

REHABILITACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON HIDROCARBUROS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LODOS

Ramírez González A., Bautista Salazar G e Iturbe Argüelles R

Instituto de Ingeniería, UNAM

Circuito Escolar, edificio 5 , Ciudad Universitaria, México DF

Tel. 56 23 36 00 ext. 8660, fax 56 16 21 64.

Correo electrónico: arg@pumas.iingen.unam.mx

RESUMEN

Los derrames de hidrocarburos constituyen una de las principales fuentes de contaminación, del suelo y la mayor parte de sus componentes son difíciles de degradar. Algunos microorganismos pueden utilizar hidrocarburos para su crecimiento como única fuente de carbono.

Se evaluó la eficiencia de remoción de hidrocarburos a nivel laboratorio de un suelo contaminado, mediante la aplicación de lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales de una refinería. La etapa experimental consistió en la aclimatación de los lodos con la adición de sustrato, nutrimento e hidrocarburo, posteriormente se adicionaron a un reactor y finalmente se adicionó la biomasa producida por el reactor en 9 cajones experimentales con suelo contaminado con hidrocarburos, bajo 3 distintos tratamientos; aplicación de lodos, aplicación de lodos y nutrimentos y aplicación de lodos y un tensoactivo.

Los resultados indican que existe una remoción de los hidrocarburos en la fracción diesel a las 4 semanas de la aplicación de lodos y tensoactivo, obteniendo una eficiencia de remoción del 67 al 73%.

Palabras clave: Hidrocarburo, lodos, tensoactivo, suelo, contaminación y reactor

ABSTRACT

Hydrocarbon spill are de main sources soil contamination, and most of their components are hard to degrade. Microorganisms can use hydrocarbons for their growth as the sole carbon source.

The hydrocarbon removal efficiency was evaluated by laboratory tests. Sludge from a refinery wastewater treatment plant from hydrocarbon plant were added and mixed with the soil. The sludge acclimatization was first test by addition substrate, nutriment and hydrocarbon into biological reactor. Biomass produced by the reactor was added in 9 experimental boxes with contaminated soil. Boxes had 3 different treatments; the first treatment was sludge application, the second test was application of sludge and nutriments and the last test was application of sludge and non-ionic surfactant.

Results show a diesel hydrocarbon removal for 4 week of the application of sludge and surfactant. Removal efficiencies from 67 to 73 percent were obtained

INTRODUCCIÓN

En México existen diferentes fuentes generadoras de contaminación de suelos y acuíferos, dependiendo de las actividades que se desarrollan en cada zona, sin embargo la contaminación por hidrocarburos esta ampliamente distribuida en el país.

Al iniciarse el auge de las actividades petroleras, en el manejo y desecho de los hidrocarburos, no se tomó en cuenta la repercusión que causarían estos al infiltrarse en el subsuelo, por ello en la actualidad es común encontrar pasivos ambientales debido a las actividades inadecuadas que han permitido su infiltración en el subsuelo, así como a fugas de hidrocarburo por accidentes o manejo inapropiado en las actividades de refinación , petroquímica, transporte, almacenamiento y comercialización (Madrigal, 1998).

Las tecnologías más empleadas para la rehabilitación de suelos y acuíferos contaminados se pueden llevar a cabo tanto en el mismo sitio del problema como fuera de él . Así mismo estas se clasifican de acuerdo con el tipo de proceso aplicado en; físicas, biológicas y térmicas (Iturbe, 1998).

Por otra parte lo suelos constituyen una capa muy delgada sobre la superficie terrestre y la profundidad del suelo y sus propiedades fisicoquímicas varían de acuerdo con el lugar, pero en general el suelo tiene cinco componentes principales, partículas minerales inorgánicas, residuos orgánicos, agua , gases y sistemas biológicos. Las bacterias y los hongos constituyen el grupo más grande de microorganismos en los suelos; las bacterias autótrofas y heterótrofas degradan las sustancias orgánicas e inorgánicas complejas, en condiciones aerobias o anaerobias.

El grado y el tipo de crecimiento microbiano en el suelo dependen de algunos factores importantes como; presencia suficiente de nutrimentos, disponibilidad de humedad, aceptor de electrones, pH y temperatura.

