

APLICACIÓN DE ELECTROBIORREMEDIACIÓN A RESIDUOS DE FONDOS DE TANQUE EMPETROLADOS

Oscar Héctor PUCCI, Marcos EICHEL, Adrián Javier ACUÑA y Graciela Natalia PUCCI

Centro de Estudios e Investigación en Microbiología Aplicada, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patag  nia San Juan Bosco, Apartado Postal 9000. Ciudad Universitaria, Comodoro Rivadavia, Argentina,

*e-mail: ceima@unpata.edu.ar

Palabras clave: biorremediación, fondos de tanque, bacterias.

Sinopsis

Los denominados fondos de tanque (FTk) contienen una cantidad importante de petróleo que puede recuperarse por métodos físicos e incorporarlo a la línea de producción. El residuo de este tratamiento contiene hidrocarburos de peso molecular medio y alto, alifáticos y poliaromáticos (HPA), en una concentración que los hace inaceptables para la disposición final por no cumplir con la legislación vigente. El tratamiento de estos residuos tiene inconvenientes que derivan, entre otros, de la calidad de hidrocarburos, hidrofobicidad y adhesión a las finas partículas de suelo que contienen. Estos hidrocarburos podrían biodegradarse si se encontraran biodisponibles en concentraciones utilizables para los microorganismos. El desarrollo de la electrobiorremediación de compuestos orgánicos no volátiles ha demostrado cierta eficiencia en la liberación de compuestos fuertemente adheridos a arcillas o compuestos similares.

El objeto de este trabajo es determinar la influencia de la electrobiorremediación sobre un residuo obtenido a partir de un fondo de tanque al que se le ha extraído el petróleo recuperable, a fin de adecuarlo a las normas provinciales vigentes.

El método que se utilizó fueron dos celdas de electrobiorremediación formadas por tres compartimentos cada uno, las de los extremos contenían solución electrolítica que mediante un puente salino transmitía la electricidad continua al compartimento central donde se efectuaba la electrobiorremediación. Se utilizó corriente directa (0,5 V/cm y 7 mA) durante 69 días y los resultados se analizaron por cromatografía gaseosa. Las muestras procesadas fueron, **inicial** (sin tratamiento), **blanco** (humedad y nutrientes) y **  nodo, centro y cátodo** (humedad, nutrientes y corriente directa (CD)). Se observó una importante disminución del número de los hidrocarburos presentes (de 11 a 30 átomos de carbono) en las cuatro modalidades de tratamiento, siendo más significativa en ánodo y centro les siguen cátodo y biorremediación asistida en congruencia con los datos anteriores disminuye la concentración de PAH. La mayor parte de los PAH se hacen indetectables por el método usado, las excepciones son fenantreno, antraceno y benzopireno que incrementan su porcentaje en el cátodo, flouranteno que se incrementa en ánodo y cátodo, y el benzo(a)antraceno que presenta un porcentaje mayor en todos los tratamientos lo que puede deberse a la liberación desde su adsorción en las arcillas del material tratado, situación que se produce en el inicio del tratamiento y que al final prácticamente su degradación es casi total.

Se concluye que en fondos de tanque lavados la electrobioremediaci  n es una opción que podría completar el tratamiento, previo desarrollo a campo de un sistema de electrodos que no modifique los parámetros fisicoquímicos.

INTRODUCCIÓN.

El manejo inadecuado de los materiales y residuos ha generado en todo el mundo un problema de contaminación de los suelos y cuerpos de agua. Entre las más severas contaminaciones se destacan las producidas a causa de la extracción y el manejo del petróleo en todos los países productores de hidrocarburos (Wang *et al.* 2006). El tratamiento de residuos contaminados con hidrocarburos es esencial para mantener la calidad del medio ambiente y la salud de la población.

Uno de los residuos generados por esta actividad en las plantas de tratamiento y almacenamiento son los llamados fondos de tanque, se trata de un producto acumulado en el fondo de los tanques de almacenamiento de petróleo y otras instalaciones, formado por la precipitación de las partículas sólidas y fracciones del petróleo.

Hasta el momento, el tratamiento de estos residuos se efectúa por lavado con o sin aplicación de tensioactivos, con el objeto de separar la matriz (sedimento y agua) del petróleo, de esta manera los hidrocarburos y el agua son recuperados, y el residuo sólido retiene hidrocarburos que deben ser tratados para darle disposición final.

Existe una gran variedad de tratamientos que pueden aplicarse a este tipo de residuos contaminados con hidrocarburos, que van desde solo disponerlos en lugares considerados seguros, métodos de incineración, tratamientos químicos y tratamientos biológicos (Van Hamme *et al.* 2003). La biorremediación, es un tratamiento biológico, es una de las herramientas más adecuadas para el saneamiento de estos residuos. Es una técnica de bajo costo de operación que ha sido aplicada exitosamente en este tipo de contaminaciones en suelos patagónicos (Perezutti *et al.* 2003, Pucci *et al.* 2000)

En la experiencia se ha podido observar que existen diversos parámetros que pueden aumentar la eficiencia de estos tratamientos, como el agregado de nutrientes e inoculación de bacterias seleccionadas obtenidas del mismo sitio (Pucci 1998). Otro aspecto de gran importancia es la composición del residuo a tratar, los tres grupos principales de compuestos presentes en los hidrocarburos del petróleo (alifáticos, aromáticos y polares) tienen diferentes velocidades de biodegradación y algunos de ellos también presentan una marcada toxicidad para ciertos grupos bacterianos e inhiben su crecimiento (Pucci y Pucci 2003). La biodegradación puede complementarse con otras tecnologías que pueden en determinadas situaciones aumentar su eficiencia. Una de ellas es la aplicación de corriente directa.

La electrorremediación ha demostrado su capacidad de remover algunos contaminantes orgánicos como tricloroetileno e hidrocarburos en estudios de laboratorio y en campo, (Martínez 2001, Molina *et al.* 2004). La aplicación que se ha comunicado con mas frecuencia es la recuperación de suelos contaminados con metales, como Cr, Cd, Hg, Pb, Mn, Zn y As (Hamed *et al.* 1991, Acar *et al.* 1994, Hicks y Tondorf 1994, Reed *et al.* 1995, Acar y Alshawabkeh 1996, Cox *et al.* 1996, Hansen *et al.* 1997, Kim y Kim 2001, Suer *et al.* 2003, Pazos *et al.* 2006). Es una tecnología para restaurar suelos contaminados por la aplicación de un campo eléctrico a partir de corriente directa, De la Rosa-Perez *et al.* (2007). Los mecanismos de remoción principales son la electromigración, la electroósmosis, y la electroforesis:

Electromigración: transporte de iones y complejos iónicos al electrodo de carga opuesta. **Electroforesis:** transporte de partículas cargadas o coloides bajo la influencia de un campo eléctrico.

La electroósmosis: movimiento del agua desde el ánodo al cátodo en una celda electrolítica es función del grado de saturación del suelo, por ello es un actor primordial en la electroremediación. Se observa una distribución anormal en la humedad del suelo ya que el electrolito se mueve en dirección de uno de los electrodos, el cátodo, aumentando la humedad de este y disminuyendo la del ánodo. Esta disminución se encuentra asociada con el desarrollo de poros de presión negativa, variación de pH y de la fuerza del campo eléctrico, lo cual resulta en tasa de flujo electroosmóticos irregulares (Lindaren *et al.* 1994, Laureen *et al.* 1997, Rosa Perez *et al.* 2007)

La electroforesis es la migración de micelas (solubles o insolubles) cargadas hacia el polo opuesto

En el presente trabajo se determinará la capacidad degradadora de los microorganismos presentes en los residuos de fondo de tanque, para utilizar la técnica de electro-biorremediación como una alternativa ambientalmente compatible y de bajo costo para el tratamiento de estos residuos hidrocarbúricos.

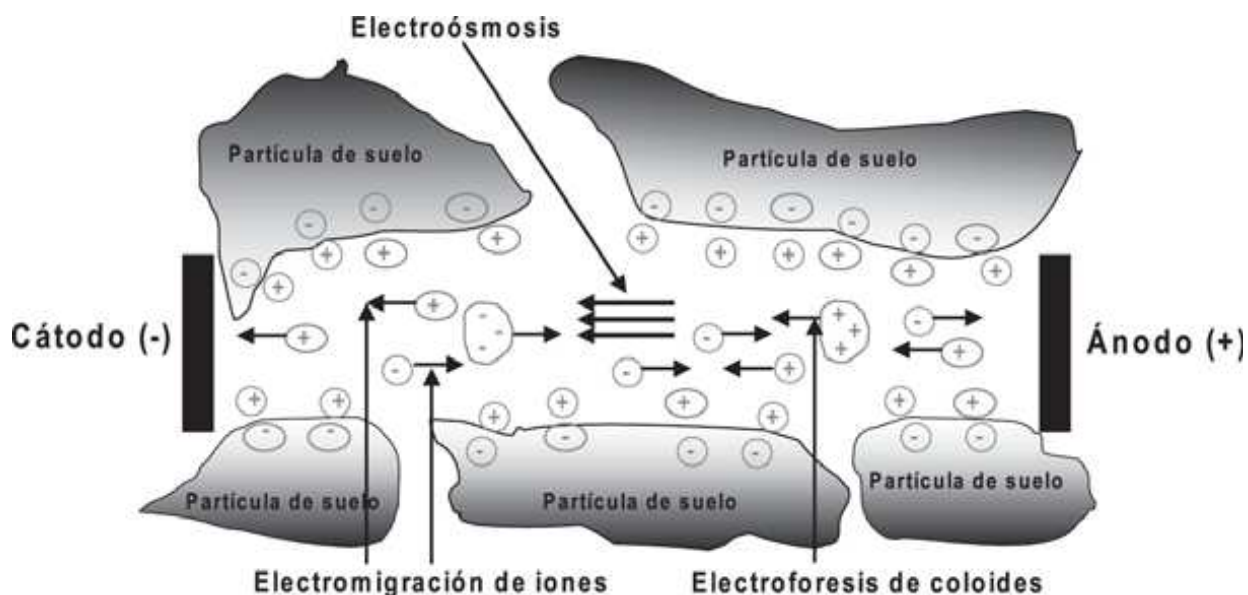


Figura 1: Representación de los principales mecanismos de remoción al aplicar un campo eléctrico en un suelo. Adaptación de Virkutyte et al. (2002).

