

ABORDAJE SOSTENIBLE DE UN PASIVO AMBIENTAL: BIOPILAS DE ESTIMULACIÓN FÚNGICA PARA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS PESADOS.

María Cecilia Medaura. Movilidad Sustentable S.A. e-mail: cecilia.medaura@gmail.com

Evangelina Balada. YPF SA. e-mail: evangelina.balada@ypf.com

Mario Sánchez. YPF SA. e-mail: mario.a.sanchez@ypf.com

Sinopsis

Una particularidad de los contaminantes de suelos en refinerías de petróleo es que están constituidos por hidrocarburos de alto peso molecular y dentro de ellos, los aromáticos policíclicos (HAPs), compuestos resistentes a la biodegradación y con alta peligrosidad para el mantenimiento de la vida de los sitios impactados. A efectos de recuperar estos pasivos, se trabajó en la búsqueda de una alternativa de tratamiento que además de remover los contaminantes permitiera mejorar su calidad y su capacidad de sostener vida en modo independiente. Es por ello que en el año 2015 se trataron in situ 4000m³ de suelo contaminado mediante biopilas de estimulación fúngica en zonas a remediar definidas. Se armaron 20 unidades de tratamiento de aproximadamente 200m³ cada una, el contenido de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) del suelo fue de entre 19.000 a 81.000 mg Kg⁻¹ y elevado contenido de HAPs. En un tiempo promedio de 150 días, los HTP fueron degradados a niveles muy inferiores al 10.000 mg Kg⁻¹ y los HAPs removidos casi en su totalidad, ambos muy por debajo de lo exigido por la autoridad de aplicación conforme a la normativa vigente. La calidad del suelo tratado mejoró notablemente, permitiendo su revegetación natural en muy corto tiempo, demostrando la ventaja de un abordaje sustentable ante las alternativas tecnológicas actuales de tratamiento de este tipo de pasivos ambientales.

Introducción

La aplicación de tecnologías de biorremediación a suelos contaminados con derivados livianos del petróleo como diésel, kerosene o naftas, es factible. Sin embargo, la descontaminación de suelos afectados con hidrocarburos pesados, es aún un desafío debido a la baja biodisponibilidad y a la compleja composición química de esos productos (Lee et al., 2008; Sabaté et al., 2004). Además, después de la remediación pueden quedar posibles metabolitos oxidativos que implican un riesgo inaceptable a la salud humana (Nocentini et al., 2000).

La fracción alifática de un derivado del petróleo está formada principalmente por alcanos, alcanos ramificados e isoprenoides, y en menor extensión por cicloalcanos. Los alcanos son más fácilmente biodegradados que los alcanos ramificados y la biodegradabilidad disminuye con el incremento en el número de átomos de carbono. Los derivados pesados del petróleo tienen una fracción considerable de los también llamados mezcla compleja no resuelta (MCNR) en base a su perfil cromatográfico. De hecho, se sabe poco sobre la composición de la MCNR, a pesar de ser uno de los principales componentes de los combustibles derivados del petróleo (Wang and Fingas, 2003) que abarca hidrocarburos alifáticos y aromáticos ramificados y cíclicos (HAPs), caracterizados por una alta resistencia a la biodegradación (Nievas et al., 2008). Además, varios estudios han reportado una cantidad considerable de los HAPs luego de procesos de biodegradación de petróleos (Ross et al., 2010). Dado este patrón de biodegradabilidad, los hidrocarburos residuales en un suelo contaminado con productos pesados del petróleo luego de

una biorremediación, como es el caso de los suelos que componen el pasivo ambiental de una refinería de petróleo, son una mezcla compleja rica en hidrocarburos de alto peso molecular con una proporción sustancial de MCNR y HAPs. Debido a esto, es particularmente difícil reducir la concentración de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) por debajo de los límites establecidos por la legislación en suelos contaminados con derivados del petróleo y las investigaciones en biorremediación de los últimos años han orientado sus esfuerzos en minimizar la presencia de tales compuestos y en un mejor entendimiento de su efecto sobre la ecotoxicidad del suelo (Van Gestel et al., 2003; Xu et al., 2005; Lu et al., 2010).