Algunos microorganismos pueden utilizar los hidrocarburos para su crecimiento como única fuente de carbono, pueden digerir sustancias orgánicas como combustibles y disolventes y descomponer los contaminantes orgánicos en productos inocuos, principalmente dióxido de carbono y agua (Ercoli, 1998). La presencia prolongada de los contaminantes en el suelo ha ocasionado que muchos microorganismos desarrollen la capacidad bioquímica para degradarlos. Esta capacidad es precisamente la base de las tecnologías de biorremediación que en los últimos años han surgido como una alternativa para la limpieza de suelos y acuíferos contaminados. La degradación microbiana de cualquier sustrato requiere la presencia de nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K), además de pequeños niveles de zinc, calcio, magnesio, hierro y sodio para un crecimiento microbiano óptimo. Con frecuencia el nitrógeno y el fósforo son limitantes en el suelo (US EPA, 1985), por lo que las cantidades necesarias para el máximo crecimiento y actividad microbiana generalmente se estiman tomando en cuenta el carbono viable en el sistema y considerando una relación adecuada de C/N/P. Los estudios de biodegradabilidad incluyen tratamientos con relaciones de 100:10:1, 120:10:1 y 100:4:1. (Bossert y Bartha, 1984).

Generalmente la materia orgánica en los desechos, es el sustrato principal de los microorganismos que realizan la degradación y los compuestos orgánicos sirven como fuente de energía y de carbono (Iturbe, 2003). La degradación de un contaminante en suelo depende de una serie de factores, entre ellos, actividad de los microorganismos y transferencia de masa desde el suelo hasta el microorganismo. La biodisponibilidad de los hidrocarburos para los

microorganismos dependerá del tipo de hidrocarburo y de las propiedades del suelo como la adsorción en la superficie de las partículas del suelo.

La biodisponibilidad llega a ser una limitante a medida que la concentración de los contaminantes se reduce de alta a baja el cual está en función de su estructura química. En el caso del petróleo, primero los compuestos fácilmente degradables ocasionan que otros componentes resulten persistentes, debido a problemas de las limitaciones de transferencia de masa causadas por la difusión de los contaminantes a sitios menos accesibles, además de su difícil degradación (Jonge, 1997). Algunas soluciones a este problema ha llevado al empleo de otros compuestos que ayuden a los hidrocarburos para que pasen de estar adsorbidos a solubilizados, estos incluyen surfactantes, cosolventes y sales inorgánicas (pirofosfatos), (Zegarra,2000).

METODOLOGÍA

Para el trabajo experimental se trasladó suelo contaminado de la refinería del estado de Tamaulipas, así como los lodos que provienen de su planta de tratamiento, al laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Aclimatación de lodos

Los lodos se almacenaron en un contenedor de 50 L, y se adicionó agua de dilución empleada en las determinaciones de DBO para compensar los nutrientes necesarios para la actividad microbiana y aireada para saturarla con oxígeno, una solución de sacarosa como sustrato con una concentración de 1g/L y para mantener el pH en un valor aproximado de 7 se adicionó un sistema de amortiguamiento de fosfatos.

Una semana después se colocaron dos reactores con una capacidad de 10 L fabricados de acrílico con dimensiones de 0.25x0.15x 0.30 m con una entrada de aire continua controlada y se alimentaron con los lodos del contenedor, en una dosis de 1L cada 24 horas. Así mismo se instaló en cada reactor un sedimentador de 3 L de los cuales se tomaron los lodos sedimentados para la experimentación en charolas.

Instalación de charolas experimentales

Primera etapa

Se realizó una prueba previa en tres charolas con 5 kg de suelo cada con una aplicación de lodos de 1 L cada 72 horas durante 18 días, con la finalidad de probar si los lodos producidos en los reactores eran capaces de degradar a los hidrocarburos del suelo contaminado. El suelo se caracterizó inicialmente determinando parámetros físicos y químicos y posteriormente se analizó el contenido de hidrocarburos totales del petróleo(HTP) a los 15 y 18 días de iniciada la prueba.

Los resultados obtenidos indicaron la existencia de una remoción de hidrocarburos del 42 al 72 por ciento, por lo que se procedió instalar la segunda etapa de experimentación.

Segunda etapa

Se instalaron 9 charolas experimentales con 5 kg de suelo cada una y se identificaron de C1 a C9, se alimentaron con tres dosis de lodos y con tratamiento de nutrimentos y tensoactivo, como se muestra en la tabla 1

Tabla 1. Esquema de segunda etapa de instalación de charolas

Suelo	Aplicación de lodos		
	Dosis 1 Sin lodos	Dosis 2 1L/3 días	Dosis 3 1L/6 días
Suelo contaminado	C1	C2	C3
Contaminado + Nutrimentos	C4	C5	C6
Contaminado + Tensoactivo	C7	C8	C9

Como nutrimentos se aplicaron 10.3 g de triple 17 y 72g de sulfato de amonio en las charolas respectivas, y el tensoactivo seleccionado fue emulgin -W600 preparado al 0.4% en 1L. de acuerdo al estudio de Torres et al.(2003).

Después de la adición inicial todas las charolas experimentales fueron aireadas manualmente. El proceso de degradación tuvo una duración de 5 meses analizando el contenido final de hidrocarburos totales de petróleo en la fracción diesel y 4 muestreos durante el tratamiento para el conteo de bacterias.

Procedimiento Analítico

Las técnicas de análisis para la caracterización del suelo contaminado y evaluación de lodos se hizo de acuerdo a los métodos mostrados en la tabla 2.

Tabla 2 Métodos de análisis utilizados

Parámetro	
pH	AS-02 NOM-021-RECNAT-2000
Fósforo disponible	AS-11, NOM-021-RECNAT-2000
Nitrógeno total	Kjendal, NMXAA-024-1984
Hidrocarburos totales del petróleo	Proy-NOM-138-SEMARNAT-2003
Contenido de agua	AS-02 NOM-021-RECNAT-2000
Densidad aparente	Método de la probeta (Domínguez,1997)
Densidad real	Picnómetro AS-04, NOM-RECNAT-2000
Fracción de carbono orgánico	Walkley & Black AS-07, NOM-021-RECNAT-2000

Oxígeno disuelto	Electrodo de membrana, standard methods, 1989
Sólidos totales y volátiles	NMX-AA-034-SCFI-2001
Índice volumétrico de lodos	Método 230 C, standard methods, 1989
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2000

RESULTADOS

En la tabla 3 se presentan los resultados de los parámetros analizados, cuya caracterización tuvo como finalidad conocer los requerimientos del mismo, y mantenerlo en condiciones adecuadas para el tratamiento. El pH fue cercano al neutro por lo que no hubo necesidad de ajustarlo, y el contenido de agua tuvo un valor de 8.7% el cual es adecuado ya que según Barry (1992) menciona que el contenido de agua óptimo para la biorremediación debe encontrarse entre un 10 y un 20%. La concentración inicial de hidrocarburos totales del petróleo fracción diesel fue de 14,000 mg/kg, por lo que se puede apreciar el grado de contaminación ya que la norma NOM EM-138-ECOL-2002 establece como límite máximo permisible de 2000 mg/kg para un suelo industrial

Tabla 3. Propiedades del suelo

Parámetro	Valor
pH	7.1
Densidad Real	2.30 g/cm ³
Densidad Aparente	0.7021g/cm ³
Fósforo Disponible	88 mg/Kg
Nitrógeno Total	ND
% carbono Orgánico	0.6569
% Materia Orgánica	1.13
Contenido de Agua	8.7%
HTP	45,000 mg/kg
HTP fracción diesel	14 , 000 mg/kg
UFC/g	1200

Para mantener los lodos en actividad durante la aclimatación, se realizó el análisis diario de los parámetros mostrados en la tabla 4 y los resultados corresponden a valores mínimos y máximos de 150 datos.

El pH se mantuvo cercano a la neutralidad por ser una condición para el crecimiento microbiano, los valores de oxígeno disuelto fueron adecuados y se suministro aire en forma continua de tal manera que el oxígeno disuelto fuera suficiente para que se llevara a cabo el proceso aerobio por

las bacterias. Los lodos formados en los reactores contribuyeron en el valor de sólidos y el índice volumétrico de lodos los cuales fueron factores importantes que indicaron una medida de la estabilidad de microorganismos presentes en los reatores.

El análisis de conteo en placa de bacterias heterótrofas en lodos fue de 9.0 E UFC/ml , valor favorable para la biodegradación del hidrocarburo.

Tabla 4. Parámetros determinados en la aclimatación de lodos

Muestra	PH	Temp. ° C	Sólidos Totales mg / L	IVL mL/g
Alimentación	6-7	16 - 20	12 000 - 12 900	80.8 - 75
Reactor A	6 - 7	16 - 20	11 700 - 12 000	83.7 - 81.6
Sedimentador A	6 - 7	16 - 20	9 000 - 11900	
Reactor B	7 - 7.5	16 - 20	11, 700 - 12,000	84.6 - 82.5
Sedimentador B	6.5 - 7.5	16 - 20	9 000 - 11900	
Muestra	SSV mg/L	OD mg/L	UFC/g	
Alimentación	4000 - 5000	5.5	1.90E+06	
Reactor A	4500 - 5400	6.0	3.00E+08	
Reactor B	4700 - 5780	6.0	4.00E+07	
Sedimentador	6000		1.02E+09	

Donde:

SSV = Sólidos suspendidos volátiles mg/L

OD = Oxígeno disuelto mg/L

UFC/g = Unidades formadoras de colonias por gramo

Los resultados de la primera etapa se muestran en la tabla 5, los cuales indicaron la existencia de un remoción considerable de hidrocarburos de 42 al 72 por ciento al aplicar los lodos con una dosis de 1L cada 3 días, debido a este resultado se tomó la decisión de probar esta dosis en la segunda etapa de experimentación.

Tabla 5. Concentración de Hidrocarburos en la primer etapa de tratamiento

	Concentración hidrocarburos (mg/kg)		
	Testigo	Adición Lodos 1L/3 d	
Suelo contaminado	Ch1	Ch2	Ch3
Concentración Inicial	14,000	14,000	14,000

15 Días	10,668	3,607.6	5,884
18 Días	7,800	3,523	5,464

Donde:

Ch1= Charola 1 ; Ch2= Charola 2; Ch3= Charola 3

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en el proceso de degradación de la segunda etapa donde se aprecia una remoción considerable. Comparando estos resultados con los de la primera etapa, se tienen valores similares de remoción por lo que la prolongación del tratamiento no influyó significativamente.

Tabla 6. Concentración de hidrocarburos de la segunda etapa de experimentación

Suelo (5 kg)	Dosis 1	Dosis 2(1L/ 3 días)	Dosis 3 (1 L/6días)
	Concentración de Hidrocarburos en la fracción diesel (mg/kg)		
+ Contaminado 14,000 ppm	9050	4167	4866
+ Nutrimientos relación (100:10:1)	7246	5214	5782
+ Tensoactivo 0.4 %	3755	3971	4571

Los porcentajes de degradación obtenidos con respecto a la concentración inicial se muestran en la tabla 6. En la charola testigo C1 a la cual no se le aplicaron lodos solo permaneció con aireación tuvo la menor eficiencia de remoción (35%) , en la charola C7 donde solo se aplicó el

tensoactivo se obtuvo la mayor remoción (73%) es decir que la degradación se llevó a cabo solo con los microorganismos nativos del suelo contaminado. En las charolas C8 y C9 con aplicación de lodos y tensoactivo también se obtuvo un porcentaje alto de remoción de 67 y 72% ya que el tensoactivo ayudo a biodisponer el hidrocarburo a los microorganismos y efectuar la degradación

Tabla 7. Porcentaje de degradación en las charolas de la segunda etapa

Charola	Porcentaje de degradación	Características
C7	73	Dosis 1(sin lodos)+ tensoactivo
C8	72	Dosis 2 lodos+tensoactivo
C2	70	Dosis 2 lodos
C9	67	Dosis 3 lodos+tensoactivo
C3	65	Dosis 3 lodos
C5	63	Dosis 2 lodos+nutrimentos
C6	50	Dosis 3 lodos+nutrimentos
C4	48	Dosis 1 (sin lodos)+nutrimentos
C1	35	Dosis 1 sin lodos (testigo)

Los resultados del conteo en placa de bacterias se muestran a continuación en las siguientes tablas.

Tabla 8. Cuenta en placa inicial de bacterias en charolas (muestreo 1)

Cuenta en placa inicial de bacterias UFC/g			
Tratamiento	Dosis 1	Dosis 2 (1L / 3 d)	Dosis 3 (1L/6d)
Suelo	1200	1200	1200
Suelo+Nutrimentos	1200	1200	1200
Suelo+Tensoactivo	1200	1200	1200

Tabla 9. Cuenta en placa de bacterias en charolas (muestreo 2)

Cuenta en placa muestreo 2 de bacterias UFC/g			
Tratamiento	Dosis 1	Dosis 2 (1L / 3 d)	Dosis 3 (1L/6d)
Suelo	6.00E+05	8.00E+05	2.00E+05
Suelo+Nutrimentos	9.30E+04	7.00E+06	4.00E+05
Suelo+Tensoactivo	9.00E+06	2.60E+06	6.70E+06