Desarrollo

Tratamiento previo a la EBR: Luego de ser retirado de los tanques de almacenamiento y otras instalaciones el fondo de tanque (FTK), se somete a un tratamiento de separación y lavado. Este tratamiento consta de una primera etapa de separación gravitacional donde sedimentan las partículas de grava y arenas gruesas, una segunda etapa donde las partículas más finas son separadas de la masa de petróleo por medio un proceso de centrifugado y finalmente un lavado a temperaturas de aproximadamente 80°C. De este proceso de tratamiento se obtienen tres corrientes residuales: el petróleo, que es reinsertado al sistema productivo, el agua, que se reutiliza en procesos de reinyección y un lodo formado por las fracciones más finas del sedimento, con un alto contenido de hidrocarburos que permanecen adsorbidos en los microporos de las partículas.

Análisis físico-químico: Se analizaron los siguientes parámetros químicos bajo normas EPA, API y SM: bicarbonato (API RP-45) carbonato (API RP-45) calcio y magnesio (ASTM D-511) cloruro (ASTM D-512-B) nitrato (EPA 352.1) nitrito (SM 4500) pH (EPA 9040C) sulfato (SM 4500-E) fosfato (SM 4500-C) y amonio (EPA 350.1). La humedad por secado a 105° C, la densidad real y la densidad aparente, fueron determinadas según lo propuesto por García Trejo en 1981. La determinación de los hidrocarburos totales del petróleo se realizó por el método 9074 de EPA.

Caracterización de la muestra: Los resultados del análisis físico-químico de la muestra de fondo de tanque tratado mostraron que los nutrientes esenciales para el desarrollo bacteriano como fósforo y nitrógeno se encontraban en bajas cantidades, por lo cual era necesaria la fertilización para favorecer la biodegradación (Acuña *et al.* 2007).

El valor de pH se encontró dentro de los valores óptimos para el desarrollo bacteriano, entre 6.5 y 9.0. Se observó un contenido de cloruros, sodio y potasio, valores compatibles con los que presenta el agua que

acompañan al petróleo, llamada agua de formación. Se ha comprobado que estos valores de salinidad pueden resultar tóxicos para algunos grupos de bacterias, desarrollando aquellos discretamente halófilos que presenten tolerancia a niveles de salinidad de 1 a 6% de cloruro de sodio (Meshler y Pucci 2006). Los valores de densidad, tanto aparente (0.76 g/mL) como real (1.54 g/mL), y una porosidad de 0.51.

El análisis fisicoquímico de la muestra parámetros de pH, humedad, porosidad y contenido iónico compatibles que posibilitan una biodegradación. El contenido de nutrientes es relativamente bajo y debió aumentarse, el contenido de hidrocarburos es alto (14,63%) y la fracción de hidrocarburos polares es de alrededor del 20% fracción que en los plazos estudiados permanecerá sin modificarse en cuanto a su cantidad total, Estos hidrocarburos junto con otros de alto peso molecular por su punto de ebullición no se pueden determinar por cromatografía gaseosa. (Tabla 1).

FISICO-QUIMICO			
	unidades	MEDIA	DESV.ESTANDARD
%Humedad	%	19.33	1.38
pH	U pH	7.18	0.04
Densidad Aparente	g/mL	0.76	0.01
Densidad Real	g/mL	1.54	0.09
Porosidad		0.51	0.04
Materia Orgánica	%	9.29	15.62
Materia Inorgánica	%	24.71	41.54
Conductividad	us/cm	4328.00	27.18
CONTENIDO DE ANIONES Y CATIONES			
Cl ⁻	ppm	866.53	27.42
CO ₃ ⁼	ppm	0.00	0.00
HCO ₃ ⁻	ppm	106.30	1.00
Ca ⁺	ppm	338.90	20.28
Mg ⁺	ppm	0.25	0.05
SO ₄ ⁻	ppm	77.74	27.79
Fe ⁻	ppm	2.94	0.70
CONTENIDO DE NUTRIENTES			
NO ₂ ⁻	ppm	2.09	0.84
NO ₃ ⁻	ppm	21.29	12.13
NH ₄ ⁺	ppm	4.98	0.11
PO ₄ ³⁻	ppm	0.21	0.12
CONTENIDO DE HIDROCARBUROS			
HTP (EPA 1664)	%	14.63	0.61
Hidrocarburos Alifáticos	%	44.75	0.43
Hidrocarburos Aromáticos	%	35.30	0.37
Hidrocarburos Polares	%	19.13	0.08

Tabla 1: Análisis fisicoquímicos, aniones y cationes, nutrientes e hidrocarburos.

Los resultados de la variación de nutrientes inorgánicos en los cuatro tratamientos se muestran en las Figuras 3, 4, 5 Y 6. Las variaciones de estos iones si bien se mantienen en niveles bajos después de una fertilización, son concentraciones que permiten el metabolismo de los hidrocarburos por bacterias ambientales que se hallan frecuentemente en Patagonia, que tienen un desarrollo lento pero con alta capacidad de utilizar nutrientes inorgánicos en bajas concentraciones. El pasaje de corriente directa implica movilización de agua, iones, contaminantes y bacterias cuyas diferencias de concentraciones no son significativas.

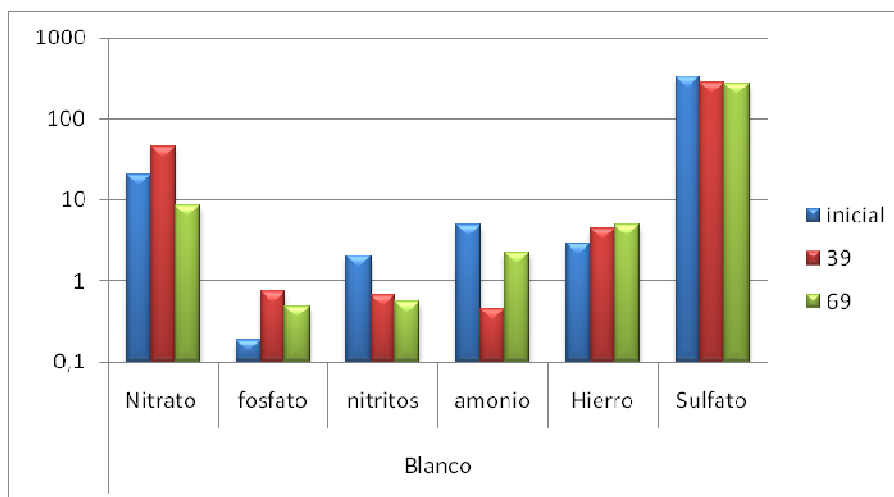


Figura 3: Variación de aniones y cationes a través de la experiencia den el tratamiento denominado blanco., en el eje y se explicitan las concentraciones en ppm de cada uno de los analitos.

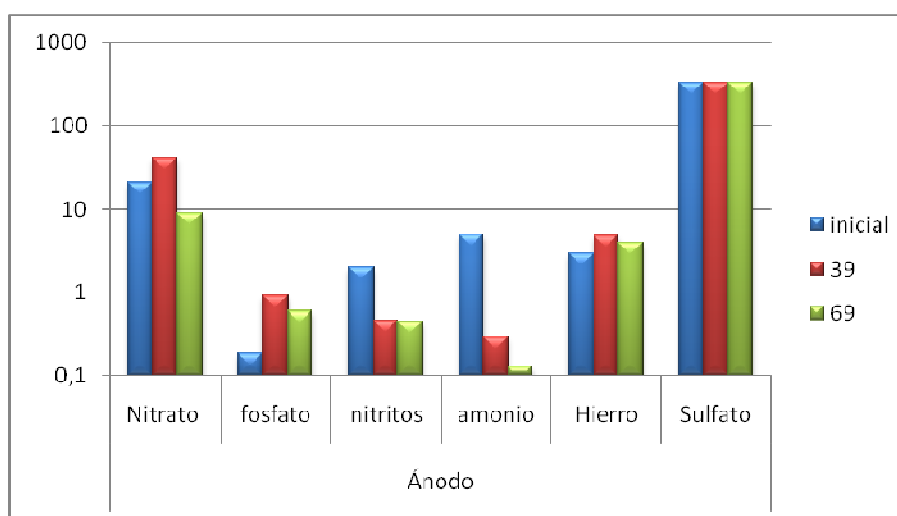


Figura 4: Variación de aniones y cationes a través de la experiencia en el tratamiento denominado ánodo, en el eje y se explicitan las concentraciones en ppm de cada uno de los analitos.

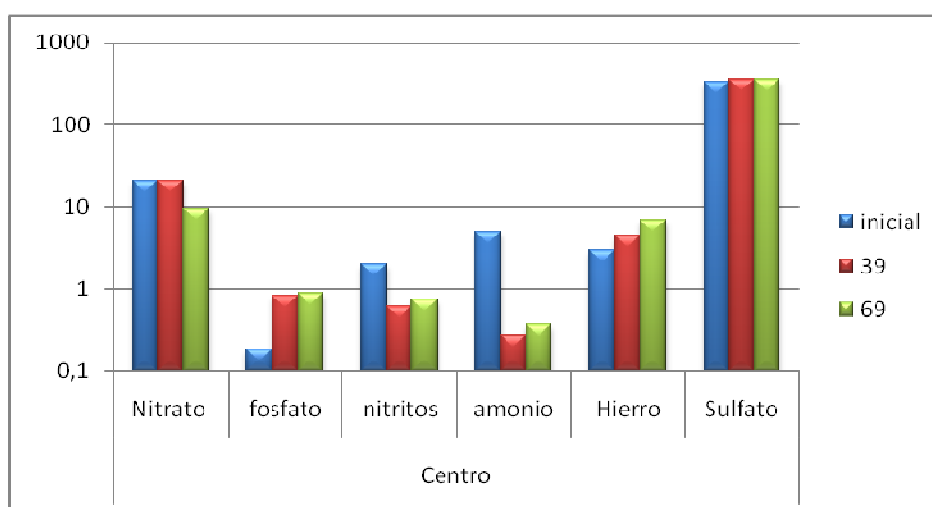


Figura 5: Variación de aniones y cationes a través de la experiencia en el tratamiento denominado centro, en el eje y seexplicitan las concentraciones en ppm de cada uno de los analitos.

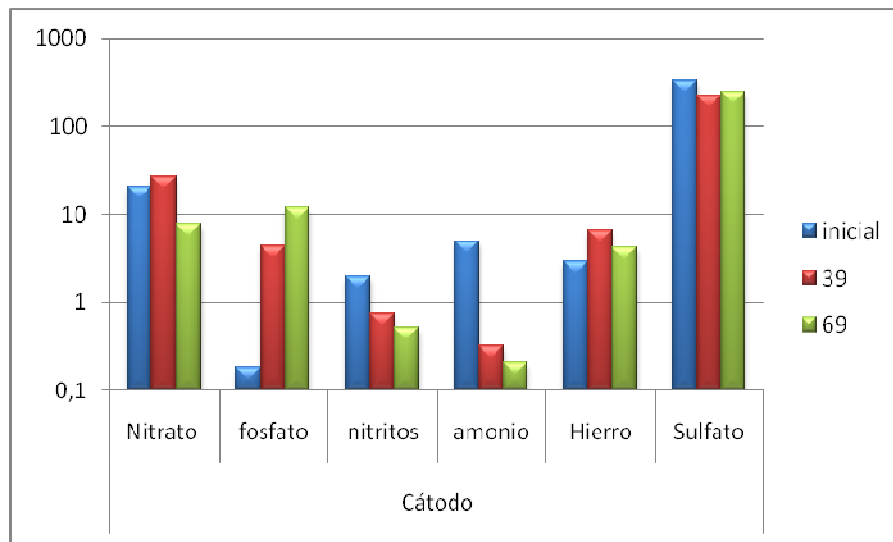


Figura 6: Variación de aniones y cationes a través de la experiencia en el tratamiento denominado cátodo, en el eje y se explicitan las concentraciones en ppm de cada uno de los analitos.

Experiencia con electricidad: Para los ensayos se utilizaron dos cubas de vidrio de 58 cm de largo, 15 cm de alto y 15 cm de ancho. El interior de estas estuvo dividido en tres compartimientos, dos de ellos de 10 cm de largo, 15 cm de alto y 15 cm de ancho, ubicados uno a cada extremo de las cubas. El tercer compartimiento fue el central, de 38 cm de largo, 15 cm de alto y 15 cm de ancho, donde se colocó el suelo para las experiencias de electrobiorremediación. En la Figura 2 se observan las cubas diseñadas para las dos experiencias realizadas.

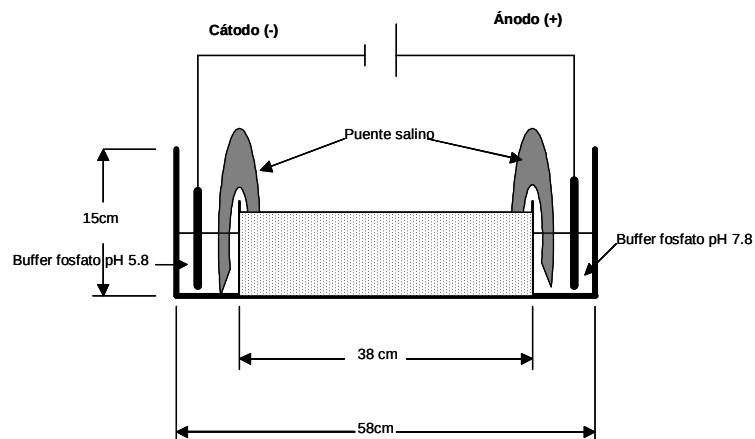
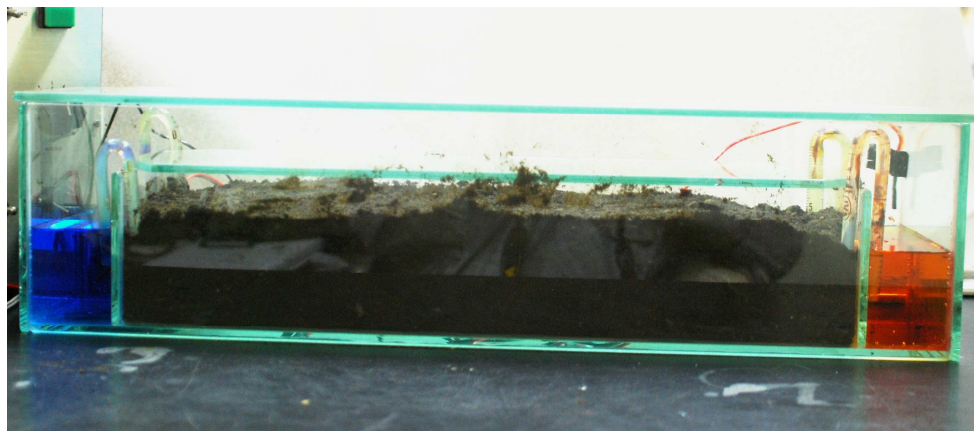


Figura 2: Cubas de electrobiorremediación.

Variabilidad del voltaje: Las características fisicoquímicas del residuo tienen como consecuencia que después de un pasaje inicial importante de electricidad disminuya el potencial hasta valores cercanos a 0, para luego incrementarse gradualmente. Esto se debería a la resistividad de este residuo y a la adhesión de los iones a las partículas de arcilla. El tratamiento eléctrico produce una movilidad de hidrocarburos del petróleo que implican un aumento en el contacto bacteria petróleo que se traduce en una mayor disponibilidad y utilización de los mismos. La variación del voltaje se presenta en la figura 7

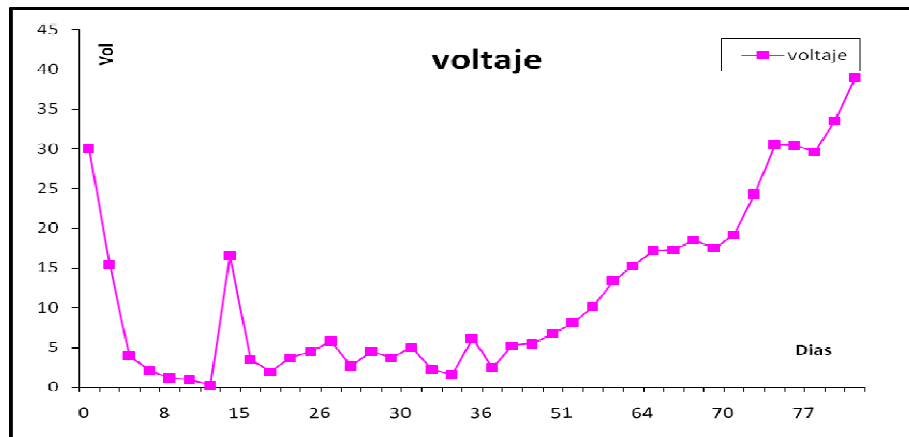


Figura 7: Variaciones el voltaje en el sector central donde se efectua la eletrobiorremediación en la cuba.

Variación del pH: Las variaciones del pH están graficadas en la figura 4. Las diferencia que se producen en la zona de electrobiorremediación en ningún momento comprometen la vida ni el accionar de las bacterias dado que se mantienen en límites que son bien tolerados por los microorganismos. Esta situación casi ideal, se obtiene pese a las grandes variaciones que se producen en el lugar en que se insertan los electrodos de platino, a pesar se ser soluciones buffer, porque se colocaron puentes iónicos solidificados que permiten el paso de la electricidad y de iones fosfato y potasio y no de protones y oxidrilos que se producen por acción de la corriente en los electrodos.

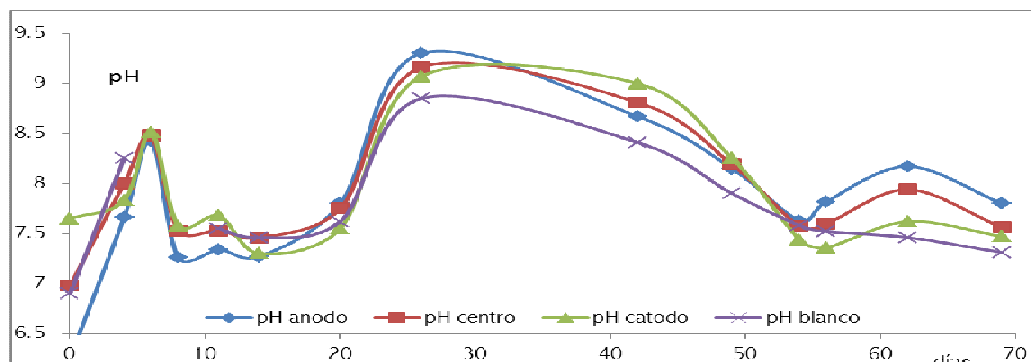


Figura 8: Variación del pH en ánodo, cátodo, centro y blanco

Variación de la conductividad: El desplazamiento de aniones, cationes y partículas cargadas por el paso de la electricidad produce variaciones en su concentración y en la precipitación en anodocátodo y centro de la cuba, en ánodo y centro tiende a aumentar con variaciones prácticamente diarias debido al movimiento del agua por electroendoósmosis y por procesos de desecación, la humedad en estos proceso es difícil de mantener constante o aproximadamente constante debido a que el pasaje de corriente influye en el movimiento del agua, por electroendoósmosis. (figura 9).

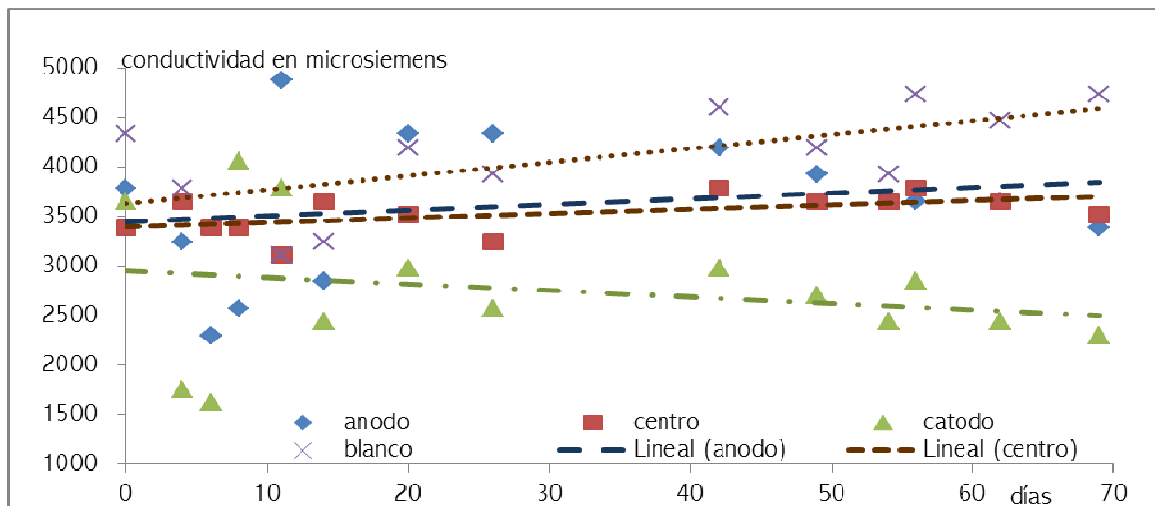


Figura 9: Variaciones de la conductividad y líneas de tendencia en ánodo, cátodo, centro y blanco

Análisis bacteriológico (recuentos bacterianos): El recuento de las bacterias degradadoras de hidrocarburos (BDH) se realizó por recuento en placa en medio mineral (NaCl 5 g, K_2PO_4 0,5g, NH_4PO_4 0,5 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 g, MgSO_4 0,2 g, KNO_3 3 g, FeSO_4 0,05 g, SL 10 B (HCl (25 %)) 7,7 mL, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,5 g, ZnCl_2 0,07 g, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g, H_3BO_3 0,3 g, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,19 g, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,002 g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,024 g, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,036 g, agua destilada 1.000 mL) 10 mL, agar 15 g, agua destilada 1.000 mL, pH 7,2) adicionado con 30 μL de una mezcla de petróleo y gasoil 1:1, al que se denominó MM-PGO.

Población bacteriana. Todos los tratamientos, mostraron una cantidad de bacterias aerobias totales elevadas del orden de 10^8 a 10^9 UFC. $\cdot\text{g}^{-1}$ valores superiores a los obtenidos comúnmente en suelos patagónicos (Acuña *et al.* 2008, Pucci y Pucci 2003). Estas bacterias son de desarrollo rápido para ser bacterias ambientales en medio tripteaína soya agar (bacterias heterótrofas) y en R2A (baterías oligotrofas), ya que en 48h se obtuvo el máximo desarrollo (Figura 10). Las bacterias con capacidad de desarrollar con hidrocarburos como única fuente de carbono y energía mostraron un crecimiento más lento, y una importante adaptación ya que tuvieron un mayor desarrollo. Esta elevada concentración de bacterias con capacidad de degradar hidrocarburos indica un importante potencial de biodegradación en ambas muestras (Atlas 1995, Bartha 1986) y el tratamiento de este residuo se puede llevar a cabo con las cepas presentes en el sin que sea necesario realizar inóculos bacterianos como preconizan otros autores (Van Hamme *et al.* 2003).

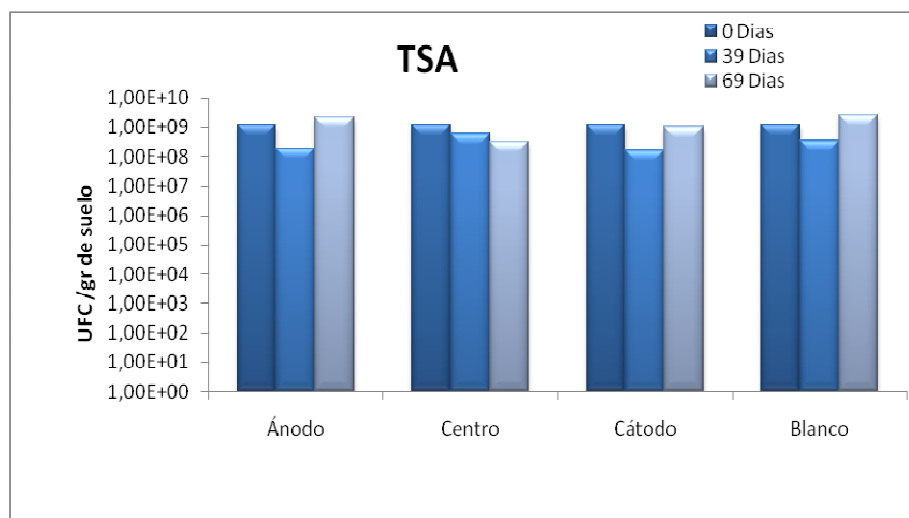


Figura 10: Variabilidad de las bacterias aerobias totales que desarrollan en medio TSA

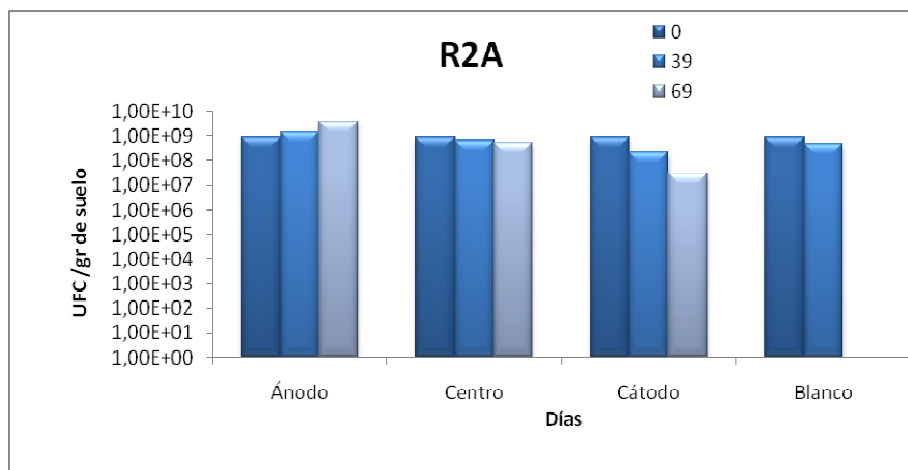


Figura 11: Variabilidad de las bacterias aerobias totales que desarrollan en medio TSA

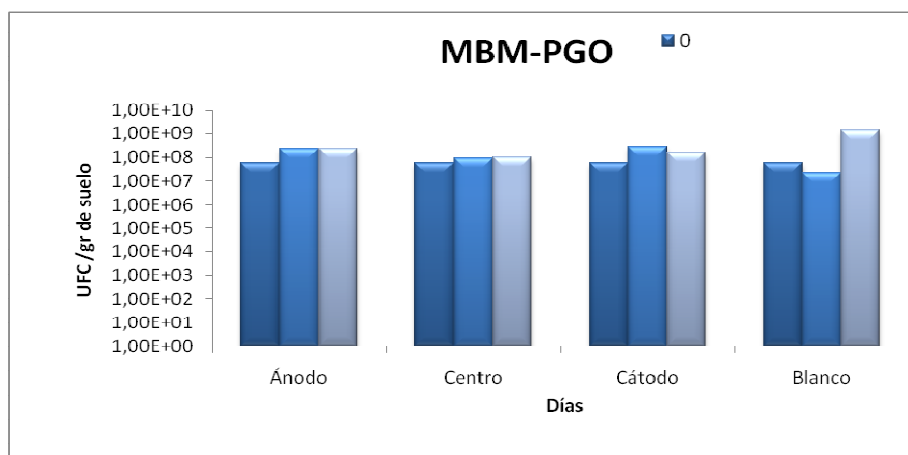


Figura 12: Variabilidad de las bacterias aerobias totales que desarrollan en medio MBM-PGO

En los recuentos bacterianos de las muestras de los biorreactores, luego de 69 días de mineralización, se observó un buen desarrollo en los cuatro tratamientos, tanto de bacterias aerobias totales como de bacterias degradadoras de hidrocarburos. No se observan diferencias significativas en los valores de los tres sistemas ya que el aumento de un logaritmo está dentro del error del método. Esto demuestra que la diferencia en el rendimiento de la biodegradación no se debe a una mayor población bacteriana sino a un incremento de su capacidad degradadora de hidrocarburos gracias al agregado de nutrientes (Acuña *et al.* 2008).

Análisis de la electrobiorremediación:

Análisis de hidrocarburos por cromatografía gaseosa: Dos gramos de cada muestra individual se disolvieron en 10 ml de pentano, se filtró para separar las fases sólida y líquida, y se trató con 2 g de gel de sílice. Seis mililitros de del filtrado se evaporó cuidadosamente hasta sequedad. Se enfrió y retomó con 50 μ L para determinar el contenido de hidrocarburos de la muestra. Las fracciones se analizaron y cuantificaron por cromatografía de gases utilizando un Varian 3800 GC equipado con un split/splitless inyector, un detector de ionización de llama y una columna capilar VF-5ms (30 m, 0,25 mm, 0,25 mm). Las temperaturas de inyector y detector se mantuvieron a 200 °C y 340 °C respectivamente. La Muestra (1 μ L) se inyectó en modo fraccionado y la temperatura de la columna se elevó desde 45 hasta 100 °C a una velocidad de 5 °C / min y una segunda rampa 100 a 275 °C a una velocidad de 8 °C / min.

El análisis final de la electrobiodegradación se realizó comparando la composición cromatográfica inicial de los hidrocarburos que contiene el fondo de tanque estudiado y el resultado obtenido después del periodo de algo más de dos meses. En las figuras 13 a 16 se muestran los grupos equivalente a número de carbono (se entiende por él a la sumatoria de todos los hidrocarburos presentes entre un n-alcano y el anterior al próximo n-alcano). Una observación más detallada se puede efectuar en las figuras 13 a 16 que corresponden a los cromatogramas.

En la figura 13 se muestran las diferencias en gráfico logarítmico de las áreas de cada grupo de hidrocarburos, por cromatografía gaseosa, 11 a 30 átomos de carbono en la muestra inicial y final de cada uno de los tratamientos. Se nota la disminución muy importante de casi todos los hidrocarburos, salvo en el ánodo que se observa un aumento de los grupos de C-29 y C-30. En la figura 14 se observan los mismos datos en escala lineal que da una clara idea de las relaciones pero no puede apreciarse que aún quedan hidrocarburos, si bien en baja concentración, se debe aclarar que hay una modificación en la estructura de los hidrocarburos que en su mayoría no pueden ser identificados con los patrones usados debido a transformaciones biológicas y o eléctricas sufridas durante la electrobiorremediación. El detalle puede observar en los cromatogramas de las figuras 17 a 22.

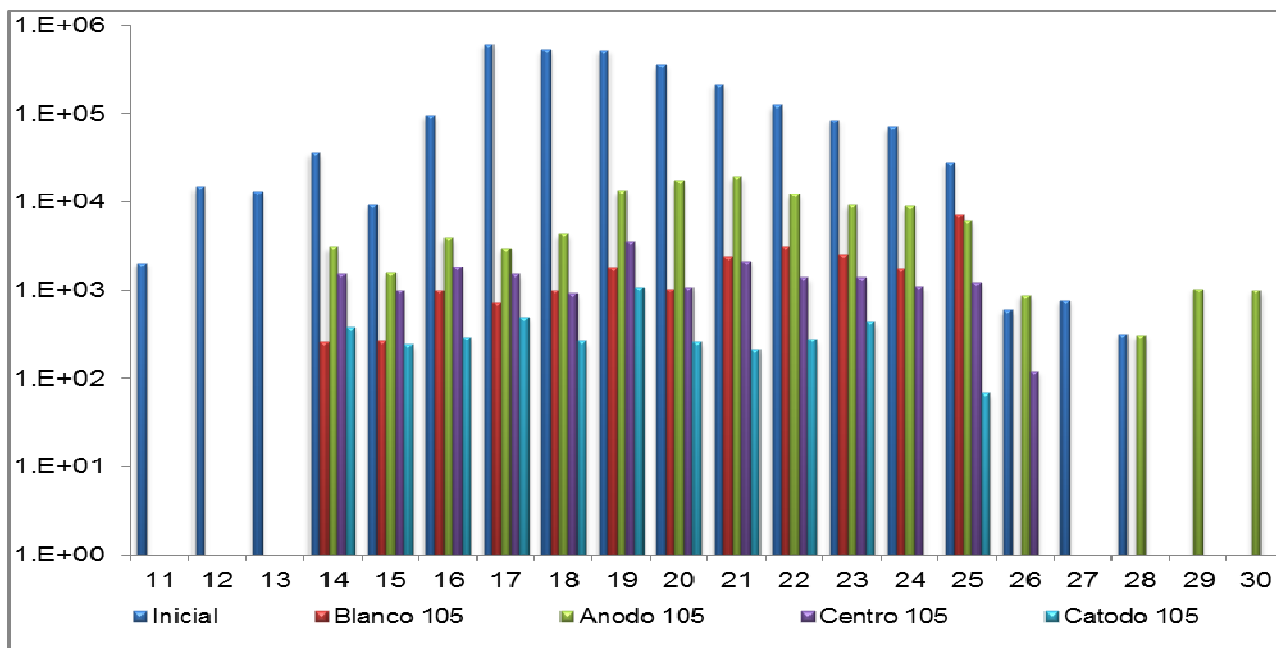


Figura 13: Gráfico logarítmico del área del cromatograma en el que se comparan los logaritmos de las áreas de cada uno de los hidrocarburos de 11 a 30 átomos de carbono en la muestra inicial y final de cada uno de los tratamientos

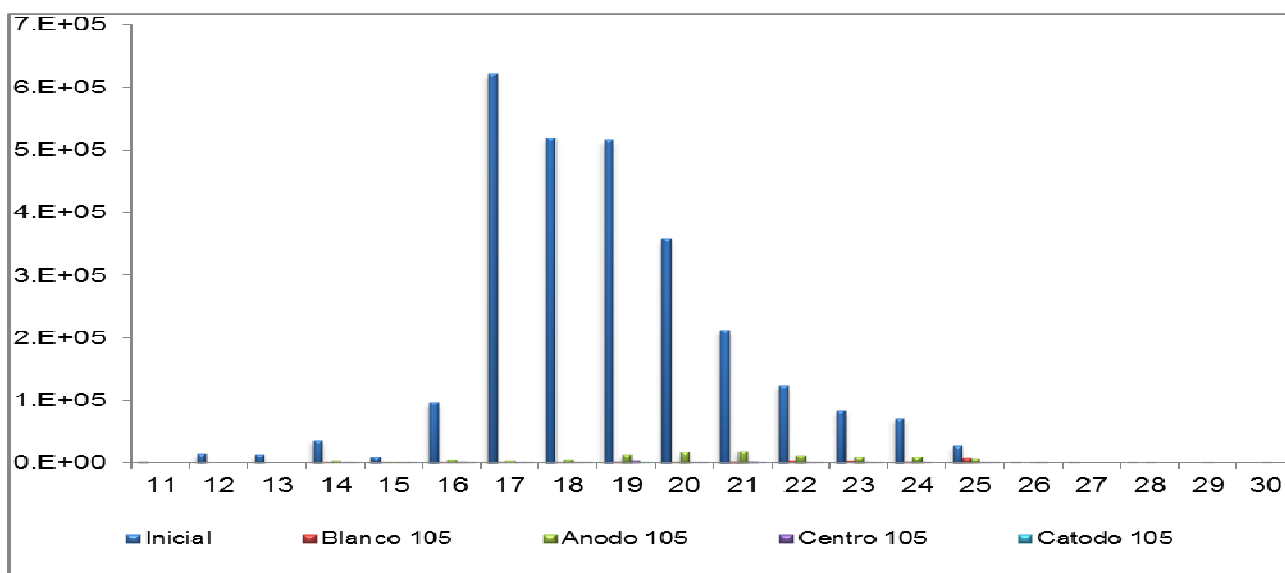


Figura 14: Gráfico de sumatorias área del cromatograma en el que se comparan las superficies de las áreas de cada uno de los grupos de hidrocarburos de 11 a 30 átomos de carbono en la muestra inicial y final de cada uno de los tratamientos.

En las figuras 15 y 16 se grafican las relaciones de los grupos equivalentes de carbono de los cuatro tratamientos, en escala logarítmica donde queda claro que cada uno de los tratamientos produce

composiciones con diferencias notorias. El análisis de componentes principales (figura 23 y 24) confirman las diferencias.

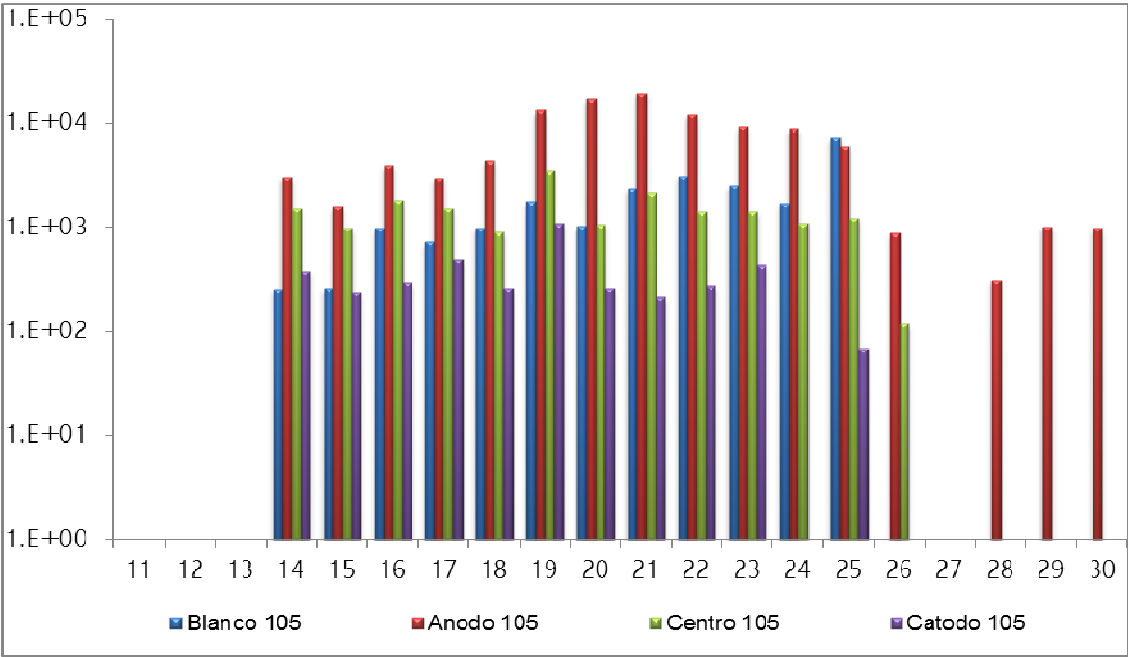


Figura 15: Gráfico de sumatorias del logaritmo de las áreas del cromatograma en el que se comparan las superficies de las áreas de cada uno de los grupos de hidrocarburos de 11 a 30 átomos de carbono en la muestra final de cada uno de los tratamientos

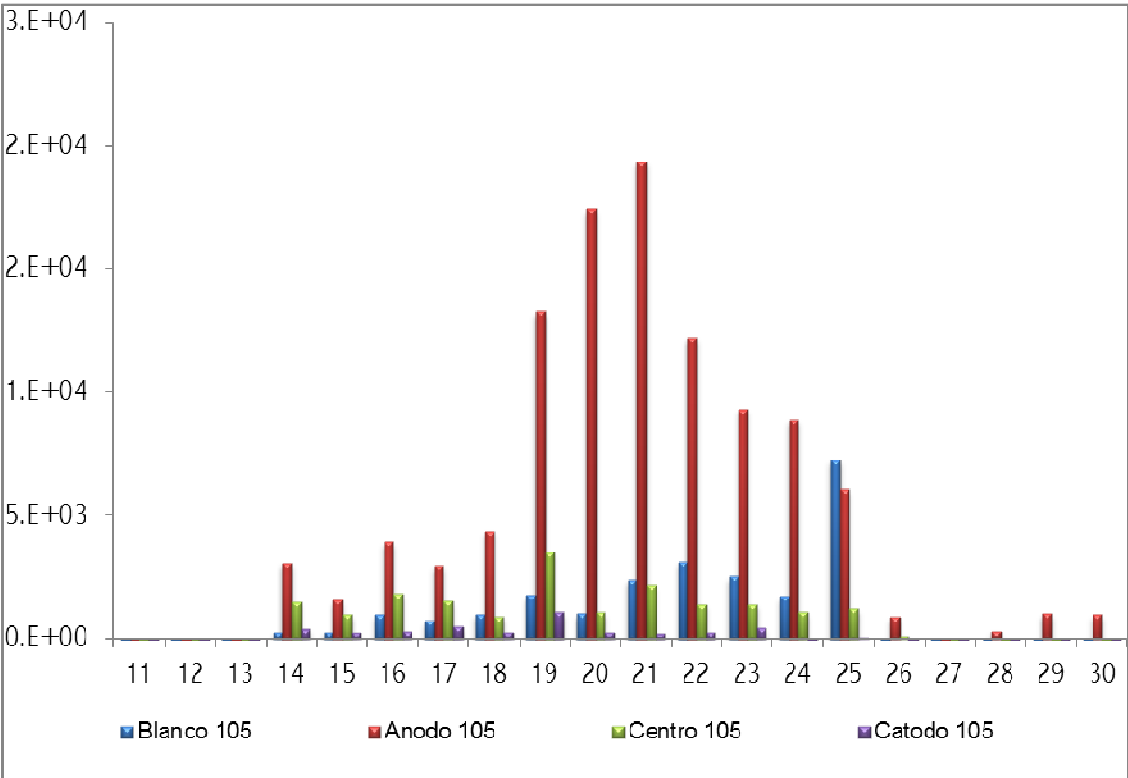


Figura 16: Gráfico de sumatorias de las áreas del cromatograma en el que se comparan las superficies de las áreas de cada uno de los grupos de hidrocarburos de 11 a 30 átomos de carbono en la muestra final de cada uno de los tratamientos.

Tiene mucha importancia el grupo de los hidrocarburos aromáticos poliaromáticos por la implicancias que estos tienen sobre la salud, en especial los que figuran en la tabla 2, que se vuelven indetectables por el método de análisis usado, puede notarse que en el caso del acenaftileno (ánodo), y del criseno se presentan después del tratamiento cantidades mayores, esta situación se debería a que el paso de la corriente directa modifica la adsorción de los mismo a las partículas de suelo. En el caso del benzo(a) antraceno (blanco) se debería la producción de biosurfactantes.

	Inicial	Blanco	Ánodo	Centro	Cátodo	Blanco	Ánodo	Centro	Cátodo
Naftaleno	1141	0	0	0	0	100.00	100.00	100.00	100.00
1-Metilnaftaleno	1391	0	0	0	0	100.00	100.00	100.00	100.00
Acenaftileno	401	0	0	0	0	100.00	100.00	100.00	100.00
Acenaftaleno	1106	261	1138	979	239	76.40	2.89	11.48	78.39
Fluoreno	7464	327	1118	974	293	95.62	85.02	86.95	96.07
Fenantreno	111151	165	1012	0	0	99.85	99.09	100.00	100.00
Antraceno	81550	479	1395	0	0	99.41	98.29	100.00	100.00
Fluorantreno	14933	0	1715	0	0	100.00	88.52	100.00	100.00
Pireno	16066	161	1064	0	0	99.00	93.38	100.00	100.00
Benzo(a)antraceno	6912	211	621	552	68	96.95	91.02	92.01	99.02
Criseno	2150	6469	793	292	0	200.88	63.12	86.42	100.00
Benzo(a)pireno	0	0	1017	0	0		?????		
Pristano	247525	0	0	0	0	100.00	100.00	100.00	100.00
Fitano	56000	0	0	0	0	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 2: Comparación de áreas del cromatograma (primeras 5 columnas de datos) de cada uno de los grupos de equivalente a carbono y porcentaje de eliminación en cada uno de los tratamientos (cuatro últimas columnas). Puede notarse que en el caso del acenaftileno (ánodo), y del criseno se presentan después del tratamiento cantidades mayores, esta situación se debería a que el paso de la corriente directa modifica la adsorción de los mismo a las partículas de suelo. En el caso del benzo(a)antraceno (blanco) se debería a la producción de biosurfactantes.

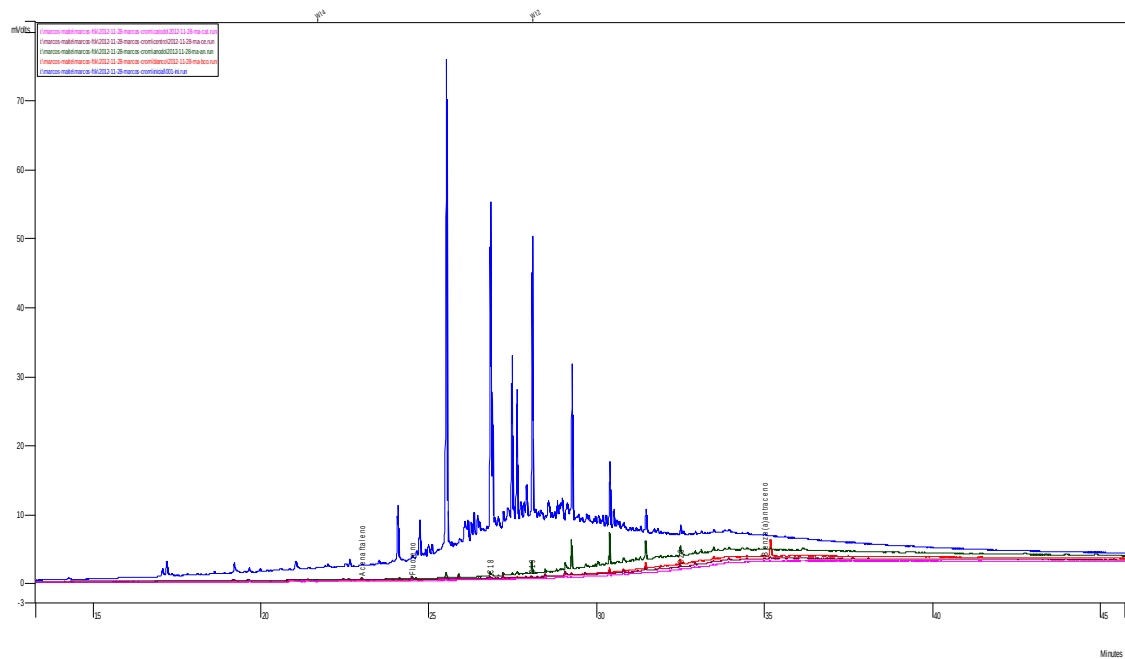


Figura 17: Cromatograma don se puede observar las diferencias entre el residuo inicial azul, y los cuatro tratamientos que debido a las concentraciones se hacen indiferenciables.

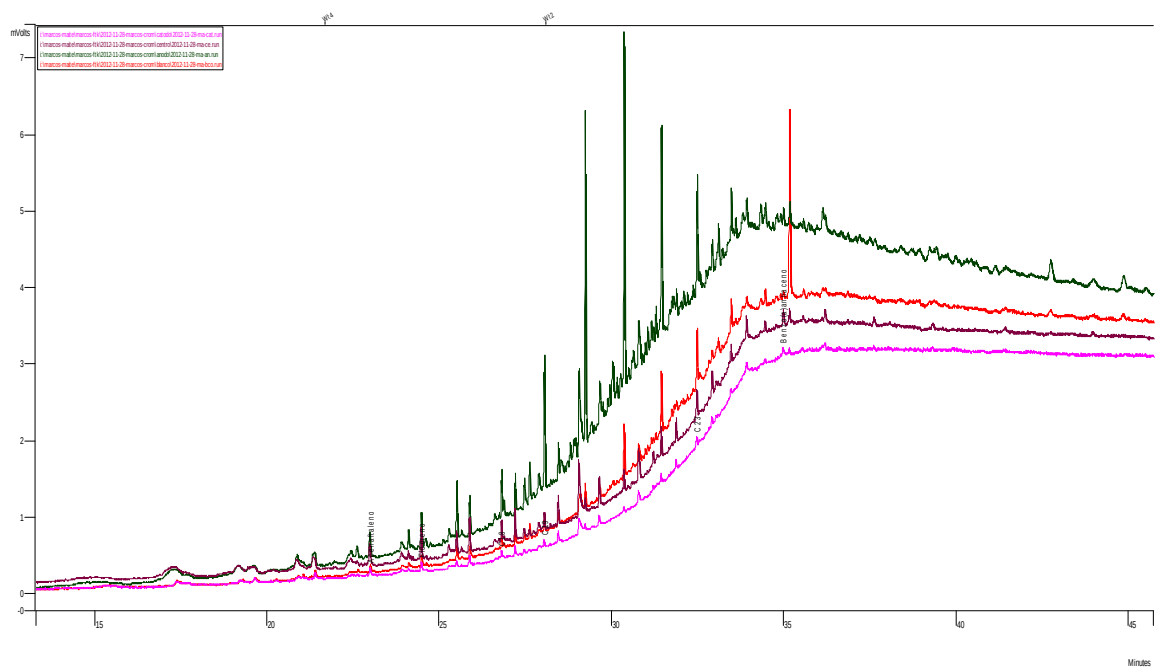


Figura 18: Cromatograma donde se muestran las diferencias entre los cuatro tratamientos.

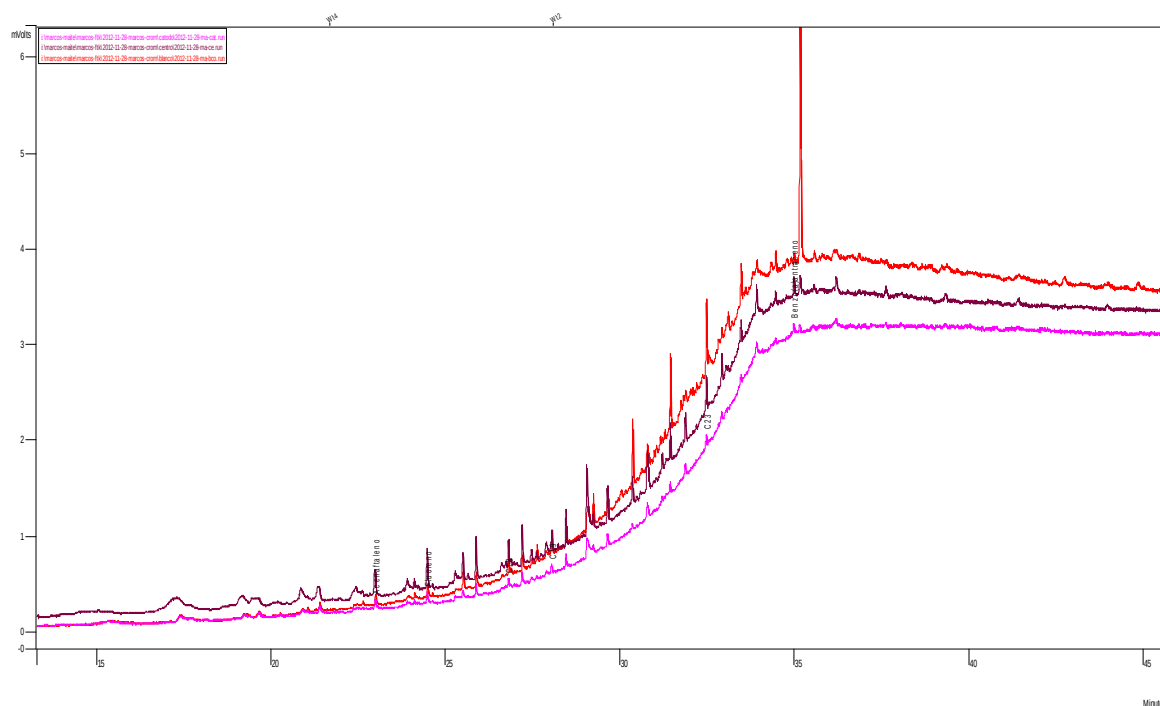


Figura 19: Cromatograma donde se muestran las diferencias entre los tres tratamientos con pasaje de corriente directa.

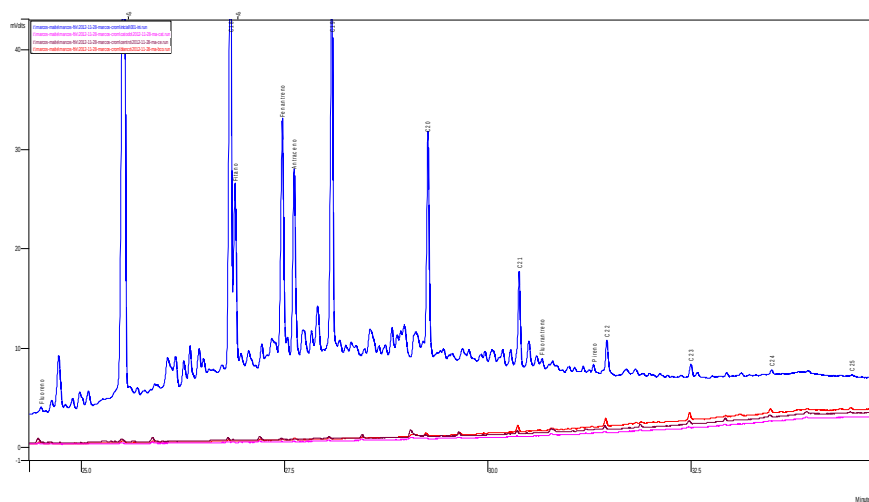
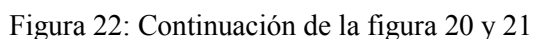
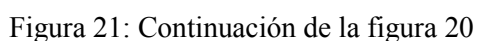


Figura 20: Detalle ampliado de la cromatografía de figura 17 con los nombres de los hidrocarburos mayoritarios identificados y donde se puede apreciar un gran número de hidrocarburos intermedios.



	Inicial	Blanco	Ánodo	Centro	Cátodo
Nº de hidrocarburos	165	41	83	28	15

Tabla 3: Número de hidrocarburos detectables en la muestra inicial y en los 4 tratamientos al final de la experiencia

	eigen valores	% de explicación	% acumulado
1	157.252	83.645	83.65
2	26.6097	14.154	97.80
3	2.61226	1.3895	99.19
4	1.52617	0.81179	100.00

Tabla 4: Valores de los eigen vectores el porcentaje de explicación individual y el acumulado.

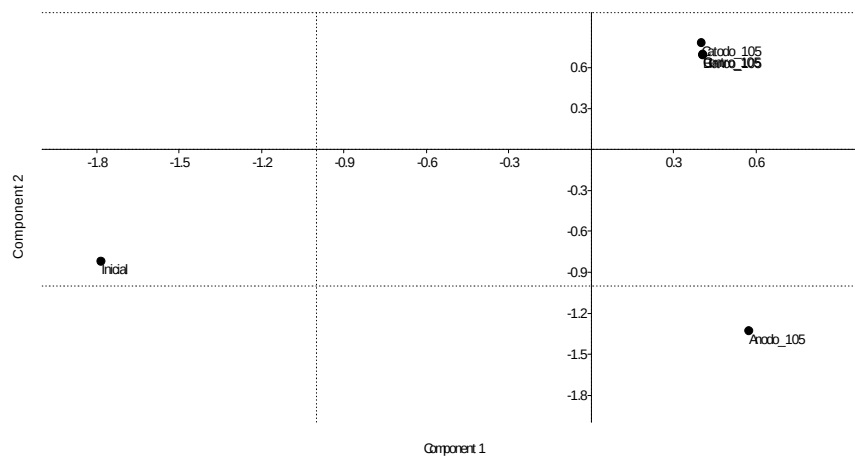


Figura 23: Análisis de componentes principales ejes 1 y 2 explican la diferencia importante entre la muestra inicial y los tratamientos (cuadrantes opuestos) y entre ánodo y cátodo, centro y blanco.

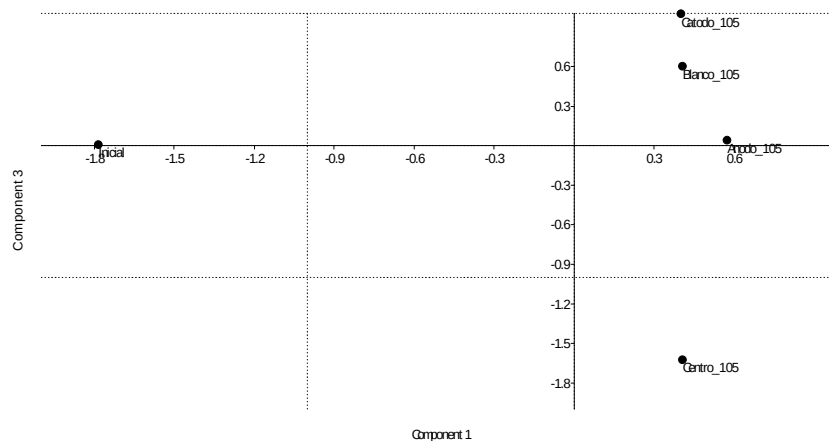


Figura 24: Análisis de componentes principales ejes 1 y 3 explican al igual que el grafico 23 la diferencia importante entre la muestra inicial y los tratamientos ánodo (tratamiento menos efectivo, pero igualmente importante) y cátodo, centro y blanco, este último tratamiento explica también la diferencia entre estos tres últimos.

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que:

El tratamiento de lavado aplicado al fondo de tanque deja un sustrato de hidrocarburos y bacterias con capacidad de degradarlos.

La capacidad degradadora de los microorganismos presentes en los residuos de fondo de tanque lavado indica que es posible la biodegradación de este residuo, sin necesidad de aplicar inóculos bacterianos.

La biodegradación de los hidrocarburos presentes en el residuo de fondo de tanque se favorece en condiciones de humedad cercanas al 20% con el agregado de cantidades moderadas de nutrientes como fósforo y nitrógeno y aireación periódica.

El proceso de biodegradación del fondo de tanque es más rápido en hidrocarburos alifáticos como los n-alcanos de entre 13 y 26 átomos de carbono, siendo las fracciones aromáticas algo más lentas de degradar por lo que requieren tratamientos más prolongados a campo para obtener resultados satisfactorios.

La aplicación de corriente directa de baja intensidad hace más efectiva la remediación, aunque debería perfeccionarse el resultado que se obtiene en el ánodo.

Los tratamientos empleados en este trabajo dieron como resultado que el residuo utilizado quedara saneado, restando diseñar un modelo que subsane los problemas de los electrodos aplicados directamente y mejorar el rendimiento del ánodo.

La degradación de hidrocarburos poliaromáticos y de alcanos altamente ramificados como pristano y Fitano fue posible con las comunidades y tratamientos de la presente muestra.

REFERENCIAS

- Acar YB, Alshawabkeh AN. Electrokinetic remediation. Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. J Geotech Eng 1996;March:173_185.
- Acar YB, Hamed JT, Gale RJ. Removal of cadmium II from saturated kaolinite by the application of electrical current'. Geotechniques 1994;44 2 :239_254.
- Acuña A. Pérez Krennek J. Pucci O. y Pucci G. (2007). Biodegradación de Hidrocarburos. Influencia de la Fertilización en el Proceso de Biorremediación. Ingeniería Sanitaria y Ambiental. En Prensa.
- American petroleum institute (API) www.iapg.org.ar.
- Cox CD, Shoesmith MA, Ghosh MM. Electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils using iodine iodide. Environ Sci Technol 1996;30:1933_1938.
- De la Rosa-Pérez D., Teutli-León M., Ramirez-Islas M. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. Rev Int Contam Ambient. 23: 129-138.
- Environmental Protection Agency (2003) Method 8015D: Nonhalogenated Organics Using GC/FID.
- Environmental Protection Agency. (1998). Método 9074: Turbidimetric screening method for total recoverable petroleum hydrocarbons in soil.
- Environmental protection agency. (EPA) www.epa.gov.
- Environmental Protection Agency.(1999). Method 1664. Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry.
- Hamed J, Acar YB, Gale RJ. Pb II removal from kaolinite. using electrokinetics. J Geotech Eng ASCE 1991; 112:241_271.
- Hansen HK, Ottosen LM, Ottosen LM, Kliem BK, Villumsen A. Electrodialytic remediation of soils polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. J Chem Technol Biotechnol 1997;70:67_73.
- Hicks RE, Tondorf S. Electrorestoration of metal-contaminated soils. Environ Sci Technol 1994;28 12 :2203_2210.
- Kim S.O. y Kim K.W. (2001). Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis. J. Hazard. Mater. 85, 195-211.
- Laursen S. (1997). Laboratory investigation of electroosmosis in bentonites and natural clays. Can Geotec J. 43: 664-671.
- Lindgren E., Mattson E., Kosak M. (1994). Electrokinetic remediation of unsaturated soils. Amer Chem Soc Symp Ser. 554: 33-50.
- Martínez Gilbon A. (2001). Electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México D.F. pp. 47.

Martínez Gilbon A.J. (2001). Electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México D.F., 47 p.

Meshler M. y Pucci O. (2006). Biodegradación de Hidrocarburos de la Comunidad Bacteriana en Condiciones de Alta Concentración en Sales de Sulfato. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 89, 92-97.

Ministerio de Ambiente y Control del Desarrollo Sustentable. (2007). Decreto 993/2007 y Decreto 1456/2011. Provincia de Chubut.

Molina Díaz G., Palestina Caliz V., Piedras Pérez J. (2004). Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos contaminados. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México D.F. pp. 85.

Molina Díaz G.E. Palestina Caliz V. y Piedras Pérez J.A. (2004). Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos contaminados. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México D.F., 85 p.

Peressutti S. Alvarez H. y Pucci O. (2003). Dynamics of Hydrocarbon-Degrading Bacteriocenosis of an Experimental Oil Pollution in Patagonian Soil. *Intern.Biodet.andBiodeg*. 52, 21-30.

Pucci G. Pucci O. (2003). Biodegradabilidad de Componentes de Mezclas Naturales de Hidrocarburos Previamente Sometidas a Landfarming. *Rev. Arg. Microbiol*. 35. 62-68.

Pucci O. (1998). Biorremediación de Suelos Contaminados con Hidrocarburos. *Petrotecnia*. 6, 54-59.

Pucci O.H. Bak M. Peressutti S. Klein I. Härting C. Alvarez H. y Wünsche L. (2000). Influence of Crude Oil Contamination on the Bacterial Community of Semiarid Soil of Patagonia (Argentina). *ActaBiotechnol*. 20, 129-146.

Standard Methods for the examinations of Water and Wastewater. (1992). 18th edition.

Suer P., Gitye K. y Allard B. (2003). Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation. *Environ. Sci. Technol*. 37, 177-181.

Van Hamme J. Singh A. y Ward O. (2003). Recent Advances in Petroleum Microbiology. *Microbiol. Mol. Biol. Reviews*. 67, 503-549.

Virkutyte J., Sillanpää M., Latostenmaa P. (2002). Electrokinetic soil remediation - Critical overview. *Sci Tot Environ*. 289: 97-121.

Wang Z. Fingas M. Yang C. y Christensen J. (2006). Crude Oil and Refined Product Fingerprinting, Principles. En, *Environmental Forensics*. Elsevier Science (Ed.). USA. pp. 339-357.