

DISEÑO Y APLICACIÓN DE BIOTRATAMIENTO POR BIOPILAS

Leonardo Fantín

Enrique García

Coautores:

Alfrido Wagner Manslau

Carlos Pereyra

ERM Argentina S.A.

Sinopsis

Existen distintas tecnologías para el tratamiento por biorremediación de suelo/sedimentos con hidrocarburos provenientes del petróleo. Una de estas alternativas es el biotratamiento de hidrocarburos por medio de la tecnología conocida como Biopila. Esta tecnología de remediación se desarrolla sobre la base de la degradación biológica de la materia orgánica (en este caso hidrocarburos), por medio de floras bacterianas adaptadas a los compuestos a ser tratados. El presente trabajo pretende sintetizar la experiencia en la aplicación de este tipo de tratamientos, destacando los aspectos de diseño y operación más relevantes, haciendo énfasis en aquellos relativos a la metodología de seguimiento y control del proceso.

Para este informe se tomó como base un proyecto llevado a cabo en la región norpatagónica. Su implementación, desde el armado de las Biopilas hasta alcanzar los objetivos de remediación requirió un período de tiempo de poco más de 2 años.

Un aspecto importante que se pretende resaltar en este documento, es el criterio de selección de los parámetros indicadores del avance del tratamiento. Esto ultimo se debe principalmente a la necesidad de considerar indicadores apropiados del biotratamiento que permitan distinguir la degradación biológica de la influencia de otros factores sobre los compuestos a tratar.

Introducción

Una de las ventajas fundamentales que posee la biorremediación de hidrocarburos y en particular la aplicación de la tecnología de Biopila, es el bajo costo de aplicación que en general esta posee. Esto se debe a los bajos requerimientos de instalaciones fijas e insumos necesarios para su aplicación. La alternativa de Biopila puede constituir una solución viable en aquellos casos en los que contar con tiempos relativamente cortos de tratamiento no es uno de los principales factores a la hora de seleccionar la tecnología de tratamiento mas adecuada y donde la ubicación geográfica del proyecto condicionaría la aplicación de otras tecnologías cuyos requerimientos de insumos y servicios fuesen más intensivos.

Como primer paso en la aplicación de la tecnología de Biopila, se llevaron a cabo una serie de determinaciones a modo de ensayos preliminares para estudiar la factibilidad de su aplicación. La naturaleza de la fuente de hidrocarburos y su antigüedad, la presencia de inhibidores de crecimiento y una serie de otros factores requieren ser estudiados previo a la aplicación a escala de esta tecnología.

Aprovechando las condiciones climáticas presentes en el lugar, se diseñaron Biopilas de manera de suministrar Oxígeno a un bajo costo operativo, el cual fue necesario para la degradación aeróbica por parte de los organismos presentes.

Una vez concluida la etapa de diseño e ingeniería se redactó el correspondiente plan de remediación, el cual fue presentado a las autoridades competentes para su evaluación.

En general la construcción de Biopilas se realiza de manera rápida, requiriéndose para ello materiales convencionales. Un atractivo adicional que poseen las Biopilas es que el material a ser tratado se encuentra segregado y se trata por lotes separados. Esto no solo permite mantener el material tratado segregado de otros materiales, sino que además facilita llevar a cabo muestreos sistemáticos de puntos fijos de monitoreo identificados en superficie, en cada una de las Biopilas.

Los parámetros de monitoreo permiten el seguimiento del tratamiento hacia los objetivos de remediación adoptados, ajustar la frecuencia de acondicionamiento de las Biopilas y/o detectar cualquier anomalía respecto de lo esperado. A medida que avanza el tratamiento el aumento de la biomasa producto de la estimulación de los organismos degradadores presentes puede generar interferencias positivas en los resultados analíticos de algunos parámetros comúnmente empleados para la determinación de la concentración de hidrocarburos. En este sentido, la selección de los parámetros indicadores del avance del tratamiento es un elemento importante a ser tenido en cuenta en este tipo de proyectos.