Tabla 10. Cuenta en placa de bacterias en charolas (muestreo 3)

Cuenta en placa muestreo 3 de bacterias UFC/g			
Tratamiento	Dosis 1	Dosis 2 (1L / 3 d)	Dosis 3 (1L/6d)
Suelo	5.00E+09	1.24E+09	7.00E+08
Suelo+Nutrimentos	1.00E+07	6.00E+06	3.00E+06
Suelo+Tensoactivo	5.00E+07	5.00E+06	3.00E+07

Tabla 11. Cuenta en placa final de bacterias en charolas (muestreo 4)

Cuenta en placa final (muestreo 4) de bacterias UFC/g			
Tratamiento	Dosis 1	Dosis 2 (1L / 3 d)	Dosis 3 (1L/6d)
Suelo	3.97E+06	8.02E+07	8.13E+05
Suelo+Nutrimentos	1.98E+03	2.19E+06	2.52E+05
Suelo+Tensoactivo	2.09E+03	7.24E+06	6.56E+04

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que existe una degradación de los hidrocarburos presentes en el suelo con la aplicación de los lodos biológicos producidos en los reactores, los cuales asimilan el contaminante como sustrato.

De las dosis aplicadas de lodos las charolas que tuvieron mayor degradación de hidrocarburos, fueron con la aplicación de dosis 2 (1L/3 días), C2, C5 y C8 con porcentajes de degradación de 70, 62 y 72% respectivamente. Y no existe una diferencia considerable en los resultados con la aplicación de la dosis 3.

Así mismo la mejor eficiencia de degradación fue en la charola C7 con un porcentaje de remoción del 73%, y en la cual únicamente se aplicó el tensoactivo, lo que indica que el trabajo de degradación se realizó con las bacterias nativas del suelo contaminado y solo es necesario aplicar a éste, la humedad necesaria para que se llevara a cabo el proceso de solubilización aportado por el tensoactivo.

Para la población bacteriana durante el proceso de degradación en las charolas experimentales se logró un óptimo crecimiento en una población superior con un intervalo de 10^7 a 10^9 UFC/g a las requeridas de 10^4 UFC/g, lo que permitió la aclimatación de los lodos a los contaminantes presentes en el suelo y biodegradarlos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Iturbe A.R. (2003). Remediación de suelos contaminados. Apuntes Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM. México, D.F. México.
2. Iturbe, A.R., Castro, R.A, Madrigal, M.I (1998). Técnicas de rehabilitación de suelos y acuíferos. Series del instituto de Ingeniería, No. 612. UNAM, México, P.p. 16

3. Jonge, H., Freijer, J.Y., Verstraten J.M., and Westerveld J. (1997). Relation between Bioavailability and Fuel Oil Hydrocarbon Composition in Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 31:771-77
4. Madrigal, M.I. (1998). Alternativas para la rehabilitación de suelos contaminados con hidrocarburos en México. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM. México, P.p. 196.
5. SEMARNAT (2002). NOM-EM-138-ECOL-2002, Diario Oficial de la federación, 20 de Agosto, 2002. México.
6. SEMARNAT, Recursos Naturales. (2002). NOM-021-RECNAT-2000, Diario Oficial de la Federación, Diciembre 31, 2002. México.
7. SEMARNAT, (1981). NMX-AA-034 Aguas, determinación de sólidos en agua, Diario Oficial de la federación, 3 de Julio de 1981. México.
8. Soil Science Society of America Book Series (SSSA), 1994. Methods of soil analysis, part 2: Microbiological and biochemical properties. Wisconsin, USA, P.p. 1121.
9. Standard methods for the examination of water and wastewater, 1989. Test on activated sludge. Publication office American Public Health Association. USA part 2-83.
10. Torres, L., Orantes, J.L, Iturbe, R. (2003). Critical Micellar Concentrations for three Surfactants and their Diesel removal efficiencies in Petroleum contaminated soils. *Environmental Geosciences*, V.10. No. 1, México, P.p. 28-36.
11. US EPA, 1985. Hazard Waste Sites and Spills: Biological treatment, Report submitted by Battelle Northwest Labs. Richmond, Washington to office of Research and Development, U.S EPA, Oregon.
12. Zegarra, M.G. (2000). Optimización de la biodegradación del diesel industrial en un suelo contaminado mediante la metodología de superficie de respuesta, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, UNAM. México. P.p. 142.

