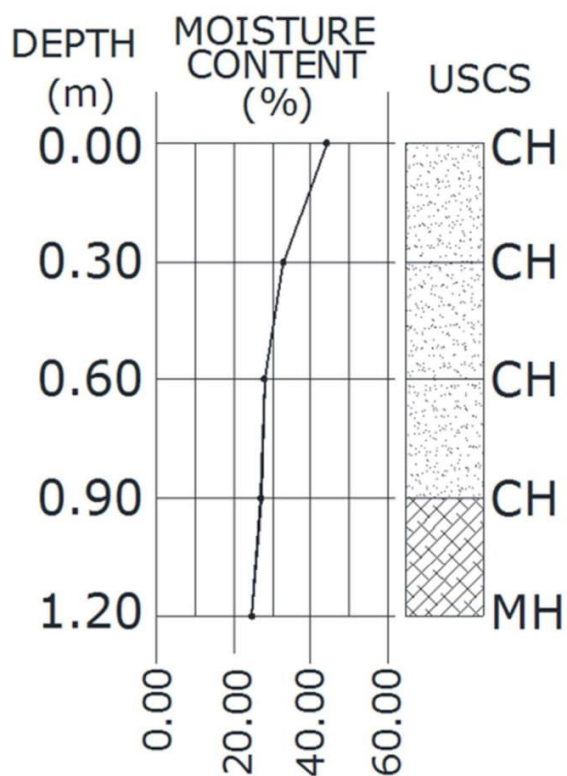


Figure 1



**STRATIGRAPHY**



-  Clay of higt plasticity
-  Silty of high platicity

Figure 2

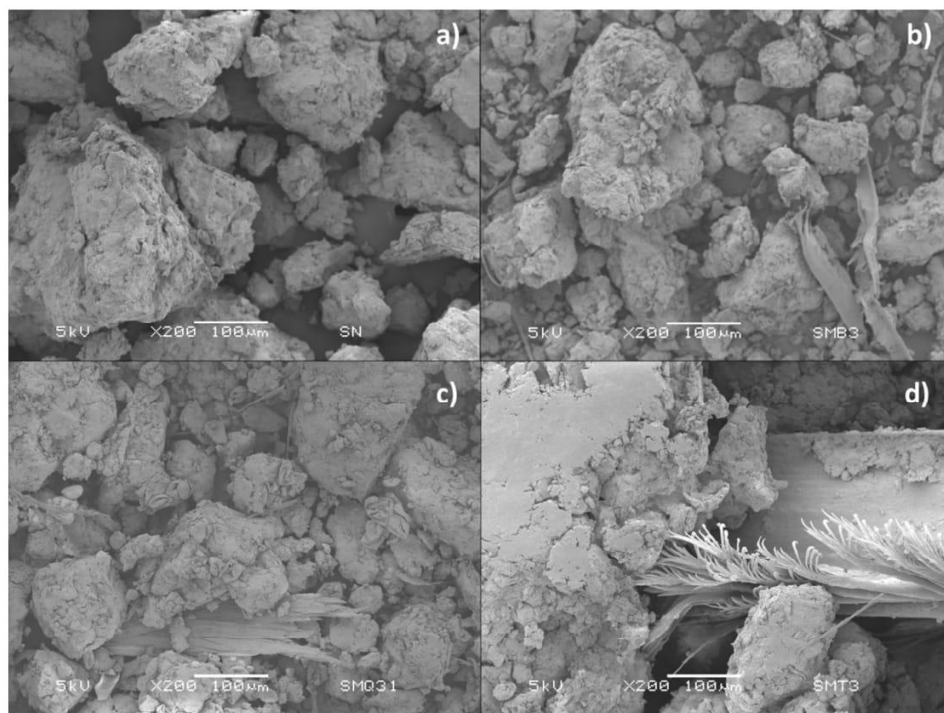


Figure 3

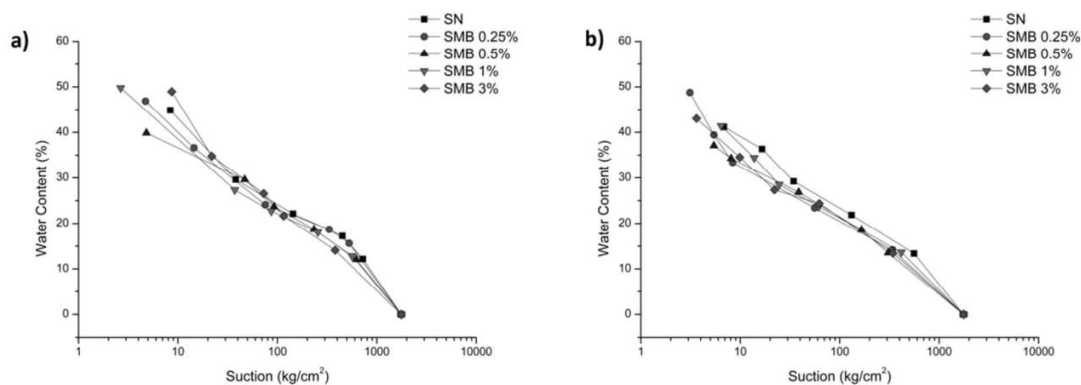


Figure 4

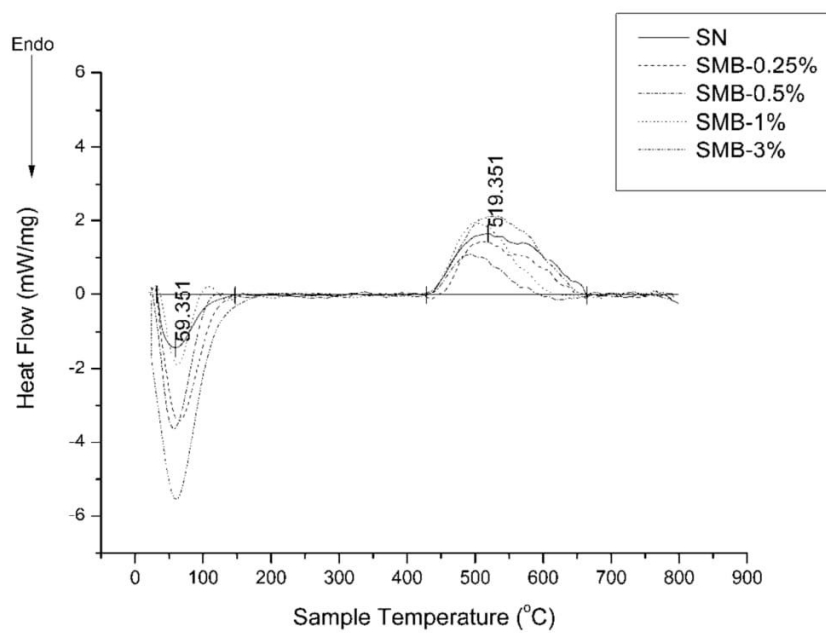


Figure 5

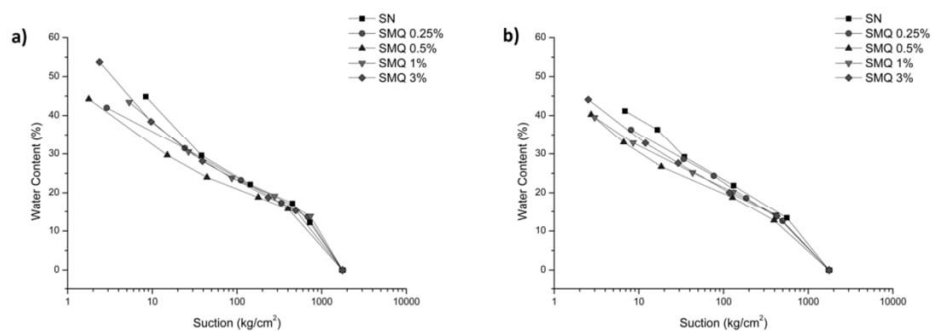


Figure 6

For Review Only

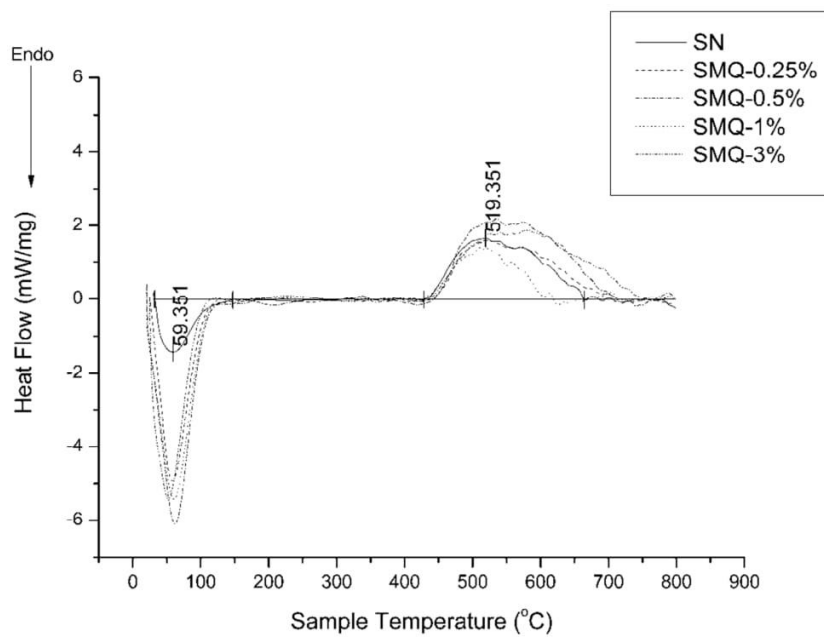


Figure 7

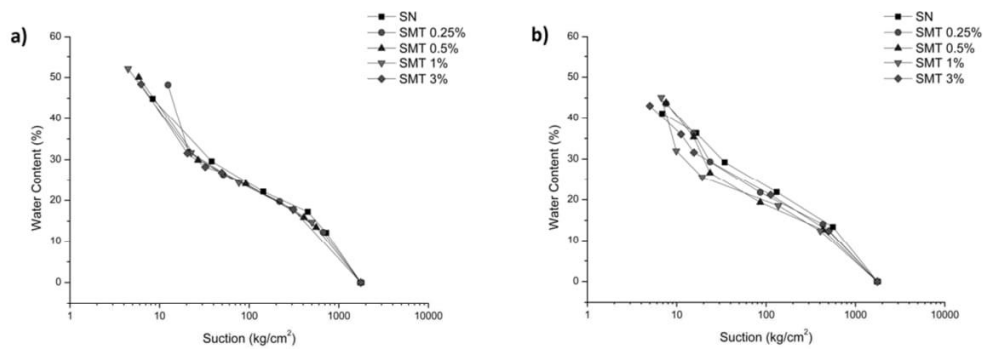


Figure 8.

For Review Only

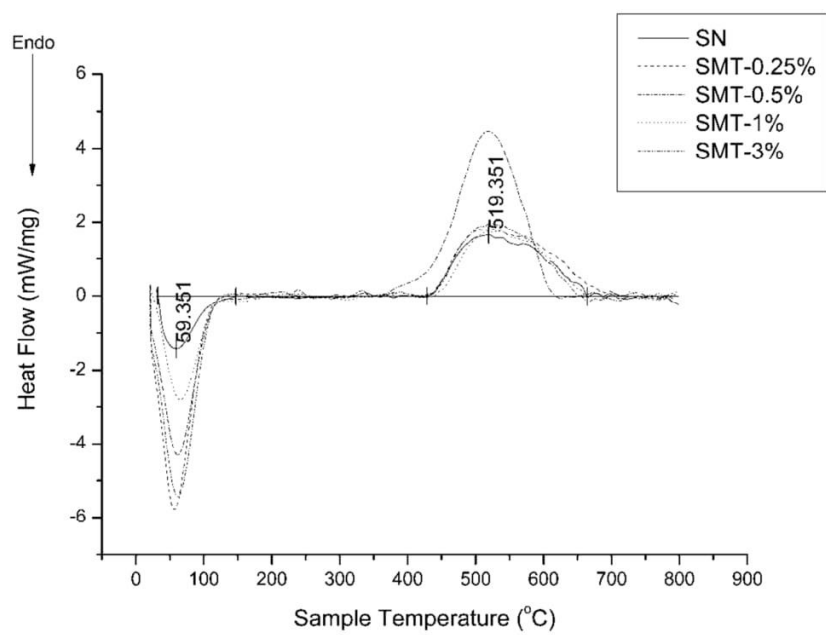


Figure 9.

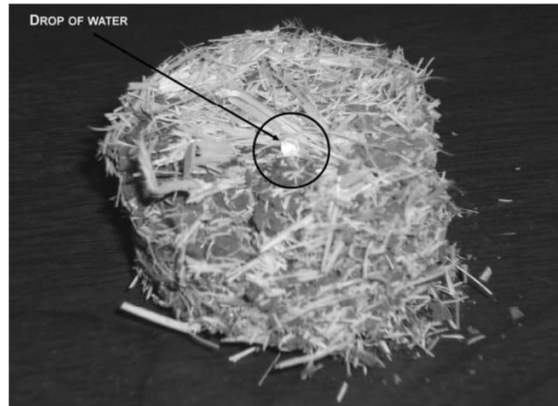


Figure 10.

For Review Only

Table captions

Table 1. Nomenclature adopted for feather fibers-soil mixtures.

Table 2. Properties of natural soil and keratin fiber reinforced soil

Table 3. Enthalpy data for thermal process evaluated from DSC

Table 4. Values of shrinkage limit for natural and reinforced soils

For Review Only

Type of fiber	Fiber percentage	Nomenclature
Natural Soil	0	SN
Barbs	0.25	SMB-0.25%
Barbs	0.5	SMB-0.5%
Barbs	1	SMB-1%
Barbs	3	SMB-3%
Quill	0.25	SMQ-0.25%
Quill	0.5	SMQ-0.5%
Quill	1	SMQ-1%
Quill	3	SMQ-3%
Total fiber	0.25	SMT-0.25%
Total fiber	0.5	SMT-0.5%
Total fiber	1	SMT-1%
Total fiber	3	SMT-3%

Table 1

For Review Only

TYPE OF SOIL	Desviator stress*	Desviator stress**	Failure strain*	Failure strain**	Strength ratio	Strength ratio	Internal friction angle	Cohesion
	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(S <sub>r</sub> )*	(S <sub>r</sub> )**	φ (°)	C (kg/cm <sup>2</sup> )
SN	1.17	2.26	31.68	33.11	1.00	1.00	25.13	0.22
SMB-0.25	1.78	2.41	22.00	22.72	1.52	1.07	20.78	0.48
SMB-0.50	1.93	2.06	16.35	16.89	1.65	0.91	4.58	0.85
SMB-1.00	2.04	3.13	5.72	7.53	1.74	1.39	31.15	0.29
SMB-3.00	2.34	2.90	25.46	7.60	2.00	1.28	26.01	0.54
SMQ-0.25	2.19	3.46	30.54	10.04	1.87	1.53	27.62	0.21
SMQ-0.50	1.66	2.73	11.75	2.64	1.42	1.21	28.16	0.16
SMQ-1.00	1.82	2.06	9.34	1.78	1.56	0.91	10.64	0.66
SMQ-3.00	2.04	2.83	14.23	18.24	1.75	1.26	15.39	0.68
SMT-0.25	1.79	2.59	12.60	2.81	1.53	1.15	26.59	0.3
SMT-0.50	2.33	2.71	22.91	2.52	1.99	1.20	16.37	0.73
SMT-1.00	1.73	2.65	7.42	1.64	1.48	1.17	28.28	0.25
SMT-3.00	1.63	2.60	14.06	12.94	1.40	1.15	28.55	0.25

\* Refer to 0.5 kg/cm<sup>2</sup> of confining pressure

\*\* Refer to 1.0 kg/cm<sup>2</sup> of confining pressure

Table 2

Type of soil	Enthalpy at dehydration process	Enthalpy at organic matter combustion
SN	74.697	242.660
SMB-0.25	184.476	167.113
SMB-0.5	162.052	99.074
SMB-1	59.041	189.643
SMB-3	361.499	269.157
SMQ-0.25	223.929	246.719
SMQ-0.5	305.455	373.109
SMQ-1	281.246	141.963
SMQ-3	252.149	346.734
SMT-0.25	293.048	285.465
SMT-0.5	237.439	481.181
SMT-1	146.724	236.402
SMT-3	294.646	257.535

Table 3

<b>TYPE OF SOIL</b>	<b>SL (%)</b>
SN	14.51
SMB-0.25	15.84
SMB-0.50	16.95
SMB-1.00	15.57
SMB-3.00	23.38
SMQ-0.25	17.30
SMQ-0.50	16.67
SMQ-1.00	17.76
SMQ-3.00	17.51
SMT-0.25	17.73
SMT-0.50	24.44
SMT-1.00	17.62
SMT-3.00	20.60

Table 4

For Review Only

## ***B) NO PUBLICADOS***

### ***NO PUBLICADOS I***

#### **N1.1. LÍMITES DE ATTERBERG DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA**

El suelo natural al ser modificado, presenta una serie de variaciones en sus límites de Atterberg, así como en algunos parámetros que se pueden definir a través de ellos. En cuanto a los valores de límite líquido (*LL*), el suelo natural (SN) presenta un 85.51%, valor que está por encima de los porcentajes de *LL* alcanzados por el suelo modificado con los diferentes contenidos de barba (Tabla 11).

El *LL* es de suma importancia en cuanto a dar indicios en la posible expansión del suelo y es uno de los primeros en evaluarse junto con el límite plástico (*LP*). Ambos parámetros son importantes pues permiten determinar el índice de plasticidad (*Ip*), que a su vez permite determinar la clasificación del suelo (ver resultados no publicados N1.2).

Para el suelo modificado con raquis los valores de *LL* son variantes, no se tiene una tendencia clara, sin embargo con el 0.5 % de peso agregado se tiene el valor más bajo de esta serie de modificaciones, presenta un 83.31%; lo que correspondiente a un 2.6% menor que el porcentaje mostrado por SN. Finalmente para el suelo modificado con plumas totales, se muestra una tendencia en donde a mayor concentración de modificante el *LL* se incrementa, el valor más bajo se presenta con el 0.25% de peso que muestra 71.99%; lo que corresponde a una disminución del 15.81% respecto al SN. Con estos valores se puede observar la eficiencia en la disminución del potencial de

expansión gracias al uso de la pluma de pollo como agente de modificación del suelo, y que en este caso se tiene un mejor comportamiento con las plumas totales.

**Tabla 11.** Valores de parámetros de importancia en ingeniería para el suelo natural y modificado con pluma de pollo.

Tipo de suelo	LL (%)	Ip (%)	LP (%)	CL (%)	$K_0$ *	$\mu$ **
SN	85.51	52.32	33.19	21.64	0.575	0.365
SMB-0.25	83.88	47.97	35.92	18.86	0.645	0.392
SMB-0.50	83.26	53.73	29.52	19.48	0.920	0.479
SMB-1.00	82.13	45.40	36.73	17.65	0.483	0.326
SMB-3.00	83.11	49.41	33.70	15.35	0.561	0.360
SMQ-0.25	85.68	47.14	38.54	20.22	0.536	0.349
SMQ-0.50	83.31	43.63	39.69	20.61	0.528	0.346
SMQ-1.00	85.26	45.04	40.22	20.57	0.815	0.449
SMQ-3.00	86.36	46.07	40.29	18.22	0.735	0.424
SMT-0.25	71.99	42.47	29.52	19.48	0.552	0.356
SMT-0.50	83.31	43.63	39.69	20.61	0.718	0.418
SMT-1.00	85.26	45.04	40.22	20.57	0.526	0.345
SMT-3.00	86.36	46.07	40.29	18.22	0.522	0.343

\* Ángulo de reposo del material

\*\* Relación de Poisson

Para el caso de la contracción lineal ( $CL$ ) todos los suelos modificados con el 3% en peso, son los que presentan los valores más bajos. La contracción lineal de un suelo, es la disminución, en una sola dimensión, de la muestra de suelo, expresada como un porcentaje de la dimensión original, cuando el contenido de humedad se reduce desde un porcentaje dado hasta el límite de contracción. Los valores de contracción lineal se reportaron en el artículo no.2. Con esto se muestra el incremento en la resistencia del suelo modificado para soportar grietas por tensión que se pueden presentar en el suelo.