Desarrollo

La biorremediación es una tecnología de tratamiento que se desarrolla sobre la base de la degradación de la materia orgánica (en este caso particular mezclas de hidrocarburos), por medio de floras bacterianas que poseen metabolismo adaptados a estas sustancias.

Los procesos biológicos que pueden utilizarse para transformar la fracción orgánica de los materiales a tratar, pueden ser aeróbicos o anaerobios. Ciertos organismos degradadores específicos poseen la capacidad de degradar hidrocarburos provenientes del petróleo para satisfacer sus necesidades energéticas. En el caso de la degradación aeróbica de hidrocarburos, los subproductos del metabolismo degradativo son principalmente: CO_2 , H_2O y biomasa generada en el proceso.

En el caso aquí presentado se estimularon organismos indígenas, es decir aquellos que se encontraban presentes en los materiales a tratar. La estimulación se logró a través de la incorporación de nutrientes, inyección de aire, control de humedad, y otros factores que serán detallados mas adelante dentro de este documento.

Para llevar a cabo el tratamiento de biorremediación a través de la instalación de Biopilas, se requiere primero de una segregación y acopio de montículos (lotes) de suelo / sedimentos a ser tratados, para luego construir las estructuras adecuadas que permitan dar lugar al tratamiento y su seguimiento.

Previo a comenzar con la fase operativa del tratamiento de suelo/sedimentos con hidrocarburos considerados como base para este informe, fueron presentados ante las autoridades competentes los siguientes objetivos de tratamiento y valores máximos de metales pesados para la aplicación de esta tecnología:

Tabla 1: Valores guía para contenido total de los suelos

	TPH mg/kg	BTEX mg/kg	Cadmio mg/kg	Cromo mg/kg	Mercurio mg/kg	Níquel mg/kg	Plomo mg/kg
Objetivo de Remediación (1)	5000	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Ley 24051 (2)	NE	135 (3)	20	800	20	500	1000

Referencias

(1) Informado a la autoridad ambiental.

(2) Decreto 831/93 Nación. Anexo II: Niveles guía de calidad de suelos para uso industrial.

(3) Este valor es la resultante de sumar los valores individuales de los compuestos (no deben excederse los valores individuales ni la sumatoria).

NE: Valor no especificado.

En general los objetivos de remediación se especifican teniendo en cuenta los siguientes lineamientos:

- Niveles regulados por la legislación aplicable,
- Experiencias previas en tratamiento similares y legislación internacional,
- Análisis de Riesgo sobre la salud con respecto a los compuestos objeto del tratamiento,
- Valores de *background* del área donde se llevará a cabo el tratamiento.

Como parte de las tareas implementadas previo a la instalación de las Biopilas, se llevó a cabo una evaluación de las características físicas del lugar con el objeto de identificar medidas necesarias para la protección de los distintos medios: suelos circundantes, agua subterránea, agua superficial y aire.

Características de las Biopilas instaladas

Los materiales a tratar consistieron en aproximadamente 2.000 m³ de suelos y sedimentos con un rango de concentraciones de hidrocarburos totales entre 10.000 mg/kg a 20.000 mg/kg sobre base seca.

El terreno sobre el cual fueron emplazadas las Biopilas fue acondicionado con material que una vez compactado permitió conferirle al sistema un soporte adecuado en cuanto a permeabilidad y pendientes para el tratamiento propuesto.

El diseño de cada una de las Biopilas consistió fundamentalmente en el acopio de unos 400 m³ de material a tratar, los cuales fueron dispuestos en montículos en forma de camas apiladas. Las Biopilas son diseñadas de manera que su corte transversal posea un aspecto triangular cuya altura sea de unos dos metros aproximadamente.

Durante el armado de las Biopilas fueron incorporados los nutrientes en estado sólido (Nitrógeno, Fósforo y Potasio). Dichos nutrientes fueron incorporados de manera de respetar una relación aproximada relativa al carbono de 100:50:1:0.5 (C:N:P:K). Una fuente de nutrientes adecuada es aquella que permite la biodisponibilidad de los mismos en una tasa similar o ligeramente superior a la que los organismos degradadores requieren.