Existe una variedad de opciones de remediación disponibles para la limpieza de este tipo de suelos que incluyen incineración, solidificación/estabilización, extracción con vapor, lavado de suelos, etc. Estos métodos suelen ser relativamente costosos, de elevada complejidad tecnológica, carecen de aceptación pública, además de que los contaminantes extraídos o el suelo incinerado deben ser luego tratados o dispuestos de alguna manera (Xu and Mang, 2010), sin posibilidades de reutilización. La biorremediación es una alternativa eficiente, económica y versátil frente a los tratamientos fisicoquímicos que ofrece la posibilidad de destruir o disminuir la peligrosidad de varios contaminantes usando actividad biológica natural (Vidali M, 2001; Rhykerd et al., 1999). Sin embargo, tecnologías de biorremediación de extensa aplicación en los últimos años, como las biopilas clásicas, presentan serias limitaciones en su eficiencia para degradar hidrocarburos pesados con matrices complejas. El compostaje de contaminantes orgánicos, que implica el agregado de agentes abultantes y enmiendas químicas para incrementar la aireación y la actividad microbiana, y por ende, la biodegradación de los contaminantes, ha demostrado, tanto a escala laboratorio, como industrial (Gandolfi et al., 2010; Van Gestel et al., 2003; Jorgensen et al., 2000; Obuekwe and Al-Muttawa, 2001), ser muy eficiente y factible (Ruberto et al., 2003; Jacques et al., 2008). Las Biopilas de estimulación fúngica se basan en los principios del compostaje con un diseño y cálculo de nutrientes orientados a la optimización del desarrollo de poblaciones de hongos, organismos que por co-metabolismo escinden las moléculas complejas de los hidrocarburos facilitando su degradación posterior por parte de las poblaciones bacterianas. Esta tecnología resultó de bajo costo frente a las alternativas físico-químicas; en estudios previos de escalamiento demostró ser eficiente en cuanto a la degradación de hidrocarburos pesados y el suelo una vez tratado presenta un cambio en su estructura y características físicas, químicas y microbiológicas, que lo hacen apto para su re-utilización.

El abordaje sostenible de un problema ambiental, implica contar con buena información de base, tener un buen conocimiento de la estructura y contenido del problema de decisión y la generación efectiva de soluciones alternativas para un problema de decisión, manteniendo y protegiendo los procesos esenciales para sostener la vida, utilizando recursos renovables y valorando el costo de vivir de acuerdo a límites naturales y disrupciones sociales (O'Riordan T, 2014; Janssen R, 2012). Ante el problema de remediar un pasivo de 4000 m³ de suelo contaminado con una matriz compleja de hidrocarburos de alto peso molecular y bajo la premisa de tomar una decisión sustentable, se eligió a las Biopilas de estimulación fúngica como tecnología de aplicación para el tratamiento.

Desarrollo

El suelo contaminado se obtuvo tras hacer excavaciones dentro de zonas perfectamente identificadas y evaluadas en estudios previos. El suelo extraído se trasladó dentro del mismo predio hasta una zona caracterizada como limpia, donde se dispuso conformando 20 pilas con un volumen promedio de 20 m³ cada una. El material que conformó cada pila fue caracterizado en cuanto a su contenido de hidrocarburos del petróleo, cuantificándose HTP de acuerdo a Métodos ISO 11464 y EPA 418.1, las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos fueron cuantificadas por cromatografía de gases de acuerdo a los Métodos EPA 5000 y EPA 8015; los HAPs fueron analizados siguiendo Métodos ISO 11464, EPA 3540 B y EPA 8270C. El suelo de

cada pila fue homogeneizado por mezcla hasta lograr un valor de HTP constante en toda su extensión. La concentración de HTP de las pilas fue desde 19.000mg kg⁻¹ hasta 81.000mg kg⁻¹. A modo simplificado, en la siguiente tabla se presenta un perfil del contaminante del suelo, para lo cual se han elegido tres pilas que representan a los valores mayor, medio y menor en HTP respectivamente.

Determinaciones		Biopila 19	Biopila 5	Biopila 10
TPH (mg/kg)		81000	40200	19100
Hidrocarburos Aromáticos (mg/kg)	Benceno C6	ND	ND	ND
	de C7 a C8	ND	ND	ND
	de C9 a C10	ND	ND	ND
	de C11 a C12	82	62	<20
	de C13 a C16	225	168	<50
	de C17 a C21	1076	603	356
	de C22 a C35	2020	1468	725
Hidrocarburos Alifáticos(mg/kg)	hasta C6	ND	ND	ND
	de C7 a C8	ND	ND	ND
	de C9 a C10	ND	ND	ND
	de C11 a C12	1046	600	103
	de C13 a C16	2172	1247	442
	de C17 a C21	10391	4475	3508
	de C22 a C35	19517	10890	7148
HAP's (mg/kg)	Naftaleno	5,9	6	8,2
	Fluoreno	<0,1	0	0,6
	Fenantreno	3,7	4	7,3
	Antracene	6,3	6	9,9
	Fluoranteno	6,7	7	9,1
	Pirene	5,6	7	8,0
	Benzo Antraceno (a)	20	18	30,0
	Cricene	8,0	10	ND
	Benzo (a) Pireno	29	25	32,0

El análisis de cuantificación de las fracciones de hidrocarburos por cromatografía, tanto de aromáticos como alifáticos, indica un fuerte desplazamiento del perfil hacia los compuestos de elevado peso molecular, con ausencia de los livianos. De los HAPs, se presentan los hallados, de los cuales benzo(a)antraceno y benzo(a)pireno están por encima de los niveles guía para

calidad de suelo industrial de acuerdo a la Ley de Residuos Peligrosos, así como las concentraciones de HTP. Este perfil es típico de suelos que han sido tratados previamente en forma incompleta o sufrido un proceso de temperización.

Una vez agregados los aditamentos necesarios para iniciar el proceso de biorremediación por estimulación fúngica, cada una de las biopilas conformadas se controló en forma diaria en cuanto a temperatura, humedad y pH. El seguimiento del contenido de hidrocarburos se realizó en forma mensual. Las unidades de tratamiento se siguieron durante 150 días.

La figura 1 permite observar la disposición de las biopilas en el predio y las zonas donde se hicieron las excavaciones para extraer el material a tratar.



Fig. 1 Vista aérea de las Biopilas en la zona a remediar.

Las siguientes figuras presentan la evolución en el tiempo de proceso del contenido de HTP.

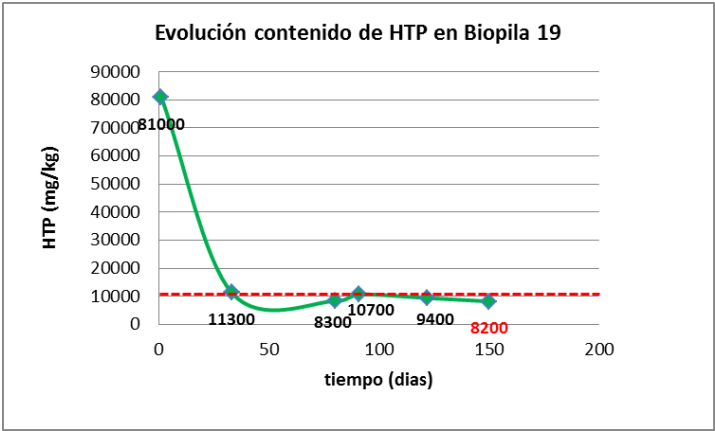


Fig. 2 Evolución del contenido de HTP en Biopila 19

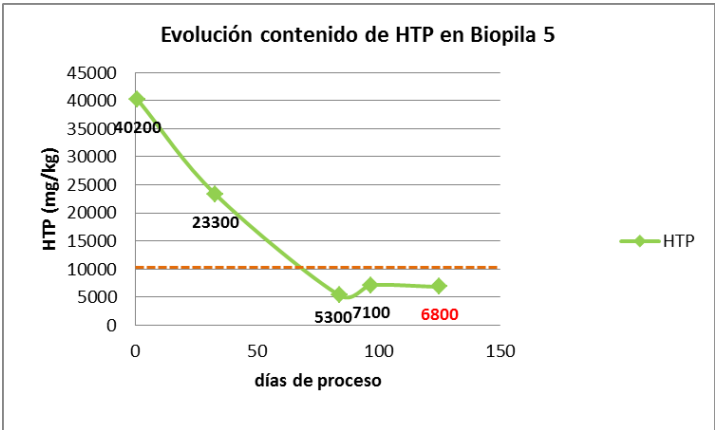


Fig. 3 Evolución del contenido de HTP en Biopila 5

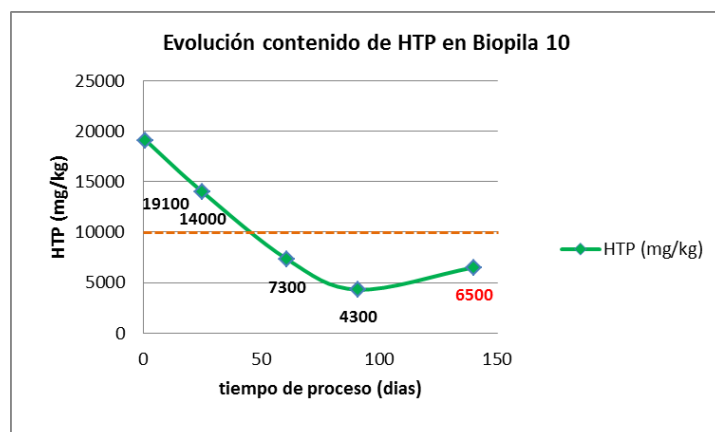


Fig. 4 Evolución del contenido de HTP en Biopila 10

Todas las biopilas demostraron un comportamiento similar en cuanto a degradación de los distintos componentes hidrocarbonados del contaminante.

De la observación de las gráficas puede apreciarse un descenso muy marcado en la concentración de HTP en los primeros 60 días de proceso, que en la mayoría de las unidades de tratamiento alcanzó valores inferiores a los 10.000mg kg⁻¹ antes de los 120 días.

Tabla 1. Resultados de análisis de las fracciones de hidrocarburos obtenidas al inicio y al final del proceso en las biopilas tomadas como referencia.

Biopila 19				Biopila 5				Biopila 10			
Determinaciones		Resultados	Resultados	Determinaciones		Resultados	Resultados	Determinaciones		Resultados	Resultados
tiempo (días)		1	150	tiempo (días)		1	150	tiempo (días)		1	150
Hidrocarburos Aromáticos (mg/kg)	Benceno C6	0	0,0	Hidrocarburos Aromáticos (mg/kg)	Benceno C6	0	0	Hidrocarburos Aromáticos (mg/kg)	Benceno C6	ND	0
	de C7 a C8	0	0,0		de C7 a C8	0	0		de C7 a C8	ND	0
	de C9 a C10	0	0,0		de C9 a C10	0	0		de C9 a C10	ND	0
	de C11 a C12	82	16		de C11 a C12	62	0		de C11 a C12	<20	0
	de C13 a C16	225	161		de C13 a C16	168	30		de C13 a C16	<50	48
	de C17 a C21	1076	512		de C17 a C21	603	419		de C17 a C21	356	265
Hidrocarburos Alifáticos (mg/kg)	de C22 a C35	2020	646	Hidrocarburos Alifáticos (mg/kg)	de C22 a C35	1468	698	Hidrocarburos Alifáticos (mg/kg)	de C22 a C35	725	455
	hasta C6	0	0,0		hasta C6	0	0		hasta C6	0	0
	de C7 a C8	0	0,0		de C7 a C8	0	0		de C7 a C8	0	0
	de C9 a C10	0	0,0		de C9 a C10	0	0		de C9 a C10	0	0
	de C11 a C12	1046	27		de C11 a C12	600	55		de C11 a C12	103	18
	de C13 a C16	2172	486		de C13 a C16	1247	981		de C13 a C16	442	313
HAP's (mg/kg)	de C17 a C21	10391	2860	HAP's (mg/kg)	de C17 a C21	4475	3192	HAP's (mg/kg)	de C17 a C21	3508	2125
	de C22 a C35	19517	6136		de C22 a C35	10890	4595		de C22 a C35	7148	3647
	Naftaleno	5,9	0,2		Naftaleno	5,8	1,7		Naftaleno	8,2	0,7
	Acenaftaleno	0,0	0,0		Acenaftaleno	0,0	0,0		Acenaftaleno	0,0	0,0
	Acenafteno	0,0	0,0		Acenafteno	0,0	0,0		Acenafteno	0,0	0,0
	Fluoreno	<0,1	0,0		Fluoreno	0,2	0,0		Fluoreno	0,6	0,0
	Fenantreno	3,7	0,0		Fenantreno	4,0	0,4		Fenantreno	7,3	0,2
	Antracene	6,3	0,0		Antracene	6,3	0,2		Antracene	9,9	0,1
	Fluoranteno	6,7	0,0		Fluoranteno	7,1	0,0		Fluoranteno	9,1	0,0
	Pirene	5,6	0,3		Pirene	6,8	0,6		Pirene	8,0	0,2
	Benzo Antraceno (a)	20	0,0		Benzo Antraceno (a)	18	0,0		Benzo Antraceno (a)	30,0	0,0
	Cricene	8,0	0,0		Cricene	9,5	0,0		Cricene	0,0	0,0
	Benzo (a) Pireno	29	0,0		Benzo (a) Pireno	25	0,0		Benzo (a) Pireno	32,0	0,0

Los datos indican que las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos han sido removidos en forma intensa, con la particularidad de presentar un ligero desplazamiento hacia fracciones de mayor peso molecular. Este fenómeno ya ha sido observado en procesos de remediación de suelos contaminados ricos en materia orgánica de origen vegetal (Medaura et

al., 2005, 2007). Mahro y Kästner (1993) sugirieron una unión biogénica de los HAPs a la materia orgánica tras estudio de estos compuestos marcados con ^{14}C . Semple (2001) describió más ampliamente estos mecanismos sobre la misma explicación de formación de uniones covalentes de derivados de los hidrocarburos a la materia orgánica. Algunos autores han propuesto que la formación de estos compuestos a partir de compuestos xenobióticos debería utilizarse como técnica para disminuir su potencial tóxico y biodisponibilidad en sitios contaminados (Kästner et al., 1999).

Puede observarse que los compuestos que constituyen los HAPs han sido removidos casi en su totalidad, todos muy por debajo de los límites de referencia aceptados para un suelo industrial de acuerdo a la Ley de Residuos Peligrosos.

Con el objeto de evaluar la recuperación de la capacidad de revegetación del suelo tratado por medio de las biopilas de estimulación fúngica, se armaron tres canteros, cada uno con partes iguales de suelo proveniente de 7 biopilas tratadas en los que se sembró césped por ser la especie vegetal más representativa de uso en parquización. Las figuras 5, 6 y 7 ilustran lo antes expuesto, demostrando que los resultados han sido muy positivos y alentadores en cuanto a las posibilidades de re-utilización de estos suelos:



Fig. 5 Vista de cantero 1



Fig. 6 Vista cantero 2



Fig. 7 Vista cantero 3

La calidad del suelo logrado con el proceso se evidenció también con la revegetación natural de las unidades de tratamiento con las especies propias de la zona, que en un período de cuatro meses cubrió la mayor parte de la superficie expuesta de las mismas, como lo demuestran las siguientes fotografías:



Fig. 8. Vista de la biopila 19 a los 120 días de terminado el tratamiento de biorremediación.

Conclusiones

Las decisiones en materia ambiental requieren una postura intervencionista activa bajo un criterio de sostenibilidad. En relación al recurso suelo, el abordaje del tratamiento de los pasivos afectados con hidrocarburos del petróleo implica lograr la recuperación del mismo y asegurar su mantenimiento al recuperar sus aspectos biológicos y productividad. Los mecanismos biológicos implicados en el proceso de biorremediación mediante Biopilas de estimulación fúngica son complejos y variados, ampliando la capacidad degradativa sobre los contaminantes, con mejores posibilidades de alcanzar las metas de limpieza impuestas por la legislación y a diferencia de suelos tratados por otras técnicas de restauración, representa un soporte viable para el desarrollo de vida vegetal y animal. Esta ventaja permite el reuso de estos suelos con propósitos específicos como reforestación de zonas devastadas por actividades industriales descontroladas, control de la erosión, mejoramiento del paisaje y paliación de la compactación del suelo. Los resultados obtenidos en este proyecto de biorremediación demuestran la ventaja de un abordaje sustentable ante las alternativas tecnológicas actuales de tratamiento de este tipo de pasivos ambientales.

Bibliografía

- Gandolfi I., Sicolo M., Franzetti A., Fontanarosa E., Santagostino A., Bestetti G. Influence of compost amendment on microbial community and ecotoxicity of hydrocarbon-contaminated soils. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 568-575.
- Jacques R.J.S., Okeke B.C., Bento F.M., Teixeira A.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O. Microbial consortium bioaugmentation of a polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2637-2643.
- Janssen, R. Multiobjective decision support for environmental management. Springer Science and Business Media, 2012.
- Jorgensen K.S., Puustinen J., Suortti A.M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 245-254.
- Kästner. M., Streibich, S., Beyrer, M., Richnow, H.H., and Fritsche W. 1999. Formation of bound residues during microbial degradation of 14CAnthracene in Soil. *Applied and Environm. Microbiology*, 65,5(1999)1834-1842.
- Lee S-H, Oh B-I, J-g Kim. Effect of various amendments on heavy mineral oil bioremediation and soil microbial activity. *Bioresour Technol* 2008;99:2578-87.
- Lladó S., Solanas A.M., de Lapuente J., Borràs M., Viñas M. A diversified approach to evaluate biostimulation and bioaugmentation strategies for heavy-oil-contaminated soil. *Science of the Total Environment* 435-436 (2012) 262-269
- Lu M., Zhang Z., Qiao W., Wei X., Guan Y., Ma Q., Guan Y. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2106-2113.
- Mahro, B., Kastner, M. 1993. Mechanisms of microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-compost mixtures. In *Contaminated soil '93*, vol. 2, Eds. F. Arendt, G.J. Annokkee, R. Bosman, WJ. van den Brink, (1993)1249-1256, Dordrecht, the Netherlands: Kluwer.
- Medaura, M.C., Balla.M.P., Gutiérrez, P.,García, I., García Torres, T., Monzón, A. y Ercoli, E. 2007. Composting: Bioremediation of Soil Contaminated with weathered Hydrocarbons. X

Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference (LACPEC07). Buenos Aires Argentina, 2007.

Medaura, M.C., Barbeito, M.E., Clausen, R., Videla, S. y Ercoli, E., 2005. Compostaje: un nuevo enfoque a la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. 6tas. Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas. Instituto Argentino del Petróleo y el Gas (IAPG) Ciudad de Neuquen, Argentina, 2005.

Nievas ML, Commendatore MG, Esteves JL, Bucala V. Biodegradation pattern of hydrocarbons from a fuel oil-type complex residue by an emulsifier-producing microbial consortium. *J Hazard Mater* 2008;154:96-104.

Nocentini M, Pinelli D, Fava F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere* 2000;41:1115-23.

O'Riordan, T. Environmental science for environmental management. Second Edition. Routledge, New York, 2014.

Rhykerd R.L., Crews B., McInnes K.J., Weaver R.W., Impact of bulking agents, forced aeration and tillage on remediation of oil-contaminated soil, *Bioresour. Technol.* 67 (1999) 279-285.

Ross AS, Farrimond P, Erdmann M, Larter SR. Geochemical compositional gradients in a mixed oil reservoir indicative of ongoing biodegradation. *Org Geochem* 2010;41:307-20.

Ruberto L., Vazquez S.C., Mac Cormack W.P. Effectiveness of the natural bacterial flora, biostimulation and bioaugmentation on the bioremediation of a hydrocarbon contaminated Antarctic soil, *Int. Biodeter. Biodegr.* 52 (2003) 115-125.

Sabaté J, Viñas M, Solanas A. Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. *Int Biodeter Biodegr* 2004;54:19-25.

K. Van Gestel, J. Mergaert, J. Swings, J. Coosemans, J. Ryckeboer, Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste, *Environ. Pollut.* 125 (2003) 361-368.

Vidali, M. Bioremediation. An Overview. *Pure Appl. Chem.*, 73, 7 (2001) 1163-1172.

Whang LM, Liu PW, Ma CC, Cheng SS. Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil. *J Hazard Mater* 2008;151:155-63.

Xu Y, Lu M. Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments. *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 395-401

R. Xu, A.N.L. Lau, Y.G. Lim, J.P. Obbard, Bioremediation of oil-contaminated sediments on an inter-tidal shoreline using a slow-release fertilizer and chitosan. *Mar. Pollut. Bull.* 51 (2005) 1062-1070.

CV de los autores:

María Cecilia Medaura

Título y lugar de estudio: Dra. En Ingeniería. Universidad Nacional de Cuyo.- Bioquímica. Universidad J.A.Maza.

Diferentes empresas en las que hizo carrera: Bioprocesos. Universidad Nacional de Cuyo 1997-2010. Movilidad Sustentable SA desde 2013

Cargo actual en la empresa: Directora Técnica

Evangelina Balada

Título y lugar de estudio: Ing. Química. Universidad Nacional de Cuyo.

Diferentes empresas en las que hizo carrera: YPF S.A. Refinería Luján de Cuyo desde 2014.

Cargo actual en la empresa: Analista de medio ambiente.

Mario A. Sánchez

Título y lugar de estudio: Ing. Químico. Universidad Tecnológica Nacional F.R.M.

Diferentes empresas en las que hizo carrera: Barrick Gold S.A. 2009-2014. YPF S.A. Refinería Luján de Cuyo desde 2014.

Cargo actual en la empresa: Analista de medio ambiente.