Por su parte, con el valor del ángulo de reposo ( $K_0$ ) se puede clasificar al suelo como una arcilla húmeda plástica (Bowles, 1996) . Para este parámetro el suelo modificado no presenta una variación en su clasificación; sin embargo si exhibe variaciones en sus valores. Para el caso del suelo modificado con

0.5% en peso de barba y pluma total, su valor se vio incrementado en un 160% y 124.9%, respectivamente; para el suelo modificado con raquis el máximo valor se encontró para el 1% en peso de modificante, con un incremento del 141.7%. Un incremento en el  $K_0$  permite observar una mejor cohesión en el suelo, así como una modificación en la fricción de sus partículas, lo cual puede también dar indicios a una modificación en la transferencia de esfuerzos al refuerzo por fricción debido a la geometría de este que se encuentra distribuido en forma regular en la masa del suelo, formando entre ambos aglomeraciones.

Por otra parte, los suelos modificados al 0.5%, 1% y 3% en peso con raquis, barba y plumas totales respectivamente, son los que tienen los valores más bajos de la relación de Poisson ( $\mu$ ), la cual tiene una relación directa con el Módulo de Elasticidad ( $E$ ), en la cual a menor  $\mu$  se tiene un valor más grande de  $E$ , este valor fue analizado en el artículo no. 2.

## **N1.2. CLASIFICACIÓN DEL SUELO MODIFICADO CON QUERATINA**

Para los suelos que fueron modificados con queratina la distribución de tamaños de las partículas se vio modificado al introducir nuevos refuerzos de pluma de diferentes tamaños, así como los límites de Atterberg, previamente descritos, por lo que la clasificación del suelo natural cambió.

En la figura 24 se muestra la carta de plasticidad con cada una de las áreas que definen los diversos tipos de suelo de acuerdo a la norma ASTM D4318-10e1 (2010), para ingresar a ella son necesarios los valores de  $I_p$  y de  $LL$ , los cuales se muestran en la tabla 11, una vez que se ingresan se obtienen los puntos mostrados en la figura 25, en los cuales se puede observar el cambio que sufrieron algunos suelos en su clasificación, pasando en su mayoría de ser CH (arcilla de alta compresibilidad) a MH (limo de alta compresibilidad).

---

Los suelos que presentan una clasificación diferente a la del suelo natural son debido a que tienen una variación en el tamaño de grumos que pueden formarse. Los suelos que se encuentran en el caso anteriormente descrito son:

- El suelo modificado con raquis en 0.25% en peso, se sitúa dentro de la carta de plasticidad debajo de la línea A, pero muy cercano a ella; sin embargo se puede clasificar como un suelo MH de acuerdo al SUCS. Mientras que el suelo modificado con barba a 1% en peso se encuentra situado sobre la línea A, lo cual nos dice que presentaría una condición de frontera dándonos una clasificación poco común, ya que la clasificaríamos como una CM, es decir una arcilla con limos.
- Tanto el suelo modificado con raquis y con plumas totales al 0.5% en peso tienen el mismo lugar bajo la línea A de la carta de plasticidad, por lo cual la clasificación del suelo sería una MH. El suelo modificado con raquis y plumas totales al 1% en peso, tienen la misma posición bajo la línea A en la carta de plasticidad, situándose dentro del área de los suelos MH.
- Los suelos modificados con raquis y pluma total al 3% en peso, presentaron la misma posición dentro de la carta de plasticidad y bajo la línea A, en donde se pueden clasificar como MH.

La plasticidad del suelo está asociada a la capacidad de retención de agua que a su vez se relaciona con la compresibilidad del suelo que puede ser alta o baja (H o L, respectivamente) bajo este contexto el refuerzo de pluma agregada influye en el comportamiento mecánico del suelo principalmente de dos maneras: adsorbiendo el agua en el interior de su estructura hueca y reteniendo por mucho más tiempo. A pesar que la pluma es de carácter hidrófobo se pudo observar en las pruebas de DSC que la energía necesaria para poder liberar el agua del suelo modificado se incrementó, por lo que se puede inferir lo anterior.

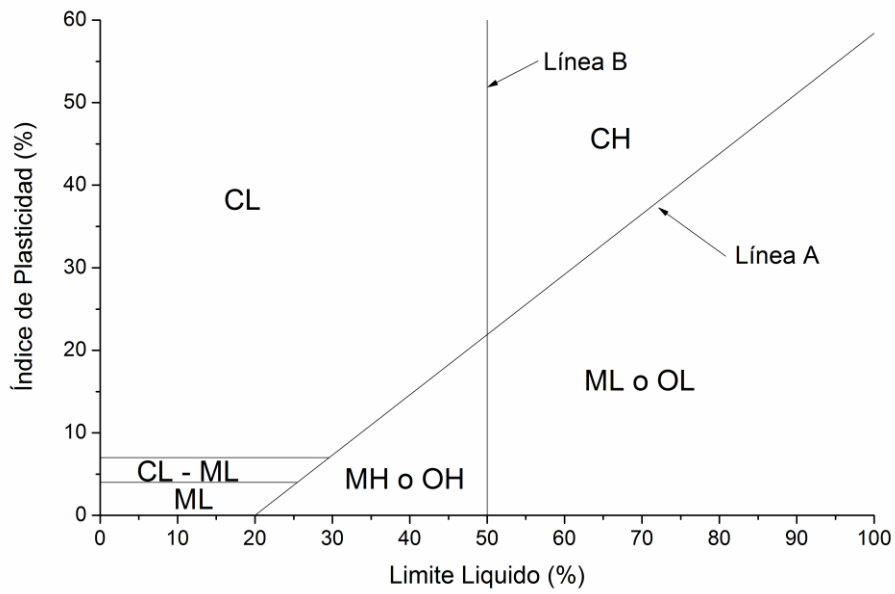


Figura 24. Carta de plasticidad (ASTM D4318-10e1, 2010).

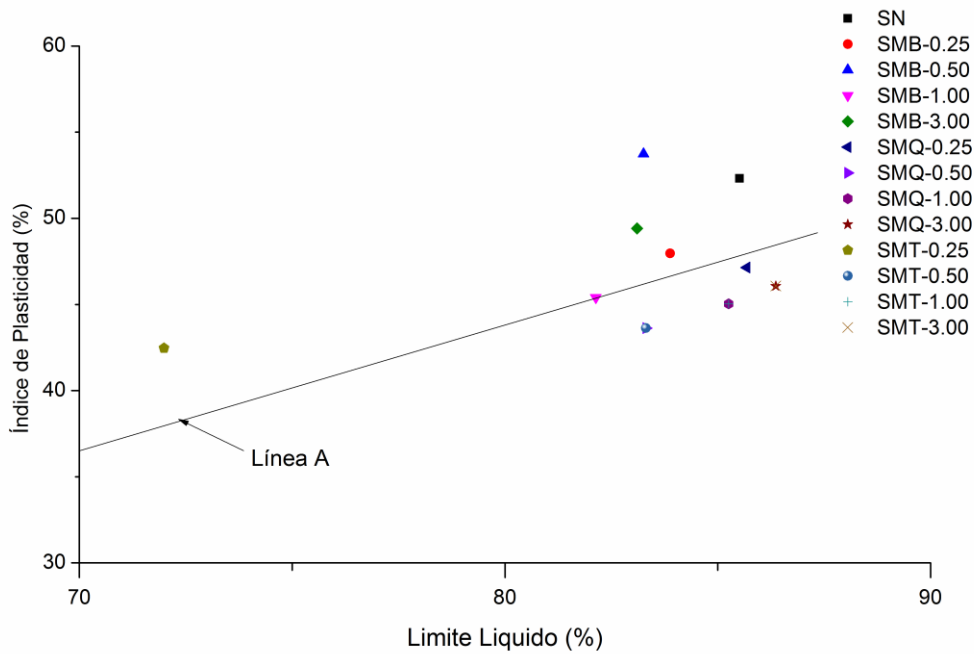


Figura 25. Sección de la carta de plasticidad del suelo modificado con queratina (elaboración propia).

# ***No PUBLICADOS II***

## **N2.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE REMOCIÓN DE FENOL**

Para realizar el análisis cuantitativo de fenol mediante espectroscopia UV-Vis, fue necesario realizar previamente una curva de calibración, la cual se realizó con base en la norma ASTM D1783-01 (2012). Para la realización de la curva de calibración se prepararon diferentes disoluciones de concentración conocida de fenol con base en una solución patrón; se trabajó con una solución en los experimentos, la cual se encuentra dentro del rango de las concentraciones usadas en la curva de calibración.

Se midió la absorbancia de las soluciones cuya concentración de fenol era conocida, las cuales fueron usadas para realizar una comparación que permitiera calcular la concentración de la muestra problema al medir su absorbancia. La comparación puede realizarse una vez que se ha graficado la absorbancia de las soluciones de concentración conocida obtenidas a la longitud de onda de máxima absorción del fenol ( $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$ ). De esta forma se obtuvo la curva de calibración, a la que se le realizó un ajuste lineal para lograr la expresión matemática que fue empleada para la determinación de la concentración de la solución problema.

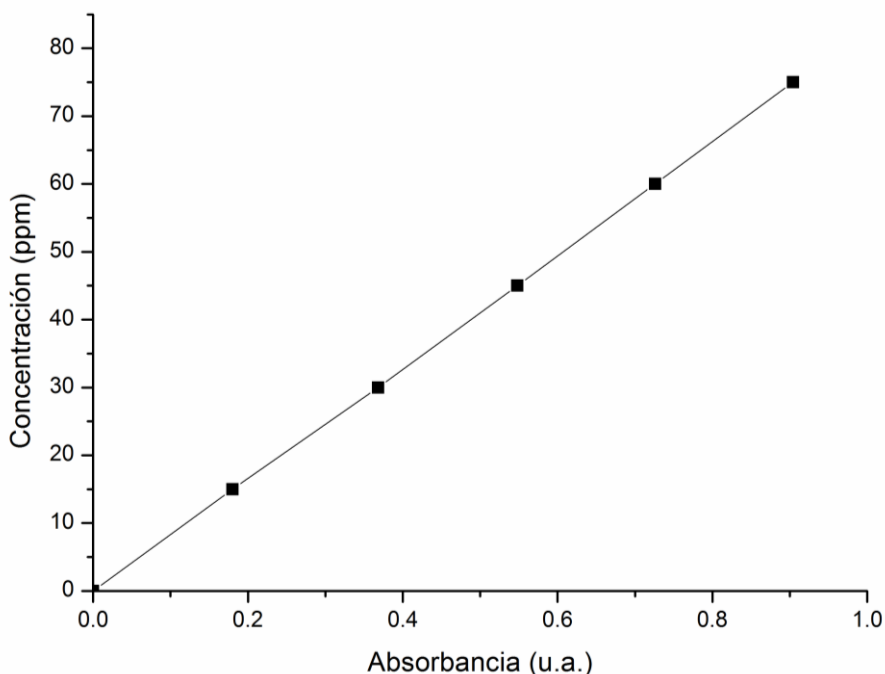
La curva de calibración que se utilizó en el estudio de la remoción que se tuvo en el suelo con presencia de fibras de pluma en sus tres lotes, se muestra en la figura 26, la cual tiene la siguiente ecuación, con una  $R^2 = 0.9999$ :

$$y = 82.827x - 0.131 \quad (3)$$

Donde:

$y$  = Concentración (ppm)

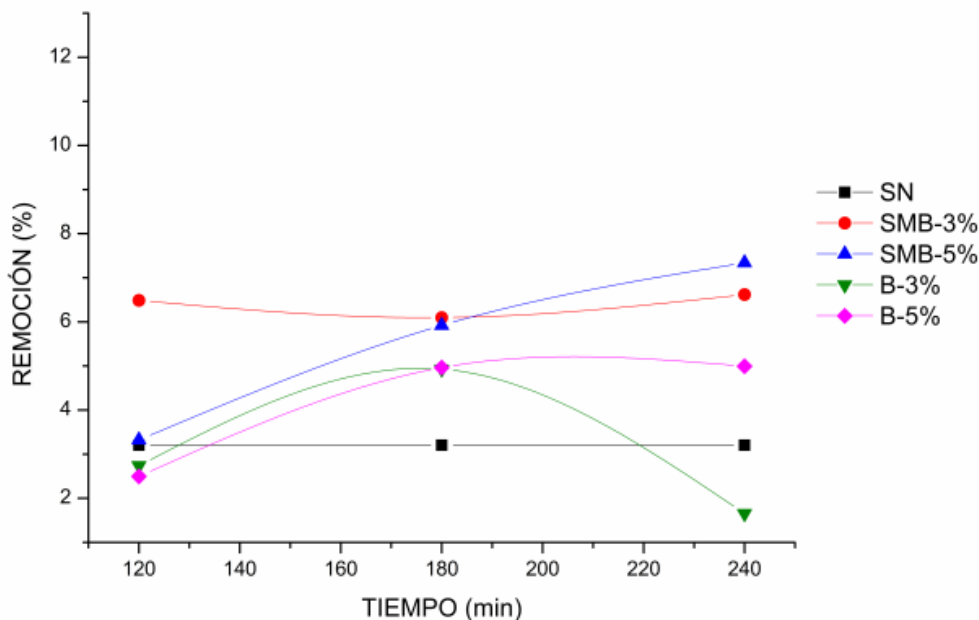
$x$  = Absorbancia (u.a.)



**Figura 26.** Curva de calibración del fenol (elaboración propia).

Se presentan a continuación las curvas de remoción que se realizaron al suelo contaminado con fenol a 50 ppm para los tiempos de 120, 180 y 240 min. En cuanto al suelo natural se logró observar que se presenta una remoción constante del 3.20 %, sin importar el tiempo que se deje en contacto el fenol con el suelo.

En la figura 27, se observa el suelo con presencia de fibras de barba y para comparación se presenta también la absorción de fibras de barba sin suelo; en general se presenta igual comportamiento dando una mayor absorción con respecto del tiempo.



**Figura 27.** Remoción de fenol en suelo con presencia de fibras de barba (elaboración propia).

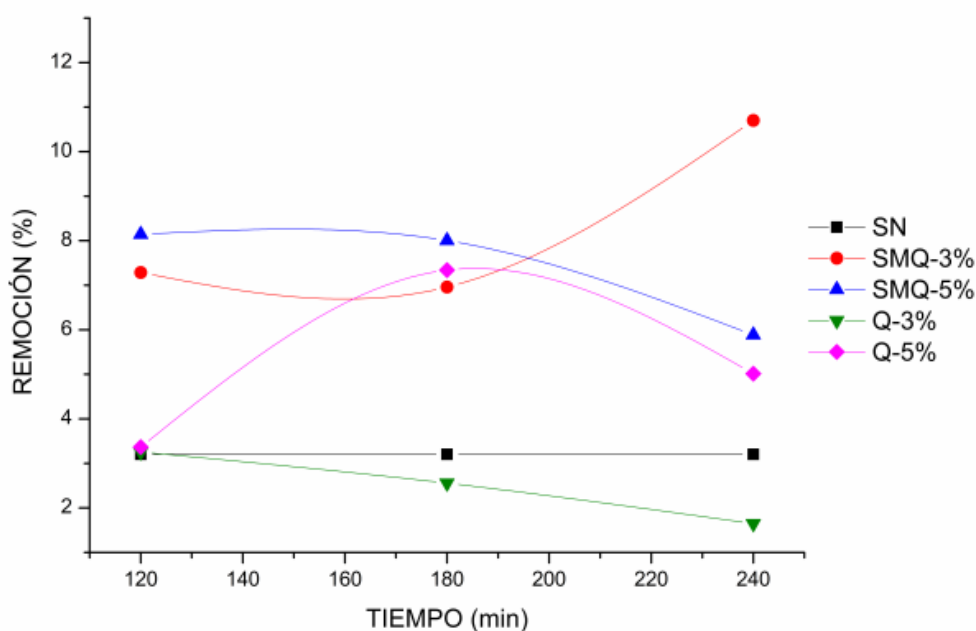
Como puede observarse en la figura 27, las fibras por sí mismas tienen una capacidad de remoción de fenol, ya que por ejemplo en las muestras correspondientes a 3 % y 5 % de fibras de barba (B-3 % y B-5 %, respectivamente) se alcanza una remoción máxima de 5 % a 180 minutos. La eficiencia de remoción decae para B-3 % posiblemente por una saturación de los grupos funcionales responsables de la adsorción, mientras que para B-5 % a un tiempo de 240 min la remoción se mantiene. También se observa que la interacción del suelo natural con el fenol es mínima ya que este solo alcanza a remover 1.65 %, manteniendo el valor constante desde 120 hasta 240 minutos.

A su vez las muestras que tienen 3 y 5 % de fibra en el suelo (SMB-3 % y SMB-5 % respectivamente) presentan un comportamiento en remoción superior al observado en el suelo natural (SN). La muestra SMB-3 % mantiene una remoción constante entre 6 y 7 % desde 120 hasta 240 minutos. Por su parte para SMB-5 % se mantiene un incremento en la remoción, que va de 3 % a 120 minutos hasta 7 % a 240 minutos.

En la figura 28, se muestran los valores de remoción que se tuvieron para el suelo con presencia de las fibras de raquis. Se tiene un comportamiento mucho mejor que el presentado por las fibras de barbas, excepto por la fibra de raquis con 3 %.

La fibra de raquis al 3 % (Q-3 %) tiene un comportamiento muy pobre ya que no alcanza ni siquiera al suelo natural, la remoción baja cuando se incrementa el tiempo, llegando a no presentar nada de remoción de fenol.

La fibra de raquis al 5 % (Q-5 %) tiene un mejor comportamiento que con solo el 3 %, en este se incrementa la remoción teniendo un máximo de 7 % a 180 minutos, después se presenta un decremento a 240 min teniendo un 5.01 % de remoción aproximadamente.

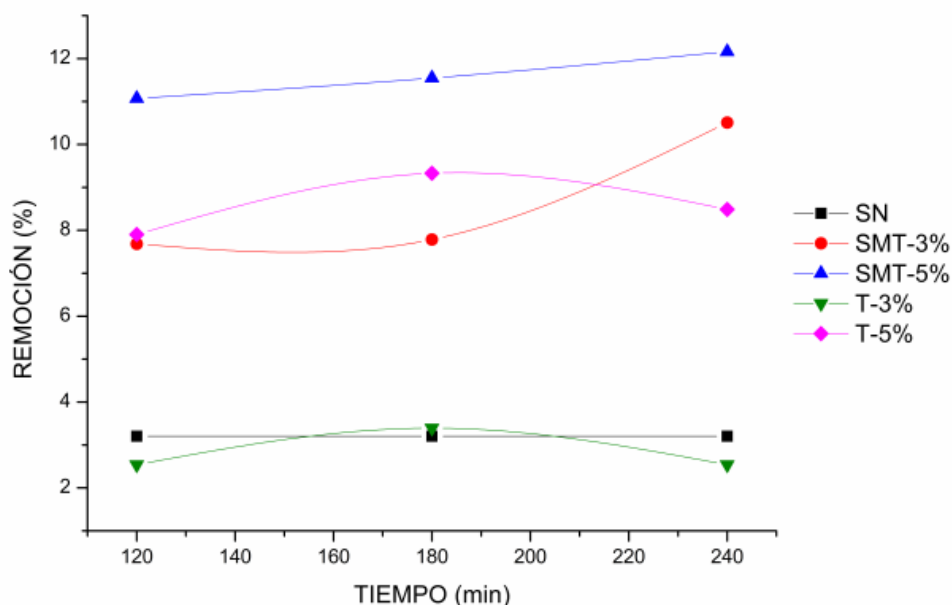


**Figura 28.** Remoción de fenol con fibras de raquis (elaboración propia).

La presencia de fibras de raquis en el suelo mejora notablemente la interacción con el fenol, ya que se presentan valores de remoción más altos que solo con el suelo natural y solo con las fibras de raquis. El SMQ-3 % tiene una de remoción máxima de 10.70 % a 240 min, en cuanto al SMQ-5 % se tiene una máxima de remoción de 8.14 % a 120 min y después decae, pero

sigue siendo más alto que los valores del SN. Como ya se mencionó, tanto para el SMQ-3 % como el SMQ-5 %, se muestra un mejor comportamiento que el suelo modificado con fibras de barba.

En la figura 29, se muestra la remoción de fenol que se tuvo para el suelo en presencia de fibras de la pluma total. Para las fibras de pluma total al 3 % (T-3 %), se tiene un comportamiento pobre en la remoción este comportamiento lo presento de igual forma la fibra de raquis con 3 %, en ambos casos se tiene un comportamiento por debajo del suelo natural. Solo a 180 min se presentó una remoción arriba del SN, pero solo con un 0.19 % de remoción arriba de este.



**Figura 29.** Remoción de fenol en suelo con ayuda de fibras totales de pluma (elaboración propia).

Para las fibras de pluma total al 5 % (T-5 %), el suelo con fibras de pluma total con 3 % y 5 % (SMT-3 % y SMT-5 %, respectivamente) se observa una remoción superior a la del suelo natural, e incluso mayor a los valores que presenta el suelo con presencia de fibras de raquis. El suelo con fibras de pluma total presenta una remoción de poco más de 10.5 % y 12.16 % a los 240 min, para los valores de 3 % y 5 % respectivamente.

En términos generales el suelo que tiene presencia de fibras de plumas totales es el que presenta mejores remociones de fenol, los valores que se tuvieron en cuanto a remoción siguen siendo pequeños, sin embargo ninguna de las fibras que se usaron para las pruebas tienen tratamiento para mejorar sus propiedades de adsorción (Saucedo-Rivalcoba, 2011; Manrique-Juárez, 2012).



## **CAPÍTULO IV**

# ***ANÁLISIS DE RESULTADOS***

"Debemos obrar, no para ir contra el destino, sino para ir delante de él".

Friedrich Hebbel



## ***ANÁLISIS DE RESULTADOS***

Las arcillas de la ciudad de Querétaro, Qro., presentan propiedades índice y presiones de expansión que permiten clasificarlas como suelos expansivos (Zepeda, 2004; Ayala, 2008; Montes-Zarazúa, 2010; Gómez, 2010; Antonio-Zarate, 2014), que bajo las condiciones ambientales de la ciudad, pueden provocar daños a las construcciones. Así mismo se comprobó que el suelo del fraccionamiento Santa Fe, Querétaro, Qro., era realmente un suelo expansivo del tipo CH (arcilla de alta compresibilidad).

En cuanto a los suelos modificados; en primer lugar se analizó al suelo modificado con barba 1 % en peso seco, ya que este es el único porcentaje dentro de su grupo que presenta una variación en cuanto a su clasificación, dando una poco común, ya que se encuentra justo en la línea A, en la carta de plasticidad, que divide a las arcillas de los limos, por lo que su clasificación será una CM (arcilla con limos). En cuanto al raquis, todos los porcentajes usados en el suelo presentaron un cambio en su clasificación en el SUCS, de un CH a un MH, esto es debido principalmente a la modificación de la granulometría del suelo, ya que el raquis fue agregado en pequeños trozos (tamaño parecido a la arena), lo cual es un tamaño de grano mayor que el del suelo natural de estudio. El suelo modificado con plumas totales presenta igualmente un cambio en su clasificación SUCS, todos excepto el suelo modificado con 0.25 % en peso seco cambian de una CH a un MH, esto puede ser debido a que la cantidad de pluma agregada aún no era suficiente para modificar en este parámetro al suelo.

En el perfil de humedades del suelo se pudo observar que en la parte superior del mismo se tiene una mayor presencia de agua debido a que se extrajo la muestra en época de lluvia, por lo anterior en el lugar no eran visibles las grietas de contracción que pudiera presentar el suelo.

Con la incorporación de la pluma de pollo se pudo reducir el valor del límite líquido para la mayoría de los suelos modificados; esto es lo que se esperaba, ya que al reducir éste valor, también se puede lograr disminuir el potencial de expansión (Juárez y Rico, 1999), esto se corroboró mediante otras mediciones experimentales tales como Calorimetría Diferencial de Barrido y las pruebas de consolidación.

En cuanto al límite de contracción la incorporación de pluma de pollo provocó que esta disminuyera hasta un 20 % aproximadamente, sólo se tuvo un comportamiento distinto para el 3 % de la barba, 0.5 y 3 % del raquis, en los que se logró hasta un 26 % de este aumento del límite. Al disminuir este factor el suelo teóricamente tendría un comportamiento más expansivo, lo que provocaría más cambios en su volumen. El suelo modificado con plumas totales presenta valores cercanos al suelo natural y algunos arriba de él. Para el caso del LC la estructura grumosa del raquis no favorece al suelo con su uso, en caso contrario la barba al tener forma de fibra permite una mayor adherencia entre grumos del suelo, la pluma total dependiendo de su contenido de barba se ve más favorecido, esto se puede observar ya que se tienen incrementos en este valor.

El límite plástico se vio disminuido principalmente para los suelos modificados con barba y plumas totales al 0.5 y 0.25 % en peso, respectivamente; dando valores por debajo del suelo natural en un 11.06 %, el límite plástico junto con el límite líquido permiten obtener un nuevo parámetro que junto con el LL podemos clasificar al suelo, esto es debido principalmente al acomodo que se tiene entre las partículas del suelo en presencia del refuerzo de pluma, ya que gracias a su resistencia y geometría del refuerzo permite que el suelo se acomode en toda su longitud; por ello el raquis bajo este principio, no se ve favorecido.

La contracción lineal es un parámetro que nos permite conocer que tan expansivo puede llegar a ser un suelo, en cuanto a este parámetro se logró obtener mejores cualidades del suelo modificado con el 3 % en peso para los

---

tres modificantes, en el caso del raquis y plumas totales se tuvo una disminución hasta un 15.80 %, pero para el suelo modificado con barba se tuvo una mejora aún mayor, ya que se obtuvo hasta un 29.06 % de disminución.

En general el suelo modificado tiene una tendencia a disminuir sus límites de consistencia (límite líquido, la contracción lineal, límite plástico y el límite de contracción), con ello se disminuye el posible cambio volumétrico que tiene el suelo en dado caso que se humedezca el mismo.

En cuanto a la densidad de sólidos se presenta una disminución en sus valores para todos los casos de los suelos modificados con la pluma de pollo, esto es debido directamente a que el material que se está agregando tiene tanto en su peso y por lo tanto en su densidad valores más bajos que el del suelo.

La prueba de consolidación, para el suelo natural, permitió determinar la carga de preconsolidación, la cual es igual a  $0.2 \text{ kg/cm}^2$ , así como su grado de saturación y relación de vacíos. Los suelos modificados presentaron un incremento en su grado de saturación lo cual indica una disminución en el potencial de expansión del suelo con lo cual el mismo es menos susceptible a sufrir una expansión dañina, siendo los suelos modificados con barba los que presentan los valores más bajos. El grado de saturación es dependiente de la cantidad de vacíos que presente el suelo y la relación de espacios ocupados por fluidos, los suelos modificados presentaron un reacomodo dando como resultado una acumulación de partículas en grumos más grandes de los que se presentan en el suelo natural, esto se pudo observar con ayuda de las micrografías tomadas al suelo. Debido al acomodo de las partículas de suelo, se presentó un disminución de su volumen de vacíos, aunado a ello cabe mencionar que los segmentos de pluma tienen una particularidad, ya que algunos de ellos son huecos, lo cual permite almacenar cierta cantidad agua en su interior, la cual ya no estará libre en el suelo, pero además no es fácilmente removida, por lo que también permanece mucho más tiempo en el mismo, esto se pudo observar gracias a las pruebas de DSC. Dando como resultado que no haya tantos cambios en su humedad, con lo cual se tendría una variación más

---

pequeña en sus propiedades índice y a la vez un menor cambio de volumen. De los tres modificantes el valor más bajo fue el que presento el suelo modificado con barbas en un 3 % en peso, presentando una disminución de un 43.99 % con respecto al suelo natural.

Por otro lado, la relación de vacíos es también un parámetro importante, ya que si disminuye, la posible expansión también disminuye. Esta respuesta se produce debido a que el espacio entre las partículas se reduce y la posibilidad de infiltrar agua también se reduce. En este caso, el comportamiento de la relación de vacíos está fuertemente influenciado por las características estructurales de los segmentos de plumas, ya que los fragmentos de raquis son huecos. Por lo tanto, el orden de comportamiento de la relación de vacío inicial fue raquis > fibra total > barbas > suelo natural.

Los cambios de volumen en suelos expansivos son generalmente causados por variaciones de humedad que causan cambios en la variable de estado de tensión de succión. La adición de segmentos de pluma al suelo muestra como resultados que para la barba (1.00 %) y el raquis (0.50 %) se observan valores más bajos de succión en la rama de humedecimiento. A su vez los demás porcentajes presentan un comportamiento variable, dando una diversidad de resultados. Para ésta misma rama con los segmentos de plumas total se tienen valores más bajos; excepto para el 0.25 %, en donde se llega a tener un ligero cambio hacia valores más altos. En el caso de la rama de secado todos los suelos modificados con la barba y raquis presentan valores más bajos de succión, para el caso de los segmentos de pluma total solo el 3.00 % en peso presenta valores más bajos de la succión en la rama de secado. En algunos porcentajes de refuerzo se tuvo un incremento en los valores del contenido de agua, esto es favorable para el suelo ya que puede reducirse el potencial de expansión con dicho incremento, es decir; el agua es retenida por el suelo lo cual impide que sea fácilmente cedida o perdida.

La resistencia al esfuerzo cortante se obtuvo por medio de pruebas triaxiales las cuales arrojaron como datos que el suelo en estudio es del tipo cohesivo-friccionante, con un ángulo de fricción de  $25.13^\circ$  y una cohesión de

0.22. Los suelos modificados siguieron presentando un comportamiento como suelos cohesivo-friccionante. La resistencia se incrementó gracias al refuerzo que les otorgo la pluma, en cuanto al confinamiento de  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  el aumento fue de un 200.28 % para el suelo modificado con barba en un 3 % en peso. Para el confinamiento de  $1.00 \text{ kg/cm}^2$  el modificante con mayor incremento de resistencia fue el raquis con el 0.25 % en peso, dando un aumento del 153.27 %.

La resistencia al esfuerzo cortante, también muestra un incremento en los suelos modificados, esto puede deberse a una nueva condición de equilibrio en la cual se estén formando puentes de hidrógeno entre las partículas del suelo y queratina, lo que permite que las fuerzas de *Van der Waals* sean menores que las que se tenían inicialmente en el suelo y que éste retenga menos agua. También es probable que se deba a una disminución de la superficie específica, por lo tanto, se presentaría igualmente una menor cantidad de agua retenida. El ángulo de fricción interna también muestra una variación, la cual no presenta tendencia en el caso de la barba y raquis, solo se aprecia algo de tendencia con los segmentos de pluma total, en el cual al incrementar la cantidad de modificante incrementa éste. El mayor incremento se tiene con las barbas para 1 % en peso, donde el ángulo obtenido fue de  $31^\circ$ .

En cuanto a la superficie específica que tiene una reducción de la misma en los suelos modificados, especialmente con el suelo modificado con un 3 % en peso, para el caso del raquis se tuvo el 9.21 % de disminución y para la barba y las plumas totales se tuvo hasta un 13.16 % de disminución de la misma. Con este análisis se logró definir que realmente la pluma estaba generando una aportación considerable en el mejoramiento de propiedades del suelo.

En el análisis termogravimétrico se observa una mayor estabilidad térmica en los suelos modificados respecto al natural, lo cual lo hace favorable para resistir un cambio en su forma física o de tamaño conforme cambia su temperatura.

Las pruebas de DSC muestran que la energía necesaria para perder el agua libre en el suelo modificado es mayor que el suelo natural. Esto indica que las plumas no sólo permiten menos agua libre en el suelo, sino que el agua que está en ella es más difícil de perder porque necesitan más energía para ello. En los suelos modificados entre mayor es el contenido de segmentos de plumas agregados, es mayor la energía requerida para tal pérdida.

En cuanto al estudio exploratorio para indagar la posibilidad de eliminación de fenol presente en suelo se obtuvo que la pluma también presentó propiedades adecuadas para la remoción de fenol. Se probó que la remoción mejora con ambos presentes en la mezcla, que estado trabajando por separado. El suelo modificado con raquis en un 3 % en peso tuvo una remoción del 10.70 % de fenol, el suelo modificado un 5 % de barba y segmentos de pluma total presentaron una remoción del 7.34 % y 12.16 %, respectivamente; siendo la última de ellas la más grande obtenida de todas las modificaciones realizadas.



## **CAPÍTULO V**

# **CONCLUSIONES**

“La verdadera ciencia no suprime nada, sino que busca las cosas que no comprende y las mira cara a cara, sin turbarse. Negar los hechos no los suprime, como cerrar los ojos”.

Paul Bernard



## CONCLUSIONES

Como se pudo observar en la presente investigación se lograron mejorar las propiedades del suelo expansivo, incrementando su resistencia y capacidad de retención del agua, disminuyendo su potencial de expansión y su clasificación SUCS; además de ello se logró remover fenol de las muestras de suelo preparadas para ello, todo gracias a la incorporación de los segmentos de pluma, de los cuales hay que resaltar que fueron agregados sin realizar ninguna modificación química. Por lo que se consiguió demostrar que la pluma de pollo puede ser un material de uso potencial para la estabilización y purificación de los suelos; con lo cual al poder ser aprovechado se logrará tener una minimización de residuos sólidos; proporcionando con ello un material natural y de excelente calidad para el uso ingenieril y técnico científico.

Los suelos modificados presentaron una gran afinidad con el modificante, de manera que el modificante permitió que el suelo permaneciera unido y formara acumulaciones mucho más grandes que las que se tenían en el suelo natural bajo las mismas condiciones de humedad, lo cual pudo observarse con ayuda de las micrografías tomadas tanto al suelo natural como al suelo modificado.

El modificante actúa como un refuerzo que a su vez le permitió al suelo absorber una menor cantidad de agua que la que era absorbida sin su presencia, ya que los vacíos ocupados inicialmente en su mayoría por aire en el suelo fueron algunos ocupados por la pluma, incrementando el volumen de sólidos y disminuyendo con ello la posibilidad de absorción de agua, la cual también se vio disminuida por las propiedades hidrofóbicas de la pluma. Mediante las mismas pruebas se logró obtener los valores del módulo de elasticidad, la relación de Poisson y el ángulo de reposo del material, en donde gracias a la pluma se lograron mejorar las condiciones de comportamiento e

incremento en la resistencia de los suelos modificados así como también el ángulo de fricción interna, lo cual se deseaba pasara para mejorar las características que presentaba el suelo natural. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta las características morfológicas de las fibras y las partículas del suelo. En las micrografías se logra apreciar el contacto físico que tiene el refuerzo con el suelo y como éste se encuentra adherido a la superficie de la pluma, lo cual permite disminuir el potencial de expansión, siendo el suelo más favorecido aquel que se modificara con barbas.

La superficie específica, el análisis termogravimétrico y el DCS muestran un cambio considerable en la mejora de las propiedades de los suelos modificados con pluma.

Cuando se trabajó en el laboratorio, observamos que para suelos modificados con queratina, la incorporación y el mezclado eran adecuados para los porcentajes de 0.25 % y 0.50 % en peso; sin embargo para el 1 % y 3 % en peso, se tuvo un poco de dificultad para añadir y trabajar. Esta dificultad podría presentarse si la fibra se utilizara en los suelos modificados en grandes volúmenes.

Por lo tanto, es posible concluir que los segmentos de plumas probados pueden utilizarse eficazmente como modificadores ecológicos para suelos expansivos, aprovechando este material estructural obtenido de plumas de pollo, así como cambiando las propiedades naturales del suelo. Es importante porque las fibras se obtienen naturalmente de residuos de procesos industriales y por lo tanto son económicas y también respetuosas con el medio ambiente.

Además de que la fibra se considera un residuo para la industria avícola, el costo es bajo, no es necesario realizar tratamientos adicionales para aumentar su costo.

En el estudio exploratorio que se realizó a los suelos contaminados con fenol, se encontró que la pluma presenta cualidades apropiadas para la

remoción de fenol en agua con ayuda del suelo y la incorporación de los segmentos de pluma, siendo éste un resultado competitivo considerando que no se realizó ningún otro tratamiento a los materiales que se usaron para la remoción de este contaminante orgánico en agua.

Aún hace falta realizar más estudios que demuestren cuánto más puede llegar a removerse de fenol con ayuda de la pluma, realizando diversos ajustes, entre ellos: tratamientos para mejorar la superficie de la pluma, mezcla de diversos materiales con la pluma y trituración más fina o pulverización de los segmentos de pluma. Este último también sería adecuado probar para los suelos estabilizados mecánicamente ya que pueden incrementarse sus propiedades estudiadas hasta el momento, presentando una mejora aún mayor a la encontrada hasta el momento.



# ***REFERENCIAS***

“Usa el método científico: probando varias veces, llegarás a la verdad”.

Marco Tulio Cicerón

“La verdadera ciencia enseña, sobre todo, a dudar y a ser ignorante”.

Ernest Rutherford



---

## REFERENCIAS

Ahmaruzzaman, Md.; Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48, **2008**.

Antonio-Zárate, Y.; Evaluación del Impacto de la Contaminación con Diésel en las Propiedades Mecánicas de un Suelo Arcilloso. Tesis de Maestría en Ciencias (Mecánica de Suelos), Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro., México, **2014**.

Al-Rawas, A.A., Hago, A.W., y Al-Sarmi, H.; Effect of Lime, Cement and Sarooj (Artificial Pozzolan) on the Swelling Potential of an Expansive Soil from Oman. *Building and Environment*, 40, 681-687, **2005**.

ASTM D1783-01; Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. *Methods for Analysis for Organic Substances in Water, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 11.02, **2012**.

ASTM D421-58; Standard Practice for Dry Preparation of Soil Samples for Particle-Size Analysis and Determination of Soil Constants. *Soil and Rock Building, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 04.08, **2007**.

ASTM D422-63; Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. *Soil and Rock Building, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 04.08, **2007**.

ASTM D4318-10e1; Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. *Soil and Rock Building, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 04.08, **2010**.

ASTM D2487-11; Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System), *Soil and Rock Building, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 04.08, **2011**.

ASTM D854-02; Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. *Soil and Rock Building, Book of Standards*, Estados Unidos de América, 04.08, **2002**.

ASTM D4546-96; Standard Test Methods for One Dimensional Swell or Settlement Potential of Cohesive Soils. Soil and Rock Building, Book of Standards, Estados Unidos de América, 04.08, **1996**.

ASTM D5298-03; Standard Test Method for Measurement of Soil Potencial (Suction) Using Filter Paper. Soil and Rock Building, Book of Standards, Estados Unidos de América, 04.08, **2003**.

Ayala, T. I.; Influencia del Potencial de Expansión en la Predicción de Asentamientos. Tesis Maestría en Ciencias (Mecánica de Suelos), Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Qro., México, **2008**.

Banat, F.A., y Al-Asheh S.; Biosorption of Phenol by Chicken Feathers. Environmental Engineering and Politycy, 2.2, 85, **2000**.

Bansal, G.; Singh, V.K.; Gope, P.C., y Gupta, T.; Application and Properties of Chicken Feather Fiber (CFF) a Livestock Waste in Composite Material Development. Journal of Graphic Era University, 5, 16-24, ISSN: 0975-1416 (Print), 2456-4281 (Online), **2017**.

Barba, C., Martí, M., Manich, A.M., Carilla, J., Parra, J.L., y Coderch, L.; Water Absorption/Desorption of Human Hair and Nails. Thermochimica Acta, 503-504, 33, **2010**.

Barrera, B. M.; Estudio Experimental del Comportamiento Hidro-Mecánico de Suelos Colapsables. Ph.D. Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña, España, **2002**.

Biology, Dr.; Biología de las Plumas. Arizona State University - Ask A Biologist. Recuperado el June 30, 2017 de <https://askabiologist.asu.edu/explore/biologia-de-las-plumas>, Estados Unidos de América, **2017**.

Bowles, J.E.; Foundation Analysis and Design. Ed. McGraw-Hill, 5<sup>ta</sup> edición, Peoria, Illinois, Estados Unidos de América, pp. 1230, **1996**.

Cardona, A., y Nigro, N.; Asociación Argentina de Mecánica Computacional, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina, XXV, 299, **2006**.

Castillo, C.A.R.; Geología. Guía del maestro para obtener el título de Ingeniero Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro., Méx. **2005**.

Cervantes-González, E., Rojas-Avelizapa, L.I., Cruz-Camarillo, R., y Rojas-Avelizapa N.G.; Effect of Keratinous Waste Addition on Improvement of Crude Oil Hydrocarbon Removal by a Hydrocarbon-Degrading and Keratinolytic Mixed Culture. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 1018, **2009**.

Cervantes-González, E., Rojas-Avelizapa, N.G., Cruz-Camarillo, R., García-Mena, J., y Rojas-Avelizapa L.I.; Oil-Removal Enhancement in Media with Keratinous or Chitinous Wastes by Hydrocarbon-Degrading Bacteria Isolated from Oil-Polluted Soils. *Environmental Technology*, 29, 171, **2008**.

Cho, S.E., y Lee, S.R.; Instability of Unsaturated Soil Slopes Due to Infiltration. *Computers and Geotechnics*, 28, 185, **2001**.

Cho, S.E., y Lee, S.R.; Evaluation of Surficial Stability for Homogeneous Slopes Considering Rainfall Characteristics. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 128, 756, **2002**.

Collins, B.D., y Znidarcic, D.; Stability Analyses of Rainfall Induced Landslides. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 130, 362, **2004**.

Comisión Federal de Electricidad (CFE); Manual de Diseño de Obras Civiles. Geotecnia B.2.1. México, **1979**.

Das, B.M.; Fundamentos de Ingeniería Geotécnica. Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 1ra. Edición, México, pp.794, **2001**.

Del Águila F., Procesamiento de Subproductos Matadero, <http://www.engormix.com/MA-avicultura/industria-carnica/foros/procesamiento-subproductos-matadero-t10772/471-p0.htm>, Cochabamba, Bolivia, **2007** consultada en Enero de 2011.

De la Fuente L. E.; Suelo-Cemento, Usos, Propiedades y Aplicaciones. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C., México, **1995**.

Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, Ministerio de Medio Ambiente (DGCEA-MMA); Guía Técnica de Aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, España, **2005**.

Djokic, L., Narancic, T., Biocanin, M., Saljnikov, E., Casey, E., Vasiljevic, B., y Nikodinovic-Runic, J.; Phenol Removal from Four Different Natural Soil Types by *Bacillus* sp. PS11. *Applied Soil Ecology*, 70, 1– 8, **2013**.

Domènech, X., y Peral, J.; Química Ambiental de Sistemas Terrestres. Ed. Reverté, S.A., 1ra. Edición, Barcelona, España, pp. 239, **2006**.

Flieger, M., Kantorovpa, M., Rezanka, T., y Votruba J.; Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbiologica*, 48(1), 27–44, **2003**.

Flores-Hernández, C.G.; Plumas de Ave de Desecho como Material Alternativo de Refuerzo de Materiales Compuestos Biodegradables Base

---

Almidón-Quitosano. Tesis de Doctorado (Ciencias Ambientales), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, México, **2015**.

Fredlund, D. G.; Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132, 286, **2006**.

Fredlund D.G., y Rahardjo H.; Soil Mechanics for Unsaturated Soils. Ed. John Wiley & Sons, New York, Estados Unidos de América, pp. 224, **1993**.

García-Melo, J.A.; Biodegradación de Fenol en un Reactor Discontinuo de Alimentación Secuenciada. Tesis de Licenciatura en Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo, México, **2007**.

George, B.R., Evazynajad, A., Bockarie, A., McBride, H., Bunik, T., y Scutti, A.; Keratin Fiber Nonwovens for Erosion Control, in Wallenberger F.T., Weston, N.E. (Eds.), *Natural Fibers, Plastics and Composites*. Springer, United State of America, 67-81, **2004**.

Gómez; P. J.A.; Estudio del Comportamiento de Suelos no Saturados en Pruebas Triaxiales, Tesis de Maestría en Ciencias (Mecánica de Suelos), Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro., México, **2010**.

Hamidi, A., y Hooresfand, M.; Effect of Fiber Reinforcement on Triaxial Shear Behavior of Cement Treated Sand. *Geotextiles and Geomembranes*, 36, 1-9, **2013**.

Hejazi, S.M., Sheikhzadeh, M., Abtahi, S.M., y Zadhoush, A.; A Simple Review of Soil Reinforcement by Using Natural and Synthetic Fibers. *Construction and Building Materials*, 30, 100–116, **2012**.

HORCALSA; Manual de Estabilización de Suelo Tratado con Cal: Estabilización y Modificación con Cal. National Lime Association, Estados Unidos de América, pp. 324, **2004**.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI); Censo Agropecuario 2007, VIII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal. INEGI, México, **2007**.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI); Indicadores de Desarrollo Sustentable en México. INEGI, México, **2000**.

Jiménez–Cervantes, A.E.; Preparación de Compositos a Partir de Poliolfinas Recicladas (Polipropileno) y Raquis Obtenido a Partir de la Pluma de Pollo. Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, **2010**.

Jiménez-Cisneros, B.E.; La Contaminación Ambiental en México; Causas, Efectos y Tecnología Apropriada. Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA. México, pp. 926, **2001**.

Jin, H.S., Park, S.Y., Kim, K., Lee, Y.J., Nam, G.W., Kang, N.J., y Nan, G.W.; Development of a Keratinase Activity Assay Using Recombinant Chicken Feather Keratin Substrates. PLOS ONE, 12(2), pp.18, **2017**.

Juárez E., y Rico A. Mecánica de Suelos Tomo 1. Editorial Limusa. México, pp. 642, **1999**.

Justo, J. L., Delgado, A., y Ruiz, J.; The Influence of Stress-Path in the Collapse-Swelling of Soils at the Laboratory. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Expansive Soils, Adelaide, 67, **1984**.

Kumar A., y Gupta R. K.; Fundamental of Polymer Engineering. Ed. Marcel Dekker, Inc., 2a. Edición, 1-4, **2003**.

Lee, S.Y., Kim, B.N., Han, J.H., Chang, S.T., Choi Y.W., Kim, Y.H., y Min, J.; Treatment of Phenol-Contaminated Soil by Corynebacterium Glutamicum and Toxicity Removal Evaluation. Journal of Hazardous Materials, 182, 937-940, **2010**.

Llanque-Ayala, R.J., Camapum, J.C., y Martínez-Hernández, A.L.; Melhoría de Solos com Fibras Naturais – Penas de Frango. XVIII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica O Futuro Sustentável do Brasil passa por Minas, COBRAMSEG 2016 — 19-22 Outubro, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, pp. 8, **2016**.

Majdan, M., Sabah, E., Bujacka, M., Pikus, S., y Płaska, A.G.; Spectral and Equilibrium Properties of Phenol–HDTMA- and Phenol–BDMHDA-bentonite as a Response to the Molecular Arrangements of Surfactant Cations. Journal of Molecular Structure, 938, 29-34, **2009**.

Manahan, S.E.; Introducción a la Química Ambiental. Ed. Reverté-UNAM, España, pp. 760, **2007**.

Manrique-Juárez, M.D.; Síntesis de Membranas de Poliuretano-Queratina: Efecto del Isocianato y pH en la Microestructura y Funcionalidad de Remoción. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México, **2012**.

Martínez-Hernández, A.L., Santiago-Valtierra, A.L., y Alvarez-Ponce, M.J.; Chemical Modification of Keratin Biofibers by Graft Polymerization of Methyl Methacrylate using Redox Initiation. Materials Research Innovations, 12, 184, **2008**.

Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., De Icaza, M., y Castaño, V.M.; Dynamical–Mechanical and Thermal Analysis of Polymeric Composites Reinforced with Keratin Biofibers from Chicken Feathers. *Composites Part B: Engineering*, 38, 405-410, **2007**.

Martínez-Henández, A.L., Velasco-Santos, C., De Icaza, M., y Castaño V.M.; Microstructural Characterisation of Keratin Fibres from Chicken Feathers. *International Journal Environment and Pollution*, 23, 162, **2005**.

Martínez-Henández, A.L., Velasco-Santos, C., De Icaza, M., y Castaño, V.M.; Grafting of Methyl Methacrylate onto Natural Keratin. *e-Polymers*, www.e-polymers.org, ISSN 1618-7229, 016, **2003**.

Martínez-Sánchez, K.I.; Síntesis de Polímeros Biodegradables a Través de la Inserción de Macromoléculas Orgánicas. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México, **2007**.

Maswoswe, J.; Stress Path for a Compacted Soil During Collapse Due to Wetting. PhD thesis, Imperial College, London, **1985**.

McCrary, P.; United States Patent: Device for Absorbing Oil from Water, Patent Number: 6,146,529. Madison, Alabama, Estados Unidos de América, **2000**.

McDowell, L. A.; An Alternative Medium for the Measurement of Soil Suction by the Filter Paper Method. Tesis de Maestría en Ciencias. The University of Tennessee, Knoxville, Estados Unidos de América, **2004**.

Méndez, D.M.Y., y Bolívar, N.A.M.; Evaluación de los Mecanismos de Remoción de Fenoles en un Reactor Híbrido de Flujo a Pistón con Medio de Soporte Espuma de Poliuretano. Tesis de Licenciatura en Ingeniero Ambiental y Sanitario, Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia, **2009**.

Meza-Ochoa, V.E.; Suelos Parcialmente Saturados, de la Investigación a la Cátedra Universitaria. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 31, 23-38, Medellín, Colombia, **2012**.

Montes-Zarazúa, E.; Uso del Papel Filtro Comercial en las Pruebas de Succión y su Impacto en la Curva Característica. Tesis de Maestría en Ciencias (Mecánica de Suelos), Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro., México, **2010**.

Murthy, V. N. S.; *Geotechnical Engineering: Principles and Practices of Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Ed. Marcel Dekker : Basel, New York, Estados Unidos de América, pp. 1056, **2003**.

Navarro-Pardo, F.; *Cristalización de Nanocompositos Poliméricos de Nylon: Efecto de la Incorporación de Nanotubos de Carbono y Grafeno Funcionalizados Químicamente*. Tesis de Doctorado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, **2013**.

Nelson, J.D., y Miller, D.J.; *Expansive Soils: Problems and Practice in Foundation and Pavement Engineering*. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos de América, pp. 288, **1992**.

NMX-AA-105-SCFI-2008; *Suelo-Hidrocarburos Fracción Ligera por Cromatografía de Gases con Detectores de Ionización de Flama o Espectrometría de Masas*. SEMARNAT, México, pp.40, **2008**.

NOM-127-SSA1-1994; *Salud Ambiental. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización*. Diario Oficial de la Federación. México, D.F., **2000**.

Nowamooz, H., y Masrouri, F.; *Volumetric Strain Due to Changes in Suction or Stress of an Expansive Bentonite/Silt Mixture Treated with Lime*. *Comptes Rendus Mecanique*, 338, 230-240, **2010**.

Osorio, S.; *Apuntes de Geotecnia con Énfasis en Laderas*. Recuperado de: <http://geotecnia-sor.blogspot.com/2010/11/consistencia-del-suelo-limites-de.html>, Consultado en Julio de 2017. Elaborado el 18 de noviembre de **2010**.

Ou, Y.H., Chang, Y.J., Lin, F.Y., Chang, M.L., Yang, C.Y., y Shih, Y.H.; *Competitive Sorption of Bisphenol A and Phenol in Soils and the Contribution of Black Carbon*. *Ecological Engineering*, 92, 270–276, **2016**.

Paul, T., Halder, S.K., Das, A., Bera, S., Maity, C., Mandal, A., Das, P., Das-Mohapatra, P.K., Pati, B.R., y Mondal, K.C.; *Exploitation of Chicken Feather Waste as a Plant Growth Promoting Agent Using Keratinase Producing Novel Isolate *Paenibacillus Woosongensis* TKB2*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2, 50–57, **2013**.

Petróleos Mexicanos (PEMEX); *Informe de Responsabilidad Social 2009*. PEMEX, México, pp. 77, **2010**.

Petróleos Mexicanos (PEMEX); *Programa Institucional para el Manejo Integral de los Residuos en PEMEX y sus Organismos Subsidiarios (PIMIR)*. Conferencia ARPEL. Punta del Este, Uruguay, **2009**.

Petróleos Mexicanos (PEMEX). *Informe 2001: Seguridad, salud y medio ambiente*. Dirección Corporativa de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, PEMEX, México, **2001**.

Pérez, R. M. L., y Olmos, R. E.; Las Cimentaciones sobre Suelos Expansivos en la Ingeniería Práctica en México. XIX Reunión Nacional de Mecánica de Suelos, Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, Puebla, Puebla, **1998**.

Petric-Gray J., Galán-Marín C., Rivera-Gómez C., Rodríguez-García R., y Osta-Fort P.; On Soil Stabilization with Alginate and Wool for Construction Industry. Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009), Bath, UK, **2009**.

Pimentel, G. N.; Análisis de las Propiedades Mecánicas de Materiales Microcompuestos a base de Bio-Fibras de Queratina. Tesis de Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Guanajuato, México, **2009**.

Pourjavaheri-Jad, F., Shanks, R. Czajka, M., y Gupta, A.; Purification Methods for Chicken Feather Keratin. International Conference on Advance Polymeric Materials, 11-13 Oct 2013, Kerala, India, **2013**.

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA); Atiende PROFEPA Emergencias Ambientales y Restauración de Sitios Contaminados Hasta su Total Remediación, PROFEPA, <https://www.gob.mx/profepa/prensa/atiende-profepa-emergencias-ambientales-y-restauracion-de-sitios-contaminados-hasta-su-total-remediacion>, México, **2018**.

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA); Análisis de Emergencias Ambientales 1993-2009, PROFEPA, México, **2010**.

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA); Dirección General de Inspección de Fuentes de Contaminación, <http://www.profepa.gob.mx/>, México, **2002**.

Ran, G., Zhang, Y., Song, Q., Wang, Y., y Cao D.; The Adsorption Behavior of Cationic Surfactant onto Human Hair Fibers. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 68, 106, **2009**.

Rodríguez-González, C., Kharissova, O.V., Martínez-Hernández, A.L., Castaño-Meneses, V., y Velasco-Santos, C.; Graphene Oxide Sheets Covalently Grafted with Keratin Obtained from Chicken Feather, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 8(1), 127-138, **2013**.

Rojas-Avelizapa, L. I., Cruz-Camarillo, R., Guerrero, M. I., Rodríguez-Vázquez, R., y Ibarra, J. E.; Selection and Characterization of a Proteo-Chitinolytic Strain of *Bacillus Thuringiensis*, Able to Grow in Shrimp Waste Media. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 15(2), 261-268, **1999**.

Romero, J. F.; Modelación de Cimentaciones sobre Suelos Altamente Expansivos. Tesis Maestría en Ciencias (Mecánica de Suelos), Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Qro., México, **2008**.

Rosales-Hurtado, D., Mejoramiento de Suelos Expansivos Mediante Inclusiones de Fibras. Tesis de Maestría en Ciencias (Geotecnia), Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Qro., México, **2014**.

Sabroso, M. C. G., y Pastor, A. E.; Guía sobre Suelos Contaminados. CEPYME Aragón, Zaragoza, España, pp. 109, **2004**.

SAHOP; Instructivo para Efectuar Pruebas en Suelos. Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas, México, 1, **1974**.

Sanchez-Naveda, F.E.; Estudio de un Suelo Expansivo de Coro, Venezuela. Tesis de grado. Universidad Nacional Autónoma de México, México, **1979**.

Santiago-Valtierra A.L.; Utilización de un Residuo Avícola para Generar Materiales de Queratina Aplicados a la Eliminación de Cromo VI como Contaminante en el Agua; Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, **2005**.

Saucedo-Rivalcoba, V., Martínez-Hernández, A.L., Martínez-Barrera, G., Velasco-Santos, C., Castaño, V.M.; (Chicken Feathers Keratin)/Polyurethane Membranes. Applied Physics A Materials Science & Processing, Springer-Verlag, 104 (1), 219-228, **2010**.

Saucedo-Rivalcoba V., Desarrollo y Caracterización de Membranas Híbridas Polímero-Proteína Nanoestructuradas para la Remoción de Compuestos Tóxicos. Tesis de Doctorado en Ciencias Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, **2011**.

Schmidt, W. F.; Proceedings, Poultry Waste Management. Conference, Springdale, **1998**.

Science Daily; [www.worldpoultry.net/news/turning-chicken-feathers-into-plastic-lessens-waste-8741.html](http://www.worldpoultry.net/news/turning-chicken-feathers-into-plastic-lessens-waste-8741.html), Abril **2011**, consultado en Junio 2011.

Sharma, S. y Gupta, A.; Sustainable Management of Keratin Waste Biomass: Applications and Future Perspectives. Brazilian Archives of Biology And Technology, 59, pp. 14, ISSN 1678-4324, **2016**.

Seco, A., Ramírez, F., Miqueleiz, L., y García, B.; Stabilization of Expansive Soils for Use in Construction. Applied Clay Science, 51, 348-352, **2011**.

Sharma, S.; Pore Water Calculations for Computerized Slope Stability Analysis: Proc 1990 Annual Symposium on Geology and Geotechnical Engineering, Instrumentation and Computer Applications, Pocatello, 4-6 April 1990. Public Pocatello: Idaho, State University, 16.1, **1990**.

Tharanathan, R.N.; Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present, and Future. Trends in Food Science and Technology, 14(3), 71-78, **2003**.

Tomei, M.C., Mosca-Angelucci, D., Ademollo, N., y Daugulis A.J.; Rapid and Effective Decontamination of Chlorophenol-Contaminated Soil by Sorption Into Commercial Polymers: Concept Demonstration and Process Modeling. Journal of Environmental Management, 150, 81-91, **2015**.

Trejo, M. A.; Ponencia: Suelos Expansivos, Problemas y Soluciones. Segundo Congreso de Ingeniería Civil de Querétaro. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Colegio de Ingenieros Civiles de Querétaro, Querétaro, México, **1992**.

Ulfing, K., Przystas, W., Plaza, G., y Miksch, K.; Degradation of Petroleum Hydrocarbons by Keratinolytic Fungi. Ed. Twarskoska, Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation; Springer, 3ra. Edición, Dordrecht, Holanda, pp.607, **2006**.

Unión Nacional de Avicultores (UNA); Indicadores Económicos, Expectativas 2018. <http://www.una.org.mx/>, Consultado el 12 de Junio de **2018**.

Unión Nacional de Avicultores (UNA); Producción de Pollo en México. <http://www.una.org.mx/>, Consultado el 30 de Enero de **2016**.

Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A. L., Precoma-Rangel, A., Rivera-Armenta, J.L.; Epoxy Polymer Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotubes Modified with Keratin. Techworld, Nanotech, Anaheim, **2010**.

Viswanadham, B.V.S., Phanikumar, B.R., y Mukherjee, R.V.; Swelling Behavior of a Geofiber-Reinforced Expansive Soil. Geotextiles and Geomembranes, 27, 73-76, **2009**.

Volke, S. T., y Velasco T. J. A.; Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT) <http://www.ine.gob.mx>. ISBN: 968-817-557-9, INE-SEMARNAT, México, 64, **2002**.

Wu, Y., Li, Y., y Niu, B.; Assessment of the Mechanical Properties of Sisal Fiber-Reinforced Silty Clay Using Triaxial Shear Tests. The Scientific World Journal, 2014, pp. 9, **2014**.

Yeom, S.H., Daugulis, A.J., y Lee S.L.; Bioremediation of Phenol-Contaminated Water and Soil Using Magnetic Polymer Beads. *Process Biochemistry*, 45, 1582–1586, **2010**.

Zamora-Ramírez, F.E.; Variación de la Presión de Expansión con el Contenido de Agua. Tesis de grado. Universidad de Sonora, Sonora, México, **2002**.

Zepeda, G.J.A.; Mecánica de Suelos No Saturados. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A.C. y Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México, **2004**.

Zepeda, G.J.A.; Curso: Cimentaciones Sobre Arcillas Expansivas, División de Estudios de Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México, **1986**.

Zhang, J., Jiao, J.J., y Yang, J.; *In-situ* Rainfall Infiltration Studies at a Hillside in Hubei Province China. *Engineering Geology*, 57, 31, **2000**.



# *ANEXOS*

“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra”.

Claude Bernard



## ***ANEXOS***

Se incluyen tres normas que fueron básicas para la realización de la presente tesis:

A1. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización.

A2. Norma NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de Agua - Determinación de Fenoles Totales en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-050-1981).

A3. Norma ASTM D 1783 – 01 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water.

**SECRETARIA DE SALUD**

**MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.**

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Salud.

MODIFICACION A LA NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, SALUD AMBIENTAL. AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO. LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION.

JAVIER CASTELLANOS COUTIÑO, Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, con fundamento en los artículos 39 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 4o. y 69-H de la Ley Federal de Procedimiento Administrativo; 13, apartado A) fracción I, 118, fracción II y 119, fracción II de la Ley General de Salud; 41, 43, 45, 46, fracción II, y 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 28 y 34 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 214, fracción IV y 225 del Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios, y 7, fracciones V y XIX y 25, fracción IV del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud, y

**CONSIDERANDO**

Que con fecha 16 de diciembre de 1999, en cumplimiento del acuerdo del Comité y de lo previsto en el artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** el proyecto de la presente Norma Oficial Mexicana a efecto que dentro de los sesenta días naturales posteriores a dicha publicación, los interesados presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario.

Que con fecha 20 de junio de 2000, fueron publicadas en el **Diario Oficial de la Federación** las respuestas a los comentarios recibidos por el mencionado Comité, en términos del artículo 47 fracción III de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

Que en atención a las anteriores consideraciones, contando con la aprobación del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, se expide la siguiente:

**MODIFICACION A LA NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, SALUD AMBIENTAL. AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO. LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION**

**INDICE**

0. Introducción
1. Objetivo y campo de aplicación
2. Referencias
3. Definiciones
4. Límites permisibles de calidad del agua
5. Tratamientos para la potabilización del agua
6. Métodos de prueba
7. Concordancia con normas internacionales y mexicanas
8. Bibliografía
9. Observancia de la Norma
10. Vigencia

**0. Introducción**

El abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada es fundamental para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades gastrointestinales y otras, para lo cual se requiere establecer límites permisibles en cuanto a sus características microbiológicas, físicas, organolépticas, químicas y

radiactivas, con el fin de asegurar y preservar la calidad del agua en los sistemas, hasta la entrega al consumidor.

Por tales razones la Secretaría de Salud, propone la modificación a la presente Norma Oficial Mexicana, con la finalidad de establecer un eficaz control sanitario del agua que se somete a tratamientos de potabilización a efecto de hacerla apta para uso y consumo humano, acorde a las necesidades actuales.

### 1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano.

1.2 Esta Norma Oficial Mexicana es aplicable a todos los sistemas de abastecimiento públicos y privados y a cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

### 2. Referencias

- |                       |   |
|-----------------------|---|
| 2.1 NOM-008-SCF1-1993 | Sistema General de Unidades de Medida.  |
| 2.2 NOM-012-SSA1-1993 | Requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua para uso y consumo humano públicos y privados.   |
| 2.3 NOM-013-SSA1-1993 | Requisitos sanitarios que debe cumplir la cisterna de un vehículo para el transporte y distribución de agua para uso y consumo.   |
| 2.4 NOM-014-SSA1-1993 | Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano, en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.  |
| 2.5 NOM-112-SSA1-1994 | Determinación de bacterias coliformes. Técnica del número más probable.   |
| 2.6 NOM-117-SSA1-1994 | Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. |

### 3. Definiciones

Para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana se entiende por:

3.1 **Ablandamiento**, proceso de remoción de los iones calcio y magnesio, principales causantes de la dureza del agua.

3.2 **Adsorción**, remoción de iones y moléculas de una solución que presentan afinidad a un medio sólido adecuado, de forma tal que son separadas de la solución.

3.3 **Agua para uso y consumo humano**, agua que no contiene contaminantes objetables, ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos para la salud. También se denomina como agua potable.

3.4 **Características microbiológicas**, debidas a microorganismos nocivos a la salud humana. Para efectos de control sanitario se determina el contenido de indicadores generales de contaminación microbiológica, específicamente organismos coliformes totales y *Escherichia coli* o coliformes fecales.

3.5 **Características físicas y organolépticas**, las que se detectan sensorialmente. Para efectos de evaluación, el sabor y olor se ponderan por medio de los sentidos y el color y la turbiedad se determinan por medio de métodos analíticos de laboratorio.

3.6 **Características químicas**, las debidas a elementos o compuestos químicos, que como resultado de investigación científica se ha comprobado que pueden causar efectos nocivos a la salud humana.

3.7 **Características radiactivas**, aquellas resultantes de la presencia de elementos radiactivos.

3.8 **Coagulación química**, adición de compuestos químicos al agua, para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos, a fin de facilitar su remoción por precipitación o filtración.

3.9 **Contingencia**, situación de cambio imprevisto en las características del agua por contaminación externa, que ponga en riesgo la salud humana.

3.10 **Desinfección**, destrucción de organismos patógenos por medio de la aplicación de productos químicos o procesos físicos.

3.11 **Evaporación**, separación del agua de los sólidos disueltos, utilizando calor como agente de separación, condensando finalmente el agua para su aprovechamiento.

3.12 **Filtración**, remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada.

**3.13 Floculación**, aglomeración de partículas desestabilizadas en el proceso de coagulación química, a través de medios mecánicos o hidráulicos.

**3.14 Intercambio iónico**, proceso de remoción de aniones o cationes específicos disueltos en el agua, a través de su reemplazo por aniones o cationes provenientes de un medio de intercambio, natural o sintético, con el que se pone en contacto.

**3.15 Límite permisible**, concentración o contenido máximo o intervalo de valores de un componente, que no causará efectos nocivos a la salud del consumidor.

**3.16 Neutralización**, adición de sustancias básicas o ácidas al agua para obtener un pH neutro.

**3.16.1 Estabilización**, obtención de determinada concentración de sales y pH del agua, para evitar la incrustación o corrosión de los materiales con que se fabrican los elementos que la conducen o contienen.

**3.17 Osmosis inversa**, proceso esencialmente físico para remoción de iones y moléculas disueltos en el agua, en el cual por medio de altas presiones se fuerza el paso de ella a través de una membrana semipermeable de porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño.

**3.18 Oxidación**, pérdida de electrones de un elemento, ion o compuesto por la acción del oxígeno u otro agente oxidante.

**3.19 Potabilización**, conjunto de operaciones y procesos, físicos y/o químicos que se aplican al agua en los sistemas de abastecimiento públicos o privados, a fin de hacerla apta para uso y consumo humano.

**3.20 Sedimentación**, proceso físico que consiste en la separación de las partículas suspendidas en el agua, por efecto gravitacional.

**3.21 Sistema de abastecimiento de agua**, conjunto de elementos integrados por las obras hidráulicas de captación, conducción, potabilización, desinfección, almacenamiento o regulación y distribución.

#### 4. Límites permisibles de calidad del agua

**4.1** Límites permisibles de características microbiológicas.

**4.1.1** El contenido de organismos resultante del examen de una muestra simple de agua, debe ajustarse a lo establecido en la Tabla 1.

**TABLA 1**

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Organismos coliformes totales	Ausencia o no detectables
<i>E. coli</i> o coliformes fecales u organismos termotolerantes	Ausencia o no detectables

**4.1.2** Bajo situaciones de emergencia, las autoridades competentes podrán establecer los agentes biológicos nocivos a la salud que se deban investigar.

**4.1.3** Las unidades de medida deberán reportarse de acuerdo a la metodología empleada.

**4.1.4** El agua abastecida por el sistema de distribución no debe contener *E. coli* o coliformes fecales u organismos termotolerantes en ninguna muestra de 100 ml. Los organismos coliformes totales no deben ser detectables en ninguna muestra de 100 ml; en sistemas de abastecimiento de localidades con una población mayor de 50 000 habitantes; estos organismos deberán estar ausentes en el 95% de las muestras tomadas en un mismo sitio de la red de distribución, durante un periodo de doce meses de un mismo año.

**4.2** Límites permisibles de características físicas y organolépticas.

**4.2.1** Las características físicas y organolépticas deberán ajustarse a lo establecido en la Tabla 2.

**TABLA 2**

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Color	20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto.
Olor y sabor	Agradable (se aceptarán aquellos que sean tolerables para la mayoría de los consumidores, siempre que no sean resultado de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico).

Turbiedad	5 unidades de turbiedad nefelométricas (UTN) o su equivalente en otro método.
-----------	---

#### 4.3 Límites permisibles de características químicas.

4.3.1 El contenido de constituyentes químicos deberá ajustarse a lo establecido en la Tabla 3. Los límites se expresan en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad.

**TABLA 3**

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE
Aluminio	0,20
Arsénico (Nota 2)	0,05
Bario	0,70
Cadmio	0,005
Cianuros (como CN <sup>-</sup> )	0,07
Cloro residual libre	0,2-1,50
Cloruros (como Cl <sup>-</sup> )	250,00
Cobre	2,00
Cromo total	0,05
Dureza total (como CaCO <sub>3</sub> )	500,00
Fenoles o compuestos fenólicos	0,3
Fierro	0,30
Fluoruros (como F <sup>-</sup> )	1,50
Hidrocarburos aromáticos en microgramos/l:	
Benceno	10,00
Etilbenceno	300,00
Tolueno	700,00
Xileno (tres isómeros)	500,00
Manganeso	0,15
Mercurio	0,001
Nitratos (como N)	10,00
Nitritos (como N)	1,00
Nitrógeno amoniacal (como N)	0,50
pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6,5-8,5
Plaguicidas en microgramos/l:	
Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0,03
Clordano (total de isómeros)	0,20
DDT (total de isómeros)	1,00
Gamma-HCH (lindano)	2,00
Hexaclorobenceno	1,00
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0,03
Metoxicloro	20,00
2,4 - D	30,00
Plomo	0,01
Sodio	200,00
Sólidos disueltos totales	1000,00
Sulfatos (como SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	400,00
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0,50
Trihalometanos totales	0,20
Yodo residual libre	0,2-0,5
Zinc	5,00

**Nota 1.** Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

**Nota 2.** El límite permisible para arsénico se ajustará anualmente, de conformidad con la siguiente tabla de cumplimiento gradual:

**TABLA DE CUMPLIMIENTO GRADUAL**

Límite permisible mg/l	Año
0,045	2001
0,040	2002
0,035	2003
0,030	2004
0,025	2005

**4.3.2** En caso de que en el sistema de abastecimiento se utilicen para la desinfección del agua, métodos que no incluyan cloro o sus derivados, la autoridad sanitaria determinará los casos en que adicionalmente deberá dosificarse cloro al agua distribuida, para mantener la concentración de cloro residual libre dentro del límite permisible establecido en la Tabla 3 de esta Norma.

**4.4** Límites permisibles de características radiactivas.

El contenido de constituyentes radiactivos deberá ajustarse a lo establecido en la Tabla 4. Los límites se expresan en Bq/l (Becquerel por litro).

**TABLA 4**

CARACTERISTICA	LIMITE PERMISIBLE Bq/l
Radiactividad alfa global	0,56
Radiactividad beta global	1,85

**5. Tratamientos para la potabilización del agua**

La potabilización del agua proveniente de una fuente en particular, debe justificarse con estudios de calidad y pruebas de tratabilidad a nivel de laboratorio para asegurar su efectividad.

Se deben aplicar los tratamientos específicos siguientes o los que resulten de las pruebas de tratabilidad, cuando los contaminantes microbiológicos, las características físicas y los constituyentes químicos del agua listados a continuación, excedan los límites permisibles establecidos en el apartado 4 de esta Norma.

**5.1** Contaminación microbiológica.

**5.1.1** Bacterias, helmintos, protozoarios y virus. Deben desinfectarse con cloro, compuestos de cloro, yodo<sup>1</sup>, ozono, luz ultravioleta; plata iónica o coloidal; coagulación-sedimentación-filtración; filtración en múltiples etapas.

**5.2** Características físicas y organolépticas.

**5.2.1** Color, olor, sabor y turbiedad.- Oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado.

**5.3** Constituyentes químicos.

**5.3.1** Arsénico. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; intercambio iónico u ósmosis inversa.

**5.3.2** Aluminio, bario, cadmio, cianuros, cobre, cromo total y plomo. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; intercambio iónico u ósmosis inversa.

**5.3.3** Cloruros. Intercambio iónico, ósmosis inversa o evaporación.

**5.3.4** Dureza. Ablandamiento químico o intercambio iónico.

<sup>1</sup> El cumplimiento del límite permisible de yodo residual libre, es de observancia obligatoria para los responsables de los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados, en los que se utilice yodo como método de desinfección. La aplicación de yodo como alternativa de desinfección, deberá ser aprobada por la autoridad sanitaria correspondiente.

**5.3.5** Fenoles o compuestos fenólicos. Oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado u oxidación con ozono.

**5.3.6** Hierro y/o manganeso. Oxidación-filtración, intercambio iónico u ósmosis inversa.

**5.3.7** Fluoruros. Alúmina activada, carbón de hueso u ósmosis inversa.

**5.3.8** Hidrocarburos aromáticos. Oxidación-filtración o adsorción en carbón activado.

**5.3.9** Mercurio. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; adsorción en carbón activado granular u ósmosis inversa cuando la fuente de abastecimiento contenga hasta 10 microgramos/l. Adsorción en carbón activado en polvo cuando la fuente de abastecimiento contenga más de 10 microgramos/l.

**5.3.10** Nitratos y nitritos. Intercambio iónico o coagulación-floculación-sedimentación-filtración.

**5.3.11** Nitrógeno amoniacal. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración, desgasificación o desorción en columna.

**5.3.12** pH (potencial de hidrógeno). Neutralización.

**5.3.13** Plaguicidas. Adsorción en carbón activado granular.

**5.3.14** Sodio. Intercambio iónico.

**5.3.15** Sólidos disueltos totales. Coagulación-floculación-sedimentación-filtración y/o intercambio iónico.

**5.3.16** Sulfatos. Intercambio iónico u ósmosis inversa.

**5.3.17** Sustancias activas al azul de metileno. Adsorción en carbón activado.

**5.3.18** Trihalometanos. Oxidación con aireación u ozono y adsorción en carbón activado granular.

**5.3.19** Zinc. Evaporación o intercambio iónico.

**5.4** En el caso de contingencia, resultado de la presencia de sustancias especificadas o no especificadas en el apartado 4, las autoridades locales, la Comisión Nacional del Agua, los responsables del abastecimiento y los particulares, instituciones públicas o empresas privadas, involucrados en la contingencia, deben coordinarse con la autoridad sanitaria competente, para determinar las acciones que se deben realizar con relación al abastecimiento de agua a la población.

## **6. Métodos de prueba**

La selección de los métodos de prueba para la determinación de los parámetros definidos en esta Norma, es responsabilidad de los organismos operadores de los sistemas de abastecimiento de agua para uso y consumo humano, y serán aprobados por la Secretaría de Salud a través del área correspondiente. Deben establecerse en un Programa de Control de Calidad Analítica del Agua, y estar a disposición de la autoridad competente, cuando ésta lo solicite, para su evaluación correspondiente.

## **7. Concordancia con normas internacionales y nacionales**

Esta Norma Oficial Mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional.

## **8. Bibliografía**

**8.1** Directrices Canadienses para la Calidad del Agua Potable. 6ta. edición. Ministerio de Salud. 1996.

**8.2** Desinfección del Agua. Oscar Cáceres López. Lima, Perú. Ministerio de Salud. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 1990.

**8.3** Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 1. Recomendaciones. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 1985.

**8.4** Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 1. Recomendaciones. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 1995.

**8.5** Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 2. Criterios relativos a la salud y otra información de base. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 1987.

**8.6** Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Oficiales Mexicanas. Proyecto de Revisión. SECOFI. 1992.

**8.7** Guías para la selección y aplicación de tecnologías de desinfección del agua para consumo humano en pueblos pequeños y comunidades rurales en América Latina y el Caribe. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 1995.

**8.8** Guide to Selection of Water Treatment Processes. Carl L. Hamann Jr., P.E. J. Brock Mc. Ewen, P.E. Anthony G. Meyers, P.E.

**8.9** Ingeniería Ambiental. Revista No. 23. Año 7. 1994.

**8.10** Ingeniería Sanitaria Aplicada a la Salud Pública. Francisco Unda Opazo. UTEHA 1969.

**8.11** Ingeniería Sanitaria y de Aguas Residuales. Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales. Gordon M. Fair, John C. Geyer, Daniel A. Okun. Limusa Wiley. 1971.

**8.12** Instructivo para la Vigilancia y Certificación de la Calidad Sanitaria del Agua para Consumo Humano. Comisión Interna de Salud Ambiental y Ocupacional. Secretaría de Salud 1987.

**8.13** Importancia para la Salud Pública de los Indicadores Bacterianos que se Encuentran en el Agua Potable. Martin J. Allen. Organización Panamericana de la Salud. OMS. Lima Perú, 1996.

**8.14** Integrated Design of Water Treatment Facilities. Susumu Kawamura. John Willey and Sons, Inc. 1991.

**8.15** Manual de Normas de Calidad para Agua Potable. Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas. 1982.

**8.16** Manual de Normas Técnicas para el Proyecto de Plantas Potabilizadoras. Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas. 1979.

**8.17** Manual de Técnicas Analíticas del Laboratorio Nacional de Salud Pública. Secretaría de Salud.

**8.18** Método de Tecnología de Substrato Definida para el Conteo Simultáneo Rápido y Específico de los Coliformes Totales y la *Escherichia coli* del agua. Stephen C. Edberg, Martin J. Allen & Darrell B. Smith. Journal Association Official Analytical Chemists (Vol. 74 No. 3, 1991).

**8.19** Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-SSA1-1996 Vigilancia y evaluación del control de la calidad del agua para uso y consumo humano, distribuidas por sistemas de abastecimiento público.

**8.20** Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. **Diario Oficial de la Federación**. 18 de enero de 1988.

**8.21** Regulaciones Nacionales Primarias del Agua Potable, Técnicas Analíticas: bacteria coliforme. Agencia de Protección Ambiental (USA). 1992.

**8.22** Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. IPS. International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. International Labour Organization. World Health Organization. 1991.

**8.23** WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Volume 1. Recommendations. World Health Organization. 1992.

**8.24** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th. Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1995.

**8.25** WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Volume 2. Health Criteria and Other Supporting Information. Chapter 1: Microbiological Aspects. United Nations Environment Programme. International Labour Organization. World Health Organization. 1992.

### **9. Observancia de la Norma**

La vigilancia del cumplimiento de esta Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Salud en coordinación con los gobiernos estatales, municipales, el Gobierno del Distrito Federal, las Comisiones Estatales de Agua y Saneamiento y la Comisión Nacional del Agua, en sus respectivos ámbitos de competencia.

### **10. Vigencia**

La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los noventa días de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

Sufragio Efectivo. No Reelección.

México, D.F., a 20 de octubre de 2000.- El Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, **Javier Castellanos Coutiño**.- Rúbrica.

**NMX-AA-050-SCFI-2001**CDU: 62.001.4:543.3:547.56  
CANCELA A LAS  
NMX-AA-050-1981**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE FENOLES  
TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES  
Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA  
A LA NMX-AA-050-1981)****WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL PHENOLS IN  
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS  
TREATED - TEST METHOD****0 INTRODUCCIÓN**

Los fenoles, definidos como hidroxiderivados del benceno y sus núcleos condensados, pueden estar presentes en las aguas residuales domésticas e industriales (desinfectantes, fungicidas, germicidas y conservadores), en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La cloración de tales aguas pueden producir clorofenoles olorosos, que producen mal sabor y que son carcinogénicos. Los procesos de eliminación de los fenoles en el tratamiento del agua incluyen la supercloración, tratamiento con dióxido de cloro o cloramina, la ozonización y adsorción con carbón activado. Para poder realizar de manera adecuada esta eliminación, el prevenir problemas y daños a los ecosistemas, así como de evitar los riesgos a la salud humana es muy importante el conocer cuantitativamente la presencia de éstos.

**1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN**

Esta norma mexicana establece el método para la determinación de fenoles totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-050-SCFI-2001  
2/19

## 2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método está basado en la destilación de los fenoles y la subsecuente reacción de estos con 4-aminoantipirina a un pH de  $10 \pm 0.1$  en presencia de ferricianuro de potasio, formando compuestos de un color amarillo intenso a rojo, los cuales son extraídos de la disolución acuosa con cloroformo midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 460 nm o bien leer directamente el complejo formado a 510 nm.

Este método cubre intervalos de concentración de 0,001mg/L a 0,250 mg/L y 0,5 mg/L.

## 3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

### 3.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

### 3.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

### 3.3 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se realizará en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

### 3.4 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

### 3.5 Blanco



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NMX-AA-050-SCFI-2001  
3/19

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

### 3.6 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

### 3.7 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

### 3.8 Descarga

Acción de verter, infiltrar o depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

### 3.9 Desviación estándar experimental

Para una serie de  $n$  mediciones del mismo mensurando, es la magnitud  $s$  que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$C_{(\mu/m)} = \frac{Ax}{Cx}$$

En donde  $x_i$  es el resultado de la  $i$ -ésima medición y  $\bar{x}$  es la media aritmética de los  $n$  resultados considerados.

### 3.10 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

### 3.11 Disolución madre



NMX-AA-050-SCFI-2001

4/19

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

### 3.12 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

### 3.13 Límite de cuantificación del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas.

### 3.14 Límite de detección del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

### 3.15 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

### 3.16 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

### 3.17 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

### 3.18 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NMX-AA-050-SCFI-2001

5/19

### 3.19 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

### 3.20 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

### 3.21 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

### 3.22 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

### 3.23 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

### 3.24 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

### 3.25 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

### 3.26 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

### 3.27 Patrón secundario



NMX-AA-050-SCFI-2001  
6/19

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

### 3.28 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

### 3.29 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

### 3.30 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

$\bar{x}$  es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;

$t_{\alpha/2}$  es el valor de la  $t$  de Student para un nivel de significancia del 95 %;

$s$  es la desviación estándar de la muestra;

$n$  es el número de réplicas, y

$x$  es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

### 3.31 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

### 3.32 Verificación de la calibración



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NMX-AA-050-SCFI-2001  
7/19

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

#### **4 EQUIPO Y MATERIALES**

##### 4.1 Equipo

4.1.1 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.1.2 Equipo de destilación. Debe ser completamente de vidrio de borosilicato, y constar de un matraz para destilación de 1 L con un condensador tipo Graham o equivalente.

4.1.3 Potenciómetro de laboratorio con sus respectivos electrodos para medición de pH.

4.1.4 Espectrofotómetro disponible para utilizarse de 190 a 900 nm equipado con celdas de 1 cm de paso óptico de luz.

##### 4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe ser de clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

4.2.1 Papel filtro. Usar un papel filtro cualitativo y Sulfato de Sodio anhidro para los extractos de Cloroformo filtrables.

4.2.2 Embudos de separación. Deben ser de 1 L, tipo Squibb, con llaves de cierre de TPF.

#### **5 REACTIVOS Y PATRONES**

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 mín.; b) Conductividad,  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

En el caso de la preparación de estándares en que se use fenol el agua debe estar previamente hervida y enfriada a temperatura ambiente.

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
8/19

- 5.1 Fenol ( $C_6H_6O$ )
- 5.2 Bromato de potasio ( $KBrO_3$ )
- 5.3 Bromuro de potasio ( $KBr$ )
- 5.4 Ácido clorhídrico concentrado ( $HCl$ )
- 5.5 Cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ).
- 5.6 Sulfato de cobre pentahidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )
- 5.7 4-aminoantipirina
- 5.8 Ferricianuro de potasio [ $K_3Fe(CN)_6$ ]
- 5.9 Cloroformo ( $CHCl_3$ )
- 5.10 Tiosulfato de sodio pentahidratado ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ )
- 5.11 Hidróxido de sodio ( $NaOH$ )
- 5.12 Biyodato de potasio [ $KH(IO_3)_2$ ]
- 5.13 Almidón soluble
- 5.14 Sulfato de sodio anhidro ( $Na_2SO_4$ )
- 5.15 Yoduro de potasio ( $KI$ )
- 5.16 Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ )
- 5.17 Naranja de metilo
- 5.18 Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ )
- 5.19 Cloruro de sodio ( $NaCl$ )
- 5.20 Ácido salicílico ( $C_7H_6O_2$ )
- 5.21 Amoniaco concentrado  $NH_3$
- 5.22 Disolución patrón de fenol (1g/L). Pesar aproximadamente y con precisión 1,00 g de fenol (ver inciso 5.1) y diluir con agua a 1 L. Valorar como se indica en los incisos 5.22.1 y 5.22.2. Esta disolución es tóxica, manipular con extremo cuidado. Pesar el fenol en un pesafiltro como sigue: pesar el



NMX-AA-050-SCFI-2001  
9/19

pesafiltro con tapa en la balanza analítica sacar con cuidado el pesafiltro abrir y depositar la cantidad de fenol necesaria para lograr el peso deseado, tapar de nuevo el pesafiltro y pesar de nuevo.

- 5.22.1 Añadir 50,0 mL de la disolución patrón de fenol (ver inciso 5.22) y 10,0 mL de la disolución de bromato-bromuro (ver inciso 5.25) a 100 mL de agua en un matraz cónico de tapón de cristal de 500 mL. Inmediatamente añadir 5,0 mL de ácido clorhídrico concentrado (ver inciso 5.4) y agitar suavemente. Si el color marrón del bromo libre no persiste, agregar porciones de 10,0 mL de disolución de bromato-bromuro hasta que lo haga. Tapar el matraz y dejar reposar en obscuridad durante 10 min; posteriormente añadir aproximadamente y con precisión 1 g de yoduro de potasio (ver inciso 5.15). Valorar con disolución de tiosulfato de sodio (ver inciso 5.26), agregando como indicador la disolución de Almidón (ver inciso 5.27). Suelen requerirse cuatro porciones de 10 mL de disolución bromato-bromuro si la disolución patrón de fenol contiene 1,0 g de Fenol por litro.
- 5.22.2 Preparar un blanco exactamente de la misma manera, utilizar agua y 10,0 mL de disolución de bromato-bromuro (ver inciso 5.25). Valorar el blanco con disolución de tiosulfato de sodio 0,025M (ver inciso 5.26), utilizar como indicador la disolución de almidón (ver inciso 5.27).

Utilizar la siguiente ecuación para el cálculo de la valoración de la disolución patrón de fenol

$$\text{mg/L de fenol} = 7,842 [(Ax B) - C]$$

donde:

- A son los mL de la disolución de tiosulfato de sodio usado para el blanco;  
B son los mL de la disolución de bromato-bromuro utilizada por la muestra dividida entre 10, y  
C son los mL de la disolución de tiosulfato de sodio usado para la muestra.

- 5.23 Disolución intermedia de fenol (10 µg/mL ó mg/ L). Diluir 10,0 mL de la disolución patrón de fenol (ver inciso 5.22) en agua hasta 1 L; 1,0 mL contiene aproximadamente 10,0 µg de Fenol. Preparar diariamente.
- 5.24 Disolución de trabajo de fenol (1 µg/mL). Diluir 50,0 mL de disolución intermedia de fenol (ver inciso 5.23) hasta 500 mL con agua reactivo; 1,0 mL contiene aproximadamente 1,0 µg de fenol. Preparar 2 h antes de su uso.

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
10/19

- 5.25 Disolución de bromato-bromuro. Pesar aproximadamente y con precisión 2,784 g de bromato de potasio (ver inciso 5.2) y diluir en agua, añadir 10 g de bromuro de potasio (ver inciso 5.3), diluir a 1 L.
- 5.26 Disolución valorante de tiosulfato de sodio (0,025M). Pesar aproximadamente y con precisión 6,205 g de tiosulfato de sodio pentahidratado (ver inciso 5.10) en agua. Añadir 0,4 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.11) y diluir a 1 L. Valorar con disolución de biyodato de potasio (ver inciso 5.26.1). P
- 5.26.1 Disolución estándar de biyodato de potasio (0,002 1 M). Pesar aproximadamente y con precisión 812,4 mg de biyodato de potasio (ver inciso 5.12) y aforar a 1 L de agua.
- 5.26.2 Valoración. Pesar aproximadamente y con precisión 2,0 g de yoduro de potasio (ver inciso 5.15), libre de yodato y disolver en un matraz Erlenmeyer con 150 mL de agua. Agregar 1,0 mL de una disolución de ácido sulfúrico 6N (ver inciso 5.32) o unas gotas de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.18) y 20,0 mL de la disolución estándar de biyodato (ver inciso 5.26.1). Diluir a 200 mL y valorar el yodo liberado con la disolución de tiosulfato (ver inciso 5.26), agregando como indicador la disolución de almidón (ver inciso 5.27) hacia el final de la titulación, hasta alcanzar un color paja pálido, continuar con la valoración hasta desaparecer el color azul. Cuando las disoluciones son de igual concentración, se requieren de 20,0 mL de la disolución de tiosulfato de sodio (0,025M).
- 5.27 Disolución indicadora de almidón (2 % P/V). Pesar aproximadamente y con precisión 2,0 g de almidón soluble (ver inciso 5.13) y 0,2 g de ácido salicílico (ver inciso 5.20), como conservador, y disolver en 100 mL de agua caliente.
- 5.28 Disolución de cloruro de amonio. Pesar aproximadamente y con precisión 50 g de cloruro de amonio (ver inciso 5.5), disolver y diluir a 1 L.
- 5.29 Disolución de 4-aminoantipirina (2% P/V). Pesar aproximadamente y con precisión 2,0 g de 4-aminoantipirina (ver inciso 5.7) y disolver en 100 mL de agua. Preparar diariamente.
- 5.30 Disolución de ferricianuro de potasio (8 % P/V). Pesar aproximadamente y con precisión 8,0 g de ferricianuro de potasio (ver inciso 5.8) y disolver en 100 mL de agua. Filtrar si es necesario. Almacenar en un frasco de vidrio ámbar. Preparar cada semana.

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
11/19

- 5.31 Disolución de ácido fosfórico (1:10). Diluir 10,0 mL de ácido fosfórico (ver inciso 5.16) en 100 mL de agua .
- 5.32 Disolución de ácido sulfúrico (aproximadamente 6N). Diluir aproximadamente 167,27 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.18) en 1 L de agua.
- 5.33 Disolución de hidróxido de sodio (2,5N). Pesar aproximadamente y con precisión 10 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.11) y disolver en 100 mL de agua .
- 5.34 Disolución de ácido sulfúrico (aproximadamente 1N). Diluir aproximadamente 27,9 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.18) en 1 L de agua.
- 5.35 Disolución de cobre. Pesar aproximadamente y con precisión 100 g de sulfato de cobre pentahidratado (ver inciso 5.6) y disolver en 1 L de agua.
- 5.36 Indicador de naranja de metilo. Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de naranja de metilo (ver inciso 5.17) y disolver en 1 L de agua.
- 5.37 Disolución de amoníaco 0,5 N. Diluir 35 mL de amoníaco concentrado (ver inciso 5.21) en 1 L de agua.

## **6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

- 6.1 Debe tomarse un mínimo de 2 L de muestra en un envase de vidrio o polietileno. Pueden utilizarse muestras compuestas o simples.
- 6.2 Si las muestras no se analizan en un período de 4 h después de la toma, acidificar la muestra con 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.18) por L de muestra y 5 mL de la disolución de Cobre (ver inciso 5.35).
- 6.3 Determinar la presencia de agentes oxidantes. En caso de existir su presencia, eliminarlos mediante la adición de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) o arsenito de sodio ( $\text{NaAs}_2\text{O}_3$ ) en exceso.
- 6.4 Mantener en refrigeración a 4°C hasta su análisis.
- 6.5 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días.

## **7 CONTROL DE CALIDAD**



NMX-AA-050-SCFI-2001  
12/19

- 7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:
- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
  - Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
    - a) Identificación de la muestra;
    - b) Fecha del análisis;
    - c) Procedimiento cronológico utilizado;
    - d) Cantidad de muestra utilizada;
    - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
    - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
    - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
    - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 7.3 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

## **8 CALIBRACIÓN**

Se debe contar con un registro de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 8.1 Material volumétrico
- 8.2 Balanza analítica.
- 8.3 Espectrofotómetro. Calibrar el equipo de acuerdo a las instrucciones específicas del fabricante.
- 8.4 Curva de calibración. Preparar un blanco de reactivos de 500 mL de agua y cuatro diluciones de Fenol de 500 mL entre 5 y 50 µg de Fenol.

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
13/19

## 9 PROCEDIMIENTO

### 9.1 Destilación

9.1.1 Tomar una alícuota de 500 mL de la muestra, ajustar el pH a un valor aproximado de 4 con la disolución de ácido fosfórico (ver inciso 5.31) utilizando para ello el indicador de naranja de metilo o el potenciómetro y colocar en el aparato de destilación. Omitir la etapa de adición de ácido fosfórico y ajustar el pH a 4 con hidróxido de sodio 2,5N (ver inciso 5.33), si la muestra se conservó como se describe en la ver inciso 7.2.

9.1.2 Destilar 450 mL, detener la destilación y cuando la muestra deje de hervir, adicionar 50 mL de agua caliente al matraz de destilación. Continuar destilando hasta recoger un total de 500 mL de destilado.

9.1.3 Una destilación debe ser suficiente para purificar la muestra de una forma adecuada. Sin embargo, en ocasiones el destilado es turbio. Si esto sucede, acidificar con disolución de ácido fosfórico (ver inciso 5.31) y destilar de nuevo según las especificaciones de la ver inciso 9.1.2. Si el segundo destilado sigue siendo turbio, utilizar el proceso de extracción que se describe a continuación:

9.1.4 Extraer una fracción de 500 mL de la muestra original como sigue: Añadir 4 gotas de indicador naranja de metilo (ver inciso 5.36) y llevar éste a su forma ácida por medio de una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 1N (ver inciso 5.34). Pasar a un embudo de separación de 1 L y añadir 150 g de cloruro de sodio (ver inciso 5.19). Agitar con cinco fracciones sucesivas de cloroformo (ver inciso 5.9), empleando 40 mL en la primera y 25 mL en las sucesivas. Pasar la fase de Cloroformo a un segundo embudo de separación y agitar con tres fracciones sucesivas de hidróxido de sodio 2,5 N (ver inciso 5.33), utilizando 4,0 mL en la primera y 3,0 mL en cada una de las siguientes. Combinar los extractos alcalinos, calentar en baño maría hasta que el cloroformo haya sido evaporado, enfriar y diluir hasta 500 mL con agua. Proceder con la destilación como se ha descrito en las secciones 9.1.2 y 9.1.3.

9.1.5 Colocar 500 mL de destilado o una porción adecuada que no contenga más de 50 µg de fenol, y diluir hasta 500 mL.

### 9.2 Método extracción con cloroformo

9.2.1 Tratar la muestra, el blanco de reactivos y los estándares como sigue: Añadir 10,0 mL de disolución de cloruro de amonio (ver inciso 5.28) y ajustar inmediatamente el pH a  $10 \pm 0,2$  con disolución de hidróxido de sodio (ver inciso 5.33). Transferir a un embudo de separación de 1 L, añadir 3,0 mL de disolución de 4-aminoantipirina (ver inciso 5.29), mezclar bien, posteriormente agregar 3,0 mL de disolución de ferricianuro de

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
14/19

potasio (ver inciso 5.30), mezclar perfectamente y dejar que se desarrolle el color durante 15 min. La disolución debe tener un color amarillo claro.

- 9.2.2 Extraer inmediatamente con cloroformo (ver inciso 5.9) utilizando 20 mL de éste, para las celdas con paso óptico de luz de 1 a 5 cm, y 40 mL para una celda de paso óptico de luz de 10 cm. Agitar el embudo de separación al menos 10 veces y dejar que el cloroformo se ubique nuevamente en el fondo del embudo, filtrar el extracto de cloroformo a través de un papel filtro y embudo de filtración de vidrio que contenga una capa de 5 g de sulfato de sodio anhidro (ver inciso 5.14) a un matraz aforado de 25 mL. Aforar el matraz con cloroformo (no hay que lavar los papeles filtro ni los embudos con cloroformo). Es posible usar diclorometano en lugar de cloroformo especialmente si se forma una emulsión cuando la disolución de cloroformo es extraída con hidróxido de sodio (ver inciso 9.1.4).
- 9.2.3 Medir la absorbancia a 460 nm de las disoluciones, muestras y blancos, realizar la gráfica de absorbancia vs  $\mu\text{g}$  de fenol en 500 ml.
- 9.3 Método directo espectrofotométrico
- 9.3.1 Dividir la muestra en dos porciones iguales y realizar el análisis por triplicado para cada porción. Para muestras con concentraciones de Fenoles mayores a 0,5 mg/L, seguir las siguientes instrucciones:
- 9.3.2 Tomar 100 mL de destilado o una alícuota adecuada que no contenga más de 0,5 mg de fenol, y diluir a 100 mL. Preparar un blanco de agua de 100 mL también y una serie de estándares de fenol de 100 mL que contengan 0, 100, 200, 300, 400 y 500  $\mu\text{g}$  de fenol.
- 9.3.3 Tratar las muestras, blanco y estándares como sigue: Añadir 2,5 mL de la disolución de amoníaco 0,5N (ver inciso 5.37). Adicionar 1,0 mL de la disolución de 4-aminoantipirina (ver inciso 5.29), mezclar bien y añadir 1,0 mL de la disolución de ferricianuro de potasio (ver inciso 5.30) y mezclar.
- 9.3.4 Después de 15 min transferir a la celda y leer la absorbancia de las muestras, estándares y blanco a 510 nm, y realizar la curva de calibración.
- 9.3.5 Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración.
- 9.3.6 Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación obtenida de la curva de calibración y que es representada por la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
15/19

donde:

- m es la pendiente;  
b es la ordenada al origen;  
Y es la absorbancia, y  
X son los  $\mu\text{g}$  fenol.

## 10 CÁLCULOS

10.1 Para calcular la concentración de fenoles utilizar la siguiente ecuación:

Ecuación 1

$$\mu\text{g fenol/mL} = (A / B)$$

donde:

- A son los  $\mu\text{g}$  de fenol en la muestra determinado de la curva de calibración, y  
B son los mL de la muestra original.

10.2 Reportar los resultados en mg/L de fenol, con la precisión correspondiente.

## 11 INTERFERENCIAS

11.1 Las bacterias que descomponen los fenoles, son una fuente importante de interferencias, las cuales se eliminan al preservar adecuadamente las muestras.

11.2 Para la mayoría de las muestras se requiere una destilación preliminar, para remover las interferencias. Algunas aguas residuales altamente contaminadas pueden requerir técnicas especializadas para eliminar interferencias y para la recuperación cuantitativa de los compuestos fenólicos.

11.3 Agentes oxidantes: Los agentes oxidantes tales como el cloro, deben removerse inmediatamente después del muestreo mediante la adición de sulfato ferroso o arsenito de sodio en exceso. Si los agentes oxidantes no son removidos, los compuestos fenólicos podrían oxidarse parcialmente. Un exceso de sulfato ferroso o arsenito de sodio, no interfiere ya que estos son removidos por el procedimiento de destilación.

11.4 Los sulfuros son eliminados por acidificación de la muestra con ácido sulfúrico a un pH menor de 4 y una breve aireación por medio de agitación,

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
16/19

los compuestos que se eliminan con esta acidificación son el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y el bióxido de azufre ( $SO_2$ ).

- 11.5 La presencia de aceites y alquitrán pueden ser eliminados por una extracción alcalina ajustando el pH entre 12 y 12,5 con hidróxido de sodio. Extraer los aceites y el alquitrán de la solución acuosa con 50 mL de cloroformo ( $CHCl_3$ ). Remover el exceso de cloroformo de la fase acuosa, calentando en un baño maría antes de proceder con la etapa de destilación.

## 12 SEGURIDAD

- 12.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión. Por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- 12.2 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las medidas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en éste método. Debe tenerse en un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.
- 12.3 Los ácidos y bases concentradas empleados en este método pueden causar severas quemaduras e irritaciones en la piel, por lo que debe utilizarse ropa protectora tal como: Batas, guantes y lentes de seguridad cuando se manejan otras sustancias químicas.
- 12.4 Cuando se use el equipo de destilación, deben emplearse guantes aislantes de calor para evitar quemaduras durante el manejo del material caliente.
- 12.5 El Fenol es una sustancia tóxica, manipular con extremo cuidado.
- 12.6 El laboratorio debe contar con una buena ventilación.
- 12.7 El cloroformo ( $CHCl_3$ ) es tóxico y se sospecha que puede ser un carcinogénico, evitar su ingestión, inhalación o adsorción a través de la piel. Cuando se utilice Cloroformo hacerlo dentro de una campana de extracción de manera que los vapores de Cloroformo producidos durante el



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NMX-AA-050-SCFI-2001  
17/19

análisis se dispersen, además de emplear una mascarilla con filtros especiales para compuestos orgánicos.

### 13 MANEJO DE RESIDUOS

Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referente al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 13.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su Programa de Control de Calidad el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 13.2 Los desechos ácidos se deben neutralizar para su posterior desecho.
- 13.3 Las muestras líquidas que contengan fenoles y los disolventes clorados deben envasarse en recipientes herméticos, almacenar temporalmente tomando todas las precauciones necesarias y después enviarlas al confinamiento de residuos peligrosos.
- 13.4 Todas las muestras que cumplan con la norma de descarga a alcantarillado pueden descargarse en el mismo sistema.

### 14 BIBLIOGRAFÍA

- |                   |  |
|-------------------|--|
| NOM-001-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. |
| NOM-008-SCFI-1993 | Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.   |
| NMX-AA-003-1980   | Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.  |
| NMX-AA-014-1980   | Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.  |

SECRETARÍA DE  
ECONOMÍANMX-AA-050-SCFI-2001  
18/19

- NMX-AA-089/1-1986      Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
- NMX-AA-115-SCFI-2001      Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001      Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- D 1783 "Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water", American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, Diciembre de 1991, pp 129-135.
- 5530 C "Chloroform Extraction Method", American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", USA, APHA, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp. 5-36 - 5-38.
- Method 9065 "Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)", Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1986, 1-7 pp.
- Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

## 15      **CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

**MÉXICO D.F., A  
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

**MIGUEL AGUILAR ROMO**



NMX-AA-050-SCFI-2001  
19/19

JADS/AFO/DLR/MRG

**NMX-AA-050-SCFI-2001**

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE FENOLES  
TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES  
Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA  
A LA NMX-AA-050-1981)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL PHENOLS IN  
NATURAL, DRINKING, WASTEWATERS AND WASTEWATERS  
TREATED - TEST METHOD**



NMX-AA-050-SCFI-2001

## P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL  
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;  
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA



SECRETARÍA DE  
ECONOMÍA

NMX-AA-050-SCFI-2001

- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
  
- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES  
Campus Monterrey.
  
- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE  
POZOS
  
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
  
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE  
C.V.
  
- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.
  
- NOVAMANN, S.A. DE C.V.  
Laboratorio Control Químico.
  
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
  
- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.
  
- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.
  
- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.



NMX-AA-050-SCFI-2001

- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES  
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Química;  
Instituto de Geofísica;  
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.



NMX-AA-050-SCFI-2001

<b>Número del capítulo</b>		<b>Página</b>
0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	1
2	Principio del método	2
3	Definiciones	2
4	Equipo y materiales	7
5	Reactivos y patrones	8
6	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	12
7	Control de calidad	12
8	Calibración	13
9	Procedimiento	13
10	Cálculos	15
11	Interferencias	16
12	Seguridad	17
13	Manejo de residuos	17
14	Bibliografía	18
15	Concordancia con normas internacionales	19



Designation: D 1783 – 01

An American National Standard

## Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1783; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

### 1. Scope

1.1 These test methods cover the preparation of the sample and the determination of the concentration of phenolic compounds in water. They are based on the color reaction of phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) with 4-aminoantipyrine and any color produced by the reaction of other phenolic compounds is reported as phenol. The concentration of phenol measured represents the minimum concentration of phenolic compounds present in the sample.

1.2 Phenolic compounds with a substituent in the para position may not quantitatively produce color with 4-aminoantipyrine. However, para substituents of phenol such as carboxyl, halogen, hydroxyl, methoxyl, or sulfonic acid groups do produce color with 4-aminoantipyrine.

1.3 These test methods address specific applications as follows:

Test Method	Range	Sections
Test Method A—Chloroform Extraction	0 to 100 µg/L	11 to 17
Test Method B—Direct Photometric	>0.1 mg/L (100 µg/L)	18 to 24

1.4 It is the users' responsibility to assure the validity of the standard test method for use in their particular matrix of interest.

1.5 *This standard does not purport to address all the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific hazard statements see Note 1 and Note 3.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

D 1129 Terminology Relating to Water<sup>2</sup>

D 1192 Specification for Equipment for Sampling Water and Steam in Closed Conduits<sup>2</sup>

D 1193 Specification for Reagent Water<sup>2</sup>

<sup>1</sup> These test methods are under the jurisdiction of D19 on Water and are the direct responsibility of Subcommittee D19.06 on Methods for Analysis for Organic Substances in Water.

Current edition approved Feb. 10, 2001. Published May 2001. Originally published as D 1783 – 60 T. Last previous edition D 1783 – 91 (1995).

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

D 1293 Test Methods for pH of Water<sup>2</sup>

D 2777 Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Methods of Committee D–19 on Water<sup>2</sup>

D 3370 Practices for Sampling Water from Closed Conduits<sup>2</sup>

D 5789 Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Organic Constituents<sup>2</sup>

D 5810 Guide for Spiking Into Aqueous Samples<sup>2</sup>

D 5847 Practice for Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Water Analysis<sup>2</sup>

### 3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in these test methods, refer to Terminology D 1129.

3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.2.1 *phenolic compounds*—hydroxy derivatives of benzene and its condensed nuclei.

### 4. Summary of Test Methods

4.1 Test Methods A and B are photometric procedures based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine.

4.2 Test Method A differs from B mainly in that the sample is extracted with chloroform, thereby providing 20-fold greater sensitivity.

4.3 Both procedures involve first separating the phenolic compounds from the background matrix by distillation. Due to the differing solubilities and boiling points of the various phenolic compounds, each phenolic comes over in the distillation at a different rate. Some phenolics will be substantially transferred near the beginning of the distillation and some will not start to distill until near the end. For this reason some phenolics may not have been quantitatively transferred to the receiving flask when the specified volume of distillate has been collected.

### 5. Significance and Use

5.1 Phenolic compounds are sometimes found in surface waters from natural and industrial sources. Their presence in streams and other waterways frequently will cause off flavor in fish tissue and other aquatic food.

 D 1783 – 01

5.2 Chlorination of waters containing phenols may produce chlorophenols that are odoriferous and objectionable tasting.

## 6. Interferences

6.1 Common interferences that may occur in waters are phenol-decomposing bacteria, reducing substances, and strongly alkaline conditions of the sample. Provisions incorporated in these test methods will minimize the effects of such interferences.

6.2 Treatment procedures required prior to the analysis for removal of interfering compounds may result in the unavoidable elimination or loss of certain types of phenolic compounds. It is beyond the scope of these test methods to describe procedures for overcoming all of the possible interferences that may be encountered in the test methods, particularly with highly contaminated water and industrial waste water. The procedures used must be revised to meet the specific requirements.

6.3 A few methods for eliminating certain interferences are suggested. (See Section 8 for descriptions of reagents required.)

6.3.1 *Oxidizing Agents*—If the sample smells of chlorine, or if iodine is liberated from potassium iodide on acidification of the sample, remove the oxidizing agents so indicated immediately after sampling. The presence of oxidizing agents in the sample may oxidize some or all of the phenols in a short time. Ferrous sulfate or sodium arsenite solution may be added to destroy all of the oxidizing substances. Excess ferrous sulfate or sodium arsenite do not interfere since they are removed in the distillation procedure.

6.3.2 *Sulfur Compounds*—Compounds that liberate hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) or sulfur dioxide ( $SO_2$ ) on acidification may interfere with the phenol determination. Treatment of the acidified sample with copper sulfate usually eliminates such interferences. Acidify the sample with sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) or hydrochloric acid (HCl) until just acid to methyl orange. Then add a sufficient quantity of copper sulfate ( $CuSO_4$ ) solution to give a light blue color to the sample or until no more copper sulfide ( $CuS$ ) precipitate is formed. Excessive amounts of  $H_2S$  or  $SO_2$  may be removed from the acidified sample by a brief aeration treatment or stirring before the addition of the  $CuSO_4$  solution or both.

NOTE 1—**Warning:** Acidification of certain samples may produce vigorous evolution of carbon dioxide ( $CO_2$ ),  $SO_2$ ,  $H_2S$ , or other gases. Therefore, perform the acidification cautiously and stir the samples during the process. Complete the evolution of gases before the sample is stoppered.

6.3.3 *Oils and Tars*—If the sample contains oil or tar, some phenolic compounds may be dissolved in these materials. An alkaline extraction, in the absence of  $CuSO_4$  (Note 1), may be used to eliminate the tar and oil. Adjust the pH of the sample between 12 and 12.5 with sodium hydroxide (NaOH) pellets to avoid extraction of the phenols. Extract the mixture with carbon tetrachloride ( $CCl_4$ ). Discard the oil- or tar-containing layer. Remove any  $CCl_4$  remaining in the aqueous portion of the sample by gentle heating.

NOTE 2—The presence of  $CuSO_4$  is detrimental since it is converted to cupric hydroxide ( $Cu(OH)_2$ ) by the NaOH. The  $Cu(OH)_2$  acts as an

oxidizing agent on phenols.

## 7. Apparatus

7.1 *Buchner-Type Funnel with Coarse Fritted Disk*—At least three funnels are needed for determination of phenolic compounds by Test Method A. Alternatively, standard glass funnels and pre-fluted filter paper may be used. The funnel paper must be large enough to hold 5 g of sodium sulfate. These funnels are not used in Test Method B.

7.2 *Photometer*—A spectrophotometer or filter photometer, suitable for use at 460 nm (Test Method A) or at 510 nm (Test Method B), and accommodating a cell that gives a light path of 1.0 to 10 cm shall be used. The size of the cell used will depend on the absorbance of the colored solutions being measured and the characteristics of the photometer. In general, if the absorbances are greater than 1.0 with a larger cell, the next smaller size cell should be used.

7.3 *Distillation Apparatus*—A 1-L, heat-resistant, distilling flask attached to a Graham condenser by means of a glass joint.

7.4 *pH Meter*—This apparatus shall conform to the requirements in Test Methods D 1293.

## 8. Reagents

NOTE 3—**Warning:** Phenol, carbon tetrachloride, and chloroform are potentially hazardous to human health. **Caution**—Avoid inhalation and direct contact. Use in a well-ventilated hood.

8.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>3</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

8.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean water conforming to Specification D 1193 Types I, II, III, or IV. Water used for these test methods shall be free of phenolic compounds, residual chlorine, and substances that interfere with the test. Water sufficiently free of phenolics can be generated by boiling the water for 20 minutes.

8.3 *Aminoantipyrine Solution (20 g/L)*—Dissolve 2.0 g of 4-aminoantipyrine in water and dilute to 100 mL. Prepare this reagent fresh as used.

NOTE 4—The melting point of a satisfactory grade of 4-aminoantipyrine ranges from 108.0 to 109.5°C.

8.4 *Ammonium Chloride Solution (20 g/L)*—Dissolve 20 g of ammonium chloride ( $NH_4Cl$ ) in water and dilute to 1 L.

8.5 *Ammonium Hydroxide ( $NH_4OH$ ) (sp gr 0.90)*—Concentrated ammonium hydroxide ( $NH_4OH$ ).

8.6 *Carbon Tetrachloride ( $CCl_4$ )*.

<sup>3</sup> *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.


**D 1783 – 01**

8.7 *Chloroform* ( $\text{CHCl}_3$ ).

8.8 *Hydrochloric Acid* ( $\text{HCl}$ ) (sp gr 1.19)—Concentrated hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ).

8.9 *Phenol Solution, Stock* (1 mL = 10 mg phenol)—Dissolve 1.00 g of phenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) in freshly boiled and cooled water. Dilute to 1 000 mL with freshly boiled cooled water. Prepare a fresh stock solution within 30 days of use.

8.10 *Phenol Solution, Intermediate*—( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) (1 mL = 10  $\mu\text{g}$  phenol)—Dilute 10.0 mL of the stock solution to 1 000 mL with freshly boiled and cooled water. Prepare this solution fresh on the day it is used.

8.11 *Phenol Solution, Standard* —( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) (1 mL = 1.0  $\mu\text{g}$  phenol)—Dilute 50 mL of the intermediate solution to 500 mL with freshly boiled and cooled water. Prepare this solution fresh within 2 h of use.

8.12 *Potassium Ferricyanide Solution* ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) (80 g/L)—Dissolve 8.0 g of ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) in water and dilute to 100 mL. Filter if necessary. Prepare fresh weekly.

8.13 *Sodium Bisulfate* ( $\text{NaHSO}_4$ ).

8.14 *Sodium Sulfate* ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), anhydrous and granular.

8.15 *Sulfuric Acid* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (sp gr 1.84)—Concentrated sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

8.16 *Sulfuric Acid Solution* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (1 + 9)—Cautiously add one volume of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to nine volumes of water with continuous cooling and mixing. Solution will become hot.

## 9. Sampling

9.1 Collect the sample in accordance with Specification D 1192 and Practices D 3370.

9.2 When samples are composited, chill the samples or the composite sample immediately and keep at a temperature of not more than 4°C during the compositing period. The collection time for a single composite sample shall not exceed 4 h. If longer sampling periods are necessary, collect a series of composite samples. Then preserve such composite samples in accordance with Section 10 until analyzed.

## 10. Preservation of Samples

10.1 Phenolic compounds in water are subject to both chemical and biochemical oxidation. Preserve samples within 4 h of collection. Acidify the samples to a pH between 0.5 and 2.0 with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , or  $\text{NaHSO}_4$ .

10.2 To further minimize any changes in the phenolic content of the sample, keep it cold, preferably between 2°C and 4°C until analysis. The preserved samples should be in glass, not plastic bottles, and preferably analyzed within 28 days after collection.

## TEST METHOD A—CHLOROFORM EXTRACTION

### 11. Scope

11.1 This test method is generally applicable to water that contains less than 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  (0.1 mg/L) of phenolic compounds. Lower levels may be achieved with different instruments and larger cells. Higher levels can be achieved by dilution.

11.2 The lowest levels of analyte detection or accurate quantitation are laboratory and sample matrix dependent and it

is up to the users of the test method to determine these levels in their own situation.

11.3 This test method was tested on municipal wastewater treatment plant influent and effluent, lake water, river water, and industrial treatment plant effluent. It is the user's responsibility to insure the validity of this test method for waters of untested matrices.

## 12. Summary of Test Method

12.1 This is a photometric test method, based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine at a pH of  $10.0 \pm 0.2$  in the presence of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . The antipyrine dye formed is extracted from the aqueous solution with chloroform and the absorbance is measured at 460 nm. The concentration of phenolic compounds in the sample is expressed in terms of micrograms per litre of phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

## 13. Calibration

13.1 Prepare a series of 500-mL  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  standards in freshly boiled and cooled water containing 0, 5, 10, 20, 30, 40, and 50 mL of standard  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  solution (1 mL = 1.0  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ). Use all solutions at room temperature.

13.2 Develop color in the series of standards and prepare the chloroform extracts in accordance with the procedures prescribed in Section 14 and 15.

13.3 Measure the absorbance of each standard at 460 nm against the reagent blank as zero absorbance. Plot the absorbances against the corresponding weights in micrograms of phenol.

NOTE 5—Make a separate calibration curve for each spectrophotometer or photoelectric colorimeter. Check each curve periodically to ensure reproducibility.

## 14. Distillation Procedure

14.1 Measure 500 mL of the sample into a beaker. Adjust the pH of the sample to between pH 0.5 and 4 with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (1 + 9). Use methyl orange indicator solution or a pH meter to aid in the pH adjustment. If the sample has been previously preserved according to 10.1, this pH adjustment step may be omitted. Transfer the mixture to the distillation apparatus. Use a 500-mL graduated cylinder as a receiver.

14.2 Distill 450 mL of the sample. Stop the distillation and, when boiling ceases, add 50 mL of water to the distillation flask. Continue the distillation until a total of 500 mL has been collected.

14.3 If the distillate is turbid, a second distillation may prove helpful. Acidify the turbid distillate with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (1 + 9) and repeat the previously described distillation. The second distillation usually eliminates the turbidity. However, if the second distillate is also turbid, the screening procedure must be modified. Attempt an extraction process before the distillation to avoid turbidity in the distillate.

## 15. Determination of Phenolic Compounds

15.1 Transfer to a beaker the 500 mL of distillate, or a suitable aliquot diluted to 500 mL containing no more than 50  $\mu\text{g}$  of phenolic compounds. The distillate and all solutions used



D 1783 – 01

TABLE 1 Precision Data—Test Method A

Level	Reagent Water Matrix			Optional Water Matrix		
	6.460 µg/L	34.780 µg/L	67.900 µg/L	5.430 µg/L	32.840 µg/L	66.260 µg/L
n	23	23	23	24	24	23
S <sub>T</sub>	3.384	4.190	8.923	2.494	3.957	8.147
S <sub>O</sub>	2.718	5.320	7.300	2.528	3.243	5.850
So:C.V. <sup>A</sup>	38 %	10.8 %	11.8 %	46.6 %	9.9 %	8.8 %

<sup>A</sup> Coefficient of variation (S<sub>O</sub> level) by 100.

must be at room temperature. Trial and error tests may be necessary to determine the volume of a suitable aliquot. Also, prepare a blank consisting of 500 mL of water.

15.2 Add 25 mL of NH<sub>4</sub>Cl solution to each aliquot. Adjust the pH between 9.8 and 10.2 with NH<sub>4</sub>OH. Transfer each mixture to a 1-L separatory funnel. Add 3.0 mL of 4-aminoantipyrine solution (20 g/L) and mix immediately, then add 3.0 mL of K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution and again mix immediately. Allow color to develop for 3 min.

NOTE 6—The solutions should be clear and have a light yellow color. If not, an interfering substance is indicated. Repeat the determination after more complete treatment to eliminate the interference.

15.3 Pipet 25.0 mL of chloroform into each separatory funnel if a 1.0 to 5.0-cm cell is to be used in the colorimeter. Add 50.0 mL if a 10-cm cell is to be used. Shake the separatory funnel ten times. When the chloroform has settled, again shake the separatory funnel ten times and allow the chloroform to settle.

15.4 Filter each of the chloroform extracts through separate fritted-glass funnels or fluted filter paper in standard funnels containing 5 g of anhydrous, granular Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> directly into clean absorption cells as needed for absorbance measurements. Do not add additional chloroform.

15.5 Using the chloroform extract of the reagent blank adjust the colorimeter to zero absorbance at 460 nm. Measure the absorbance of the sample extract at the same wavelength. By reference to the calibration curve (Section 13) and the absorbance obtained on the sample extract, determine the phenolic content of the sample.

## 16. Calculation

16.1 Calculate the phenolic content of the sample, in micrograms per litre, as follows:

$$\text{Concentration of phenolics in original sample } \mu\text{g/L} = W \times 100/V$$

where:

W = phenolics, in aliquot of sample distillate diluted to 500 mL as determined from calibration curve, µg, and  
V = sample distillate, in the 500-mL solution reacted with 4-aminoantipyrine, mL.

NOTE 7—Since the ratio of the various phenolic compounds present in a given sample is unpredictable, phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) is used as a standard. Any color produced by the reaction of other phenolic compounds is reported as phenol. This value will represent the minimum concentration of phenolic compounds present in the sample.

## 17. Precision and Bias<sup>4</sup>

17.1 Eight laboratories participated in a collaborative study to determine the precision and bias of this procedure. The study was conducted by sending C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH concentrates to participating laboratories. The laboratories then spiked these concentrates into phenol free reagent grade water and an optional water matrix of their choice. The precision and bias values determined in this study include any variability due to make up, splitting, shipment, and dilution of the concentrates used.

17.2 The optional water matrices chosen by the participants included: river water (2), municipal wastewater treatment plant effluent (3), lake water (1), raw sewage (1), and industrial wastewater treatment plant effluent (1). All of the data from the optional matrix portion of the study was combined to obtain composite precision values. None of the matrices used seemed to have a greater effect on precision than any other, but they did have the effect of degrading recovery (bias). The precision on samples in the optional matrix was comparable to that obtained with the reagent water matrix.

17.3 The collaborative study and data analysis was performed using Practice D 2777. Within each matrix, each laboratory analyzed three concentration levels, each in triplicate.

17.4 The final precision data are summarized in Table 1,

where:

S<sub>T</sub> = between laboratory standard deviation, and  
S<sub>O</sub> = within laboratory standard deviation from geometric mean of weighted individual laboratory variances).

The precision of this test method depends in part on the interferences present and the skill of the analyst.

17.5 The bias of the test method, as indicated from the collaborative study, is summarized in Table 2. This data is displayed graphically in Fig. 1 and Fig. 2.

## TEST METHOD B—DIRECT PHOTOMETRIC

### 18. Scope

18.1 This test method is applicable to water that contains more than 0.1 mg/L of phenolic compounds.

NOTE 8—Some laboratories have reported being able to measure concentrations as low as 0.005 mg/L using 10-cm absorption cells.

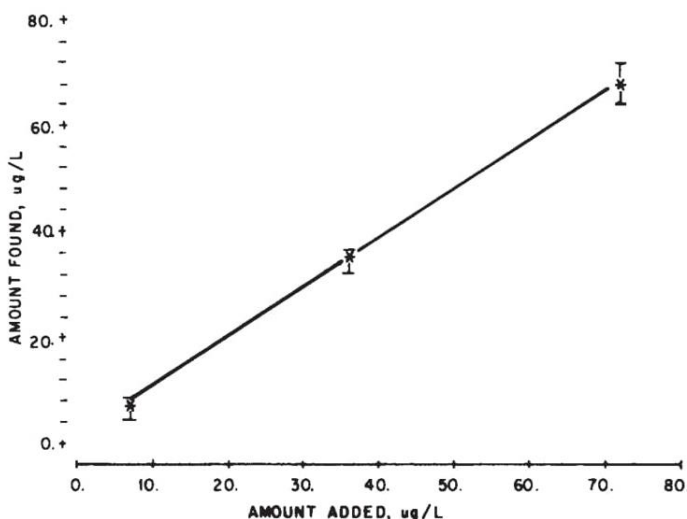
18.2 The lowest levels of analyte detection or accurate quantitation is laboratory and sample matrix dependent and it

<sup>4</sup> Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR: D19-1132.



**TABLE 2 Bias Data—Test Method A**

Reagent Water Matrix				
Amount Added, $\mu\text{g/L}$	Amount Found, $\mu\text{g/L}$	$\pm$ Bias, $\mu\text{g/L}$	$\pm$ Bias, %	Statistically Significant
7.154	6.460	-0.693	-9.7	no
35.768	34.780	-0.990	-2.8	no
71.535	67.900	-3.631	-5.1	no
Optional Water Matrix				
Amount Added, $\mu\text{g/L}$	Amount Found, $\mu\text{g/L}$	$\pm$ Bias, $\mu\text{g/L}$	$\pm$ Bias, %	Statistically Significant
7.154	5.430	-1.729	-24.0	yes
35.768	32.840	-2.930	-8.2	yes
71.535	66.260	-5.274	-7.4	yes



**FIG. 1 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Reagent Water**

is up to the users of the test method to determine these levels in their own situation.

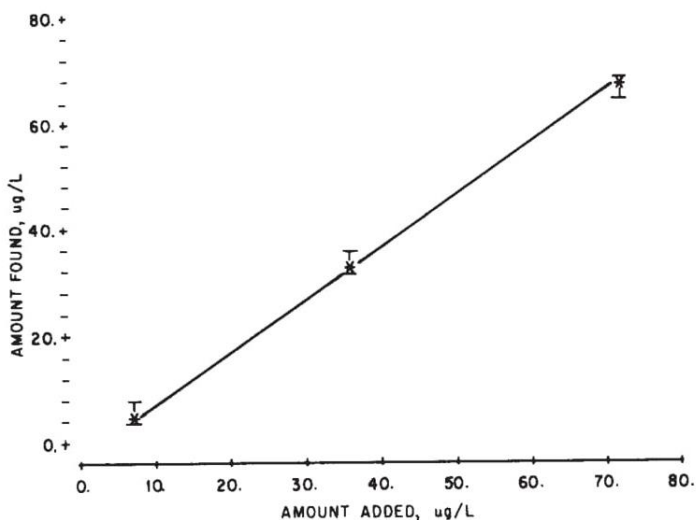
18.3 This test method was tested on municipal wastewater treatment plant influent and effluent, river water, lake water, tap water, and industrial treatment plant effluent. It is the user's responsibility to ensure the validity of this test method for waters of untested matrices.

**19. Summary of Test Method**

19.1 This is a photometric test method, based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine at a pH of  $10.0 \pm 0.2$  in the presence of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . The antipyrine color formed in a aqueous solution is measured at 510 nm. The concentration of phenolic compounds in the sample is expressed in terms of milligrams per litre of phenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ).

**20. Calibration**

20.1 Prepare a series of 100-mL phenol standards in water containing 0, 10, 20, 30, 40 and 50 mL of intermediate standard phenol solution (1 mL = 0.01 mg phenol). Use all solutions at room temperature.



**FIG. 2 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Optional Matrix**

20.2 Develop color in the series of standards in accordance with the procedure prescribed in Section 22.

20.3 Measure the absorbance of each standard at 510 nm against the reagent blank as zero absorbance. Plot the absorbances against the corresponding weight in milligrams of phenol (Note 5).

**21. Distillation Procedure**

21.1 See Section 14.

NOTE 9—Some laboratories have reported distilling only 100 mL of sample (and collecting 100 mL of distillate) with good success. This allows reducing the distillation time to 1/5 of that usually required. To distill the smaller volume of sample, the distillation equipment, the reagent addition and the water addition should be scaled down proportionately.

**22. Determination of Phenolic Compounds**

22.1 Transfer to a beaker 100 mL of distillate, or a suitable aliquot diluted to 100 mL containing no more than 0.50 mg of phenolic compounds. Use the distillate and all solutions at room temperature. Trial and error tests may be necessary to determine the volume of a suitable aliquot. Also, prepare a blank consisting of 100 mL of water.

22.2 Add 5 mL of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution to each. Adjust the pH between 9.8 and 10.2 with  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Add 2.0 mL of 4-aminoantipyrine solution, mix immediately, then add 2.0 mL of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution and again mix immediately.

22.3 After 15 min, transfer the solutions to absorption cells and measure the absorbance of the sample solution against the zero absorbance of the reagent blank of 510 nm. By reference to the calibration curve (Section 20) and the absorbance obtained on the sample solution, determine the phenolic content of the sample.

**23. Calculation**

23.1 Calculate the phenolic content of the sample, in milligrams per litre, as follows:

$$\text{Concentration of phenolic in original sample mg/L} = W \times 1000/V$$



TABLE 3 Precision Data—Test Method B

Level	Reagent Water Matrix			Optional Water Matrix		
	6.930 mg/L	34.430 mg/L	68.780 mg/L	6.960 mg/L	34.240 mg/L	68.940 mg/L
n	27	27	26	26	26	26
S <sub>T</sub>	0.228	1.274	2.653	0.411	1.113	3.152
S <sub>O</sub>	0.226	1.035	2.460	0.337	1.080	2.460
So:C.V. <sup>A</sup>	3.3 %	3.0 %	3.5 %	4.7 %	3.1 %	3.5 %

<sup>A</sup> Coefficient of variation (S<sub>O</sub> level) by 100.

where:

- W = phenolics, in aliquot of sample diluted to 100 mL, as determined from calibration curve, mg,
- V = original sample, present in 100 mL of the solution reacted with 4-aminoantipyrine, mL.

24. Precision and Bias <sup>4</sup>

24.1 Nine laboratories participated in a collaborate study to determine the precision and bias of this procedure. The study was conducted by sending phenol concentrates to participating laboratories. The laboratories then spiked these concentrates into phenol free reagent grade water or an optional water matrix of their choice. The precision and bias values determined in this study include any variability due to make up, splitting, shipment, and dilution of the concentrates used.

24.2 The optional background water matrices chosen by the participants included: saline industrial waste (1), river water (1), municipal wastewater treatment plant effluent (3), lake water (1), raw sewage (1), tap water (1), and industrial wastewater treatment plant effluent (1). No one of the matrices used seemed to have a greater effect on the precision or bias of the results than any other. Precision and bias between the reagent water and optional matrix samples was comparable.

24.3 The collaborative study and data analysis was performed using Practice D 2777. Within each matrix, each laboratory analyzed three concentration levels, each in triplicate.

24.4 The final precision data are summarized in Table 3,

where:

- S<sub>T</sub> = between laboratory standard deviation, and
- S<sub>O</sub> = within laboratory standard deviation (from mean of geometrically weighted individual laboratory variances).

S<sub>T</sub> and S<sub>O</sub> in reagent water varied approximately linearly with measured concentration range studied according to the following equations:

$$S_T = -0.056 + 0.039X \quad r^2 = 100.0 \%$$

$$S_O = -0.094 + 0.036X \quad r^2 = 98.2 \%$$

where:

X is the concentration level of phenol measured in the sample. The precision of this test method depends in part on the interferences present and the skill of the analyst.

24.5 The bias of this test method, as indicated from the collaborative study, is summarized in Table 4. This data is displayed graphically in Fig. 3 and Fig. 4.

TABLE 4 Bias Data—Test Method B

Reagent Water Matrix				
Amount Added, mg/L	Amount Found, mg/L	±Bias, mg/L	±Bias, %	Statistically Significant
7.154	6.930	-0.224	-3.1	yes
35.768	34.430	-1.338	-3.7	yes
71.535	68.777	-2.758	-3.9	yes
Optional Water Matrix				
Amount Added, mg/L	Amount Found, mg/L	±Bias, mg/L	±Bias, %	Statistically Significant
7.154	6.958	-0.196	-2.7	yes
35.768	34.242	-1.526	-4.3	yes
71.535	68.942	-2.593	-3.6	yes

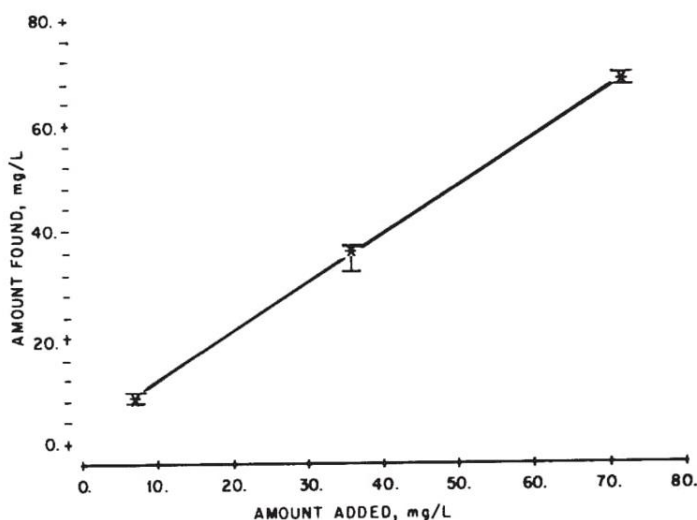


FIG. 3 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Reagent Water

25. Quality Control

25.1 In order to be certain that analytical values obtained using this test method are valid and accurate within the confidence limits of the test, the following QC procedures must be followed when running the test:

25.2 Calibration and Calibration Verification

25.2.1 Instrument

25.2.1.1 A calibration curve must be prepared as specified in Methods A and B prior to analysis of samples to calibrate the instrument.

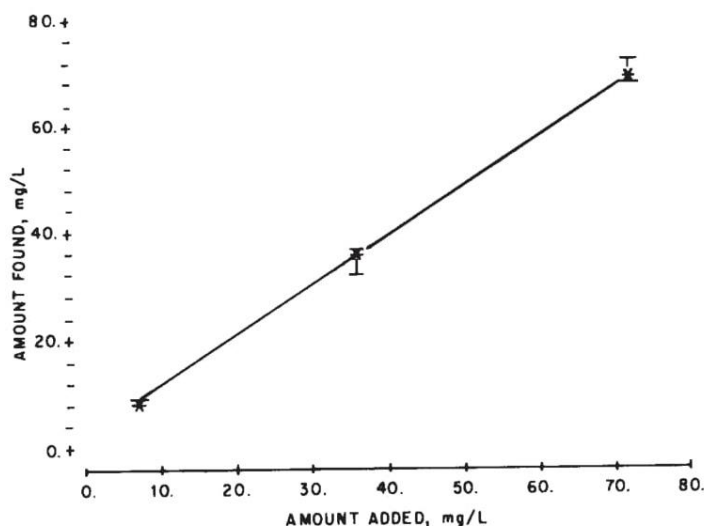


FIG. 4 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Optional Matrix

25.2.1.2 Verify the instrument calibration each day before use by analyzing a standard at the mid-range concentration of the method.

25.2.1.3 If the calibration check fails, check for and resolve any spectrophotometer problems and recalibrate the instrument.

#### 25.3 Initial Demonstration of Laboratory Capability

25.3.1 If a laboratory has not performed the test before or there has been a major change in the measurement system, for example new analyst, new instrument, etc., a precision and bias study must be performed to demonstrate laboratory capability.

25.3.2 Analyze seven replicates of a standard solution prepared from an IRM containing  $C_6H_5OH$  at 30  $\mu g/L$  for Method A or 30 mg/L for Method B. The matrix and chemistry of the solution should be equivalent to the solution used in the collaborative study. Each replicate must be taken through the complete analytical test method including any sample preservation and pretreatment steps. The replicates may be interspersed with samples.

25.3.3 Calculate the mean and standard deviation of the seven values and compare to the acceptable ranges of precision and bias in Table 5. If concentration other than those specified in 25.3.2 are used, follow procedures in D 5789 and D 5847 to determine acceptable ranges of precision and bias.

#### 25.4 Laboratory Control Sample

25.4.1 To ensure that the test method is in control, analyze an LCS containing  $C_6H_5OH$  of 30  $\mu g/L$  for Method A or 30 mg/L for Method B with each batch of samples. The LCS must be taken through all of the steps of the analytical method including sample preservation and pretreatment. The results obtained for the LCS shall fall within the limits in Table 5. If concentrations other than those specified above are used, follow procedures in D 5789 and D 5847 to determine acceptable recovery.

25.4.2 If the result is not within these limits, analysis of samples is halted until the problem is corrected, and either all samples in the batch must be reanalyzed, or the results must be

TABLE 5 Criteria for Quality Control Requirements

Test Concentration	LCS	Proficiency Demonstration	
	Acceptance Range for LCS	Maximum Acceptable Standard Deviation	Acceptance Range for Mean Recovery
30 $\mu g/L$ (Method A)	13.0 to 47.0 $\mu g/L$	9.51 $\mu g/L$	15.3 to 44.7 $\mu g/L$
30 mg/L (Method B)	26.6 to 34.4 mg/L	2.00 mg/L	26.1 to 33.9 mg/L

qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

#### 25.5 Method Blank (Blank)

25.5.1 Analyze a reagent water test blank with each batch. The concentration of  $C_6H_5OH$  must be less than the method detection limit for each method. If the concentration of  $C_6H_5OH$  is found above the level, analysis of samples is halted until the contamination is eliminated and a blank shows no contamination at or above this level, or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

#### 25.6 Matrix Spike

25.6.1 To check for interferences in the specific matrix being tested, perform an MS on at least one sample from each batch by spiking an aliquot of the sample with a known concentration of  $C_6H_5OH$  and taking it through the analytical method. Guidance on spiking may be found in Guide D 5810.

25.6.2 The spike concentration plus the background concentration of  $C_6H_5OH$  must not exceed the concentration of the highest calibration standard used. The spike must produce a concentration in the spiked sample 2 to 5 times the background concentration or 10 to 50 times the detection limit of the test method, whichever is greater.

25.6.3 Calculate the percent recovery of the spike ( $P$ ) using the following formula:

$$P = \frac{100 [A(V_S + V) - BV_S]}{CV}$$

where:

- $A$  = concentration found in spiked sample,
- $B$  = concentration found in unspiked sample,
- $C$  = concentration of analyte in spiking solution,
- $V_S$  = volume of sample used, and
- $V$  = volume of spiking solution added.

25.6.4 The percent recovery if the spike ( $P$ ) shall fall within the limits calculated following Test Method D 5847, using the collaborative test recession equations for the selected true concentrations used. If the percent recovery is not within these limits, a matrix interference may be present in the sample selected for spiking. Under these circumstances, one of the following remedies must be employed: the matrix interference must be removed, all samples in the batch must be reanalyzed by a test method not affected by the matrix interference, or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

#### 25.7 Duplicate

25.7.1 To check the precision of sample analyses, analyze a sample in duplicate with each batch. If the concentration of the analyte is less than five times the detection limit for the analyte, an MSD should be used.

 **D 1783 – 01**

25.7.2 Calculate the standard deviation of the duplicate values and compare to the single operator precision in the collaborative study using an  $F$  test. Refer to 6.4.4 of Test Method D 5847 for information on applying the  $F$  test.

25.7.3 If the result exceeds the precision limit, the batch must be reanalyzed or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

#### 25.8 *Independent Reference Material (IRM)*

25.8.1 In order to verify the quantitative value produced by the test method, analyze an IRM submitted as a regular sample

(if practical) to the laboratory at least once per year. The concentration of the reference material should be in the range appropriate to Method A or B. The value obtained must fall within the control limits specified by the outside source.

#### 26. Keywords

26.1 4-aminoantipyrene; phenol; phenolic compounds; spectrometry

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*