Aprovechando las características climáticas propias del lugar donde se aplicó el tratamiento, el suministro de la tasa de aireación requerida se implementó por medio de aireadores eólicos

ubicados en la parte superior de las Biopilas, los cuales se interconectaron al sistema de distribución de aire dentro de las Biopilas por medio de cañería de PVC ranuradas.

En la superficie de la Biopila se instaló una malla flexible, con el objeto de evitar voladuras del material a ser tratado y permitir un fácil acceso para control y monitoreo.

Si bien en la región donde fueron instaladas las Biopilas durante la mayor parte del año las precipitaciones no superan el índice de evapotranspiración, se diseñó e instaló un sistema de pendientes con un sumidero impermeabilizado de manera de contener el agua de origen meteórico que pudiera entrar en contacto con el material a ser tratado. Durante el tratamiento no se observó acumulación de líquidos en estos sumideros.

Una vez instaladas las Biopilas se procedió a la identificación de los puntos de monitoreo en su superficie, de manera de poder realizar un seguimiento sistemático de los parámetros en los mismos puntos a lo largo del tiempo.

Monitoreo del sistema

Inicialmente, durante la etapa de caracterización del material a ser tratado, se monitorearon una serie de parámetros con el objeto de, entre otros, evaluar la presencia de inhibidores del crecimiento de los organismos degradadores. Para esto se prestó particular atención a los siguientes parámetros: Conductividad, pH y metales pesados relacionados a la actividad realizada en el sitio. La temperatura, humedad y nutrientes presentes naturalmente en los materiales a tratar, fueron otros de los factores considerados con el fin de planificar los ajustes que serían requeridos durante el tratamiento.

Como parte de los ensayos preliminares, se llevó a cabo un recuento general de bacterias (Heterótrofas totales) como así también de aquellas bacterias capaces de degradar hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos polinucleares. Estos recuentos se realizaron sobre muestras de materiales con hidrocarburos a tratar sin ningún tipo de acondicionamiento previo. Los resultados de estos recuentos demostraron la escasa presencia inicial de microorganismos pero un buen desarrollo de los mismos, bajo condiciones controladas.

Una vez comenzado el tratamiento, se controlaron parámetros como Nitrógeno, Fósforo y Potasio además de Humedad sobre el material acopiado en cada una de las Biopilas. Paralelamente se llevaron a cabo tareas de acondicionamiento y mantenimiento de las Biopilas, con el fin de asegurar su adecuado funcionamiento.

Como ha sido mencionado, en la superficie de las Biopilas se identificaron los puntos que fueron empleados en los muestreos durante todo el tratamiento. Estos puntos fijos permitieron el seguimiento sistemático de los parámetros analíticos seleccionados.

En cuanto al seguimiento de la concentración de hidrocarburos en los materiales tratados en las Biopilas, el parámetro Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) fue analizado inicialmente tanto en laboratorio como en campo.

El parámetro HTP identifica todos los compuestos de hidrocarburos extractables de una muestra (previo tratamiento con silicagel). Este parámetro se determina por medio de una metodología analítica no selectiva para los distintos grupos que forman los hidrocarburos en general (aromáticos, alifáticos, etc.). Si bien constituye una manera económica de determinar hidrocarburos, esta metodología no permite alcanzar los niveles de selectividad y sensibilidad de las técnicas

cromatográficas. La determinación del parámetro HTP, ha sido ampliamente utilizada tanto nacional como internacionalmente, encontrándose actualmente en un periodo de revisión. Esta es una metodología aplicable para la caracterización de sitios impactados con hidrocarburos, especialmente para aquellas fracciones de compuestos poco volátiles (DRO: Orgánicos Rango Diesel).

El método de análisis empleado inicialmente en el laboratorio para la determinación de HTP fue el EPA 418.1 adaptado a suelos, con el método extractivo EPA SW 846 Method 3.540C. Este método emplea la técnica de espectrofotometría infrarroja en un rango de frecuencia entre 3.200 cm^{-1} y 2.700 cm^{-1} .

Tras observar en algunos resultados analíticos incrementos en los valores de HTP, se complementaron las determinaciones de hidrocarburos realizadas en laboratorio con técnicas analíticas mas específicas como la Cromatografía Gaseosa con Detección de Ionización por Llama (GC/FID) y Masas (GC/MS). La interferencia positiva debido a la generación de biomasa durante el tratamiento se hizo manifiesta comparando los resultados de las técnicas analíticas empleadas. Con las técnicas cromatográficas (especialmente con detección de masas) pudo observarse, en el análisis de las muestras de las Biopilas, que parte de los compuestos identificados como Hidrocarburos por la metodología Infrarroja, correspondían a compuestos orgánicos no relacionados directamente con la mezcla de hidrocarburos presente en el material tratado.

Las metodologías cromatográficas de investigación y seguimiento para las mezclas de hidrocarburos consideradas durante el trabajo descrito en este informe, fueron definidas sobre el análisis de los denominados Compuestos Orgánicos Semivolátiles (SVOCs) y la evaluación de los Compuestos Orgánicos no Halogenados (Rangos GRO/DRO). Específicamente, EPA SW 846 Method 8270C y EPA SW 846 Method 8015B respectivamente, utilizando como método extractivo el EPA SW 846 Method 3550B.

El análisis de los Compuestos Orgánicos no Halogenados se realiza por medio de la técnica de Cromatografía Gaseosa con detección de FID. Este método fue ampliamente utilizado en este proyecto por poseer un menor costo analítico comparado con los métodos cromatográficos con detección de Masas. Respecto de los métodos con detección Infrarroja, el método de detección por FID, constituye una alternativa que posee un grado de selectividad mucho mayor para el grupo de compuestos hidrocarbonados.

Con el término Compuestos Orgánicos Semivolátiles se definen, según la metodología empleada, grupos de compuestos orgánicos de puntos de ebullición por encima de los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) y que se encuentran dentro de las condiciones especificadas en la técnica cromatográfica empleada (Columnas, Temperaturas de horno, etc.). La ventaja principal del método cromatográfico por detección de Masas comparado con el método por detección por FID, es la de poder identificar a través de bibliotecas de fragmentogramas, un gran numero de compuestos como por ejemplo: Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs ó PAHs en inglés), Bifenilos Policlorados (BPCs ó PCBs en inglés), y otros compuestos orgánicos.

A continuación se presenta una tabla con los principales métodos analíticos referenciados en la bibliografía específica para la determinación de hidrocarburos en procesos de biorremediación. En dicha tabla se destacan las ventajas, desventajas y referencias para cada método.

Tabla 2: Comparación de metodologías para la medición de hidrocarburos

Métodos	Ventajas	Desventajas	Referencias
Técnicas para HTP	Rápida y fácil medición	Baja sensibilidad y selectividad	USEPA,1992
GC/FID	Método específico utilizado especialmente para la medición de compuestos alifáticos y algunos compuestos aromáticos	Baja selectividad para identificación de compuestos aromáticos sustituidos y biomarcadores	Douglas et al, 1994; Wang et al, 1997
GC/MS	Alta sensibilidad y selectividad para la detección de compuestos hidrocarbonados incluyendo PAHs y biomarcadores	Procedimientos de medición costosos y de alta complejidad	Douglas et al, 1994; USEPA,1992.

Referencias

- (1) GC: Cromatografía Gaseosa / FID: Detector de ionización por llama
 (2) GC: Cromatografía Gaseosa / MS: Detector de Masas

El monitoreo de tratamientos por biorremediación no es sencillo y generalmente la información analítica necesaria no se restringe a un único parámetro. Una forma de complementar los resultados analíticos de hidrocarburos totales es realizar un seguimiento de la biorremediación por medio del análisis de los que se conocen normalmente con el nombre de biomarcadores ó trazadores. En la bibliografía disponible sobre este tema, existen consideraciones importantes respecto del tipo de biomarcadores o trazadores que normalmente se emplean.

Un biomarcador ideal debería proveer información específica sobre la fuente de hidrocarburos, no ser formado durante procesos físicos ó químicos relacionados a factores climáticos o biológicos, no ser biodegradable o por lo menos no sufrir biodegradación en la ventana de tiempo durante su estudio y que pueda ser extraído para análisis con eficiencias similares a los compuestos que se desean estudiar.

En la Tabla 3 se presenta una síntesis en la que se detallan algunas de las características principales de los biomarcadores mayormente empleados.

Tabla 3: Características generales de los biomarcadores

Biomarcadores	Ventajas	Desventajas	Aplicabilidad	Referencias
Pristano /Fitano		Biodegradable	Monitoreo de etapas iniciales de biodegradación	Lee et al, 1987 y 1989
Hopanos	Resistente a la biodegradación			Prince et al,1994; Douglas et al, 1994.
Isómeros de PAHs	Modelo de degradación preferencial		Verificación de biodegradación	Venosa et al, 1997; Wang et al, 1997 y 1998.
Fenantrenos, Antraceno y Cryseno			Monitoreo de biodegradación en productos refinados del petróleo	Douglas et al, 1994.

Las relaciones Pristano/Hidrocarburo normal de 17 átomos de Carbono (Pr/nC17) y Fitano/Hidrocarburo normal de 18 átomos de Carbono (Fi/nC18), constituyen una alternativa muy

empleada para realizar el seguimiento del avance de procesos de biodegradación de hidrocarburos. Los biomarcadores Pristano y Fitano poseen mayor resistencia a los procesos de degradación, que sus compuestos análogos, hidrocarburos saturados de 17 y 18 átomos. Los organismos degradadores metabolizan con mayor eficiencia a estos últimos, luego a los aromáticos y finalmente a los ramificados isoprenoides, ó sea a los considerados biomarcadores. Relaciones crecientes de Pr/nC17 y de Fi/nC18 indican el avance del proceso degradativo del hidrocarburo en el material tratado. La bibliografía sobre este tema cita que se consideran valores umbrales de biodegradación relaciones de 0,5 y 0,3 respectivamente.

Conclusiones

- La tecnología de Biopilas permitió mediante el biotratamiento de hidrocarburos provenientes del petróleo alcanzar los niveles adoptados como objetivos del tratamiento.
- El tratamiento por Biopilas constituye una alternativa con bajos requerimientos de instalaciones, insumos y servicios en comparación con otras alternativas de tratamiento.
- Dado a sus bajos requerimientos de mantenimiento es una alternativa de tratamiento especialmente recomendable para ser aplicadas en zonas alejadas.
- Para el diseño de los sistemas de tratamiento es fundamental contar con el estudio de las variables que condicionan la eficiencia del tratamiento.
- La selección de los parámetros/metodologías analíticas condicionan la interpretación de los resultados de los monitoreos. En este sentido, el seguimiento de hidrocarburos por mas de una técnica analítica y de biomarcadores, sobre todo en los casos que se emplean técnicas analíticas poco específicas permiten diferenciar el avance del tratamiento de las interferencias positivas / negativas producidas por la generación de biomasa u otros factores externos.

Referencias Bibliográficas

Ajay Murthy, M.S., P.E. Enhanced Bioremediation of fuel Hydrocarbon – Contaminated Soils at an oil Refinery.

Albert D. Venosa, Kenneth Lee, Xueqing Zhu, Makram T. Suidan (2001) Guidelines for the Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Land Remediation and Pollution Control Division.

ASTM (1991) E943-91 Definitions of terms relating to biological effects and environmental fate. In: Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology. American Society for Testing and Materials Publication Vol. 11.04, Philadelphia.

Atlas, R.M. (1991) Microbial hydrocarbon degradation – bioremediation of oil spills. J. Chem. Tech. Biotechnol.

Calabrese y Kostecki (1993) Principles and practices for petroleum contaminated soils. Lewis publishers. U.S. COWELL, E.(1971). The ecological effects of oil pollution on littoral communities. Applied Science Publishers, Ltd. London.

Federal Remediation Technologies Roundtable; