

## **BIOREMEDIACION DE PASIVOS AMBIENTALES A ESCALA LABORATORIO**

Plaza G.<sup>1</sup>, Lopez R<sup>2</sup>, Saca E.  
<sup>1</sup> Fac. de Ingeniería – <sup>2</sup> Fac. Ciencias Naturales – INENCO – CIUNSa  
Universidad Nacional de Salta  
Avda. Bolivia 5150.  
CP 4400. Salta. Argentina  
Email: gloria@ciunsa.edu.ar  
Fax: 0387 - 4255489 – Tel: 0387 - 4255424

### **RESUMEN**

Se realizó la recuperación de un pasivo ambiental de la actividad petrolera a escala laboratorio durante 4 meses. Se evalúa la factibilidad del proceso a escala campo. Se analizaron situaciones de diferente concentración de contaminante y el agregado de residuos forestales para mejorar el laboreo y las condiciones aeróbicas del proceso. Se realizaron en forma periódica los controles de concentración de hidrocarburo, humedad, heterótrofos totales, materia orgánica.

Se obtuvo una concentración final de hidrocarburo del orden del 1% p/p en ST aproximadamente en todas los ensayos. Se comprueba la factibilidad técnica de la bioremediación en campo. Asimismo, la incorporación en el terreno de residuo forestal no altera los resultados de remoción de hidrocarburo.

**PALABRAS CLAVES:** Bioremediación, pasivo ambiental, bioensayo, actividad petrolera

### **INTRODUCCION**

El suelo constituye un recurso natural de renovabilidad intermedia, su contaminación por hidrocarburos tiene un pronunciado efecto sobre sus propiedades, por lo que es importante la recuperación de pasivos ambientales originados por el desarrollo de la actividad petrolera. El pasivo ambiental es el conjunto de los daños ambientales producidos por una empresa debido a su actividad normal o en caso de accidente y que no tuvieron solución inmediata.

Teniendo en cuenta dicha problemática se propone desarrollar una metodología eficiente para recuperar el suelo. La mayoría de las tecnologías de remediación disponibles son específicas del medio al cual se aplican y se seleccionan de acuerdo al lugar considerado: *in situ* o *ex situ*. Las mismas pueden provocar reducción en la toxicidad o movilidad del contaminante, o sólo su aislamiento.

Existen antecedentes de estudios de alternativas de remediación de suelos empetrolados, tales como la remediación con adición de bacterias alóctonas y con composting (Aranda, 2003). Sin embargo la técnica de landfarming convencional interesa especialmente por ser simple y de bajo costo.

El Landfarming es considerada una técnica *ex situ*, común, eficiente y segura desde el punto de vista ecológico. Generalmente se aplica a un vertido controlado del contaminante que se quiere degradar sobre una superficie de terreno. El proceso consiste en la reducción de las sustancias orgánicas por degradación biológica mediante el laboreo agrícola del terreno y riego superficial, con o sin agregado de fertilizantes y/o de microorganismos. El terreno tiene que tener ciertas características: ausencia de piedras, fácilmente removible, pH cercano a la neutralidad, con cierta aireación y poseer un contenido adecuado de nitrógeno, fósforo y potasio. Deben tomarse recaudos con respecto a la posibilidad de migración de los contaminantes hacia capas de aguas subterráneas, cursos de agua superficial o zonas agrícolas o forestales.

La concentración de hidrocarburos en los suelos contaminados recomendados para realizar el landfarming es no mayor del 10% de según Ercoli et al. (Ercoli, 1998). Mediante esta tecnología se degrada el contaminante a distintas velocidades que depende de las condiciones ambientales y características del contaminante principalmente. Algunos autores mencionan que es posible la degradación de hidrocarburo pudiendo llegar al 1 % en dos meses en condiciones controladas de laboratorio (Plaza, 2001), (Torres, 2003).

La determinación del contenido de macronutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio se realiza para evaluar si se encuentra en los valores óptimos, considerando que los mismos son necesarios para la actividad metabólica y el desarrollo de los organismos, si

exceden los límites recomendados pueden llegar a ser tóxicos sobre los microorganismos. Las relaciones 100:20:1:1 y 100:10:1:1 (C:N:P:K) (Ercoli,1999) (Pozzo Ardizzi, 2000) (Plaza, 2001) son las aconsejadas, aunque la activación de la microflora natural está ligada a la disponibilidad de los mismos.

La salinidad es una propiedad química importante que puede afectar la estructura del suelo como así también las propiedades físicas relacionadas con ésta última. La salinidad se puede medir por medio de la conductividad eléctrica. Las sales solubles están constituidas principalmente por los cationes de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> y los aniones Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Los suelos con una conductividad superior a 4 msiemens/cm se consideran salinos.

La presencia de microorganismos en el suelo es muy importante puesto que serán estos los encargados de la degradación del contaminante, la evaluación muestra que la población de heterótrofos totales oscila de 31 a 266 x 10<sup>10</sup> UFC/gr de suelo. En el caso de suelos contaminados con hidrocarburos se requiere de una concentración mínima de microorganismos específicos degradadores 10 x 10<sup>3</sup> a 10 x 10<sup>4</sup> UFC/gr de suelo y de microorganismos heterótrofos totales de 10 x 10<sup>5</sup> a 10 x 10<sup>6</sup> UFC/gr de suelo (Ercoli et. Al, 95-99), que sería una situación favorable para el desarrollo de un proceso de bioremediación. Según Ercoli, el sistema puede degradar rápidamente los hidrocarburos incorporados debido a la presencia de una masa microbiana activa muy importante, entre 9 x 10<sup>10</sup> UFC/gr de suelo y 10 x 10<sup>10</sup> UFC/gr de suelo. Las guías de límites para conductividad eléctrica utilizadas en tratamientos de suelos contaminados aconsejan no superar los 8 msiemens/cm, durante el tratamiento (Deuel, 1.997)

La factibilidad de un proceso de Landfarming para remediar suelos contaminados con petróleo puede ser evaluada a través de estudios en laboratorio, que consisten en ensayos de degradación. Se evalúa en el presente trabajo la factibilidad de Landfarming en suelos contaminado con hidrocarburos, procedentes de un pasivo de una empresa de explotación ubicada en el norte de la provincia de Salta.

#### METODOLOGIA:

Los ensayos se llevaron a cabo durante 4 meses en laboratorio con muestras de suelo de distintos sectores del terreno contaminado que constituyen un pasivo ambiental en la zona norte de Salta, en donde se desarrolla la actividad petrolera.

Se colocaron las muestras de suelo contaminado con hidrocarburo en cajas con capacidad de 13 dm<sup>3</sup>, llenando las mismas aproximadamente con 7kg de muestra, presentando la siguiente descripción:

Muestra 1 .....Caja con suelo con la mayor concentración de hidrocarburo del pasivo ambiental  
 Muestra 2.....Caja con suelo con una menor concentración de hidrocarburo del pasivo ambiental  
 Muestra 3..... Caja con el mismo sustrato que la muestra 2 más el agregado de 0,1% p/p de viruta de Palo blanco (*Calycophyllum multiflorum*), Palo amarillo (*Phillostylon rhamnoides*) y Lapacho (*Tabebuia impetiginosa*).

Inicialmente se homogenizó la muestra de cada caja, simulando un laboreo agrícola en campo llegando a un tamaño final de partícula uniforme y adecuada aireación.

Las cajas fueron colocadas en cámara termostataada a 30°C +/- 3°C y fueron sometidas a un régimen de aireación a través de trabajo manual con rastrillo y humectación con una frecuencia de tres veces por semana.

Para el análisis físico-químico y biológico del suelo se tomaron muestras, por el método aleatorio simple, de cada caja. Los análisis físicos - químicos – biológicos realizados se detallan en Tabla 1, donde se menciona la frecuencia de ejecución.

Análisis físico-químico-biológico	Unidad	Método	Frecuencia
Sólidos totales (S.T)	% p/p	Método gravimétrico	I - S - F
Humedad (H)	% p/p	Método gravimétrico	I - S - F
Sólidos volátiles (S.V)	% p/p en ST	Método gravimétrico	I - S - F
% Cenizas (Ce)	% p/p ST	Método gravimétrico	I - S - F
Determinación de Hidrocarburos totales (HTP)	% p/p ST %en ST	Técnica ASTM Dd 1178-60 (modificada por Refinor)	I - 15d - F
Conductividad	msiemens/cm	Método conductimetro	I - F
pH		Método potenciométrico	I - F
Nitrógeno total	ppm	Digestión ácida. Kjeldhal	I - F
Fósforo	ppm	Colorimétrica. Método Bray-Kurtz1	I - F
Recuento de Aerobios	unidades formadoras de colonias/g(ufc/g)	Recuento de Microflora Aerobia	I - 15d - F
Heterótrofos totales		Heterótrofa Total (Frioni, 1990)	

Mercurio *	ppm	Muestra disgregada. Protocolo N° 7471 EPA	I (Muestra 1)
Boro *	ppm	Lixiviado acuoso en caliente	I (Muestra 1)
Otros metales *	ppm	Muestra disgregada. Protocolo N°3050 EPA	I (Muestra 1)

Tabla 1: Análisis Físico-químico y biológico –Métodos – Frecuencia

I: inicio de la experiencia - 15d: a los 15 días después del inicio - S: Semanalmente- F: Al final de la experiencia

\* Análisis desarrollados en Cátedra de Química Analítica de UNSa

Los análisis de metales trazas fueron desarrollados en la muestra de mayor concentración de hidrocarburo, para evaluar efectos inhibitorios en la bioremediación, como así también su impacto final en el ecosistema. Se efectuó Espectrometría de absorción atómica previa generación de vapor frío y de hidruro para mercurio y arsénico respectivamente, espectrometría de absorción atómica con llama de acetileno-aire o con acetileno-óxido nítrico para los demás metales y absorciometría molecular visible para boro.

## RESULTADOS Y DISCUSION:

Las cajas con los suelos empetrolados iniciaron el proceso de bioremediación con las siguientes características:

Caja	Parámetros (Valor inicial)						
	SV (%en ST)	HTP (%en ST)	Heterot. (UFG/g10 <sup>10</sup> )	Fósforo (ppm)	Amonio (ppm)	Potasio (ppm)	Conductividad (msiemens/cm)
1	7,31	4,15	229	180	200	345	4,5
2	4,49	2,43	212	56	187	163	2,21
3	4,49	2,43	212	56	187	163	2,01

Tabla 2: Caracterización inicial de las muestras

Se observa que el fósforo es limitante, conteniendo los menores valores en las muestras 2 y 3 en relación a 1. Es interesante observar los niveles de amonio que demuestran actividad biológica. Los niveles de potasio se encuentran por encima de los valores recomendados por lo que no es limitante (Tabla 2).

La muestra 1 es la más comprometida siendo su valor superior a 4msiemens/cm.

En la Figura 1 se muestra los porcentajes de hidrocarburos obtenidos en las tres muestras durante el periodo que duró el ensayo de bioremediación en escala laboratorio.

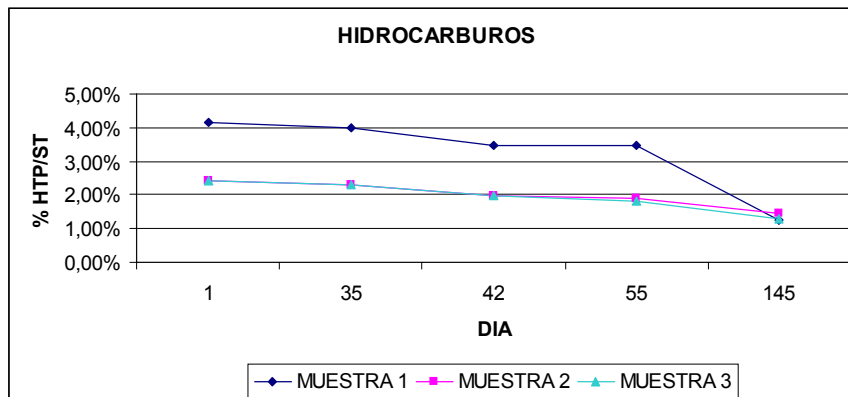


Figura 1: Hidrocarburo totales como (%en ST) en función del tiempo (días)

Se observa que para la Muestra 1 la cual contenía al inicio de la experiencia una concentración de hidrocarburo mayor que la muestras 2 y 3, el porcentaje de hidrocarburo disminuyó de un 4,15% a 1,27% en los 4 meses que duró el ensayo, teniendo un porcentaje de remoción de hidrocarburos de 69,40%. Para el caso de la Muestra 2 y 3 es considerablemente menor, 40,33%, y 46,09% de remoción respectivamente.

En la Figura 2 se muestra como fue disminuyendo la materia orgánica por acción de microorganismos, representada por los sólidos volátiles evaluados durante la experiencia.

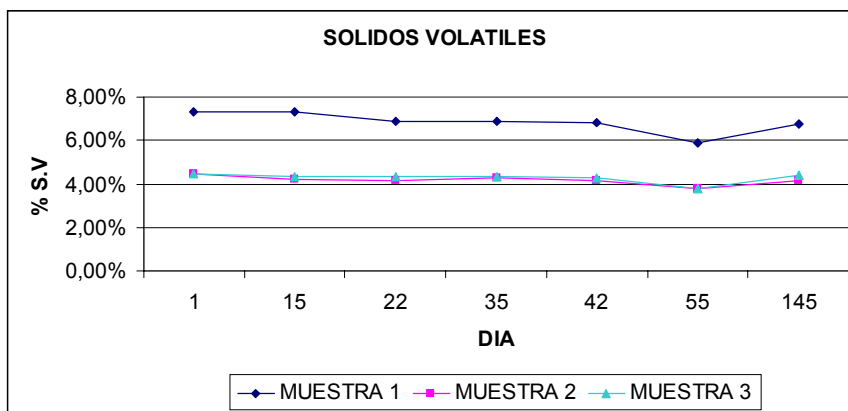


Figura 2: Materia orgánica como sólidos volátiles (% en ST) en función del tiempo (días)

La muestra 2 y 3 son las mismas con una variante que es la incorporación de viruta en la muestra 3, es por ello que en la figura se observa que las dos tienen la misma pendiente.

En el análisis biológico, el promedio de los resultados del control microbiológico de heterótrofos totales esta representado en la Figura 3. No se observa correlación con otros parámetros, sin embargo es importante determinar su existencia para asegurar el proceso de bioremediación.

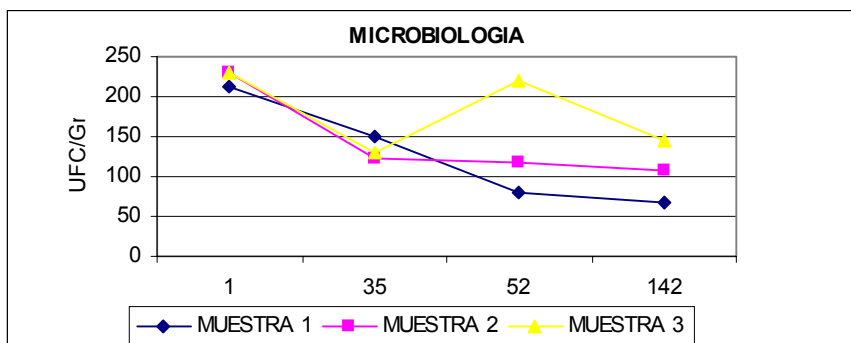


Figura 3: Recuento de aerobios heterótrofos totales en función del tiempo (días)

Se observa una disminución de la flora heterótrofa a lo largo de la experiencia en las tres muestras, debido posiblemente al agotamiento de la materia orgánica disponible.

Teniendo en cuenta la evaluación de metales pesados del suelo correspondiente a la caja con mayor concentración de hidrocarburo (Tabla 3), se comprueba mediante el bioensayo que las concentraciones elevadas de bario, cobre, molibdeno, mercurio y plata, como la total concentración de otros metales no inhiben el proceso de biodegradación (Figura 1)

Elemento	Concentración normal de elementos en el suelo		Concentración Total inhibitoria en suelo para el desarrollo de plantas (1) (ppm)	Valor Obtenido (ppm)
	Media (ppm)	Rango Normal (ppm)		
Arsénico	8	1-30	15-90	6
Bario	500	100-1500	(2000)	4000
Boro	30	2-80	25-100	15
Cadmio	0.5	0.01-1	1-<640	<0.5
Cobre	20	2-100	25-400	130
Cromo	70	2-300	5-500 Cr(VI) 50-5000 Cr(III)	29
Manganeso	500	100-2000	3000-6000	340
Mercurio	0.1	0.005-0.5	0.3-50	7
Molibdeno	2	0.3-6	2-160	9
Níquel	20	1-80	50-500	29
Plata	0.1	0.03-0.4	(2)	14

Plomo	30	5-70	100-1000	3
Vanadio	90	20-500	(50-100)	15
Zinc	50	10-200	70-500	90

Tabla 3: Evaluación de metales pesados

(1) Fuente: Berrow and Burridge (1.979), Kabata – pendlas (1.984), Dudas and Pawluk (1.977), Chapman (1.972)

## CONCLUSION

Se observa una disminución hasta el 1% aproximadamente del contaminante durante los 4 meses del proceso debido a la degradación de hidrocarburo por acción bacteriana. El bioensayo demuestra la factibilidad técnica del desarrollo de la operación en campo.

La incorporación de residuos forestales (viruta) en 0,1% p/p, no produce modificación considerable en el porcentaje de remoción del Landfarming a escala laboratorio, por lo que su incorporación en esa concentración mejoraría el laboreo agrícola.

Los valores existentes de metales en las concentraciones experimentadas no inhibe el proceso de bioremediación

Los bajos porcentajes de remoción en ese periodo de tiempo podría deberse a que la situación de recuperación de pasivos ambientales es diferente a la de incorporación de residuos frescos, en donde la concentración de sustancias volátiles es mayor.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Aranda Nelson, Berté Giselli, Quesada Italo, Estudio para determinar opciones de bioremediación en suelos óleo-contaminados. Copes SA. 5as-Jornadas de Preservación de agua, aire y suelo en la Industria del Petróleo y el gas. 5 al 7 de noviembre de 2003

Ercoli, E.; Galvéz, J; Videla, C.; Cursi, E; Calleja, C. 1999. Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. INGEPE 99, Lima. Perú.

Plaza G. Otero M., et al. "Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburo". AVERMA. Vol. 5 Pag. 63-67. 2001. ISSN 0329-5184

Pozzo Ardizzi M:G., Ferrari M. y Calderón G., 4tas Jornadas de Preservación de agua, aire y suelo en la Industria del Petróleo y del Gas. 3al 6 de octubre de 2000. Salta- República Argentina

Torres, Nancy. (2003). Tesis profesional. Bioremediación en suelos contaminados con petróleo – Escala laboratorio. Universidad Nacional de Salta.

## ABSTRACT

It was developed during 4 months the bioremediation of environmental passive in laboratory scale. The aim was to test the full scale process. There were evaluated different pollution situations and the forest waste addition, in order to improve the handling and the process aerobic conditions. It was also controlled the concentration of hydrocarbon, humidity and organic material.

It was obtained 1% w/w in ST of hydrocarbon concentration in all essays approximately. It was possible the bioremediation in full scale. Also, the addition of the forest waste did not change the remotion hydrocarbon results.

**KEY WORDS:** Bioremediation, environmental passive, petroleum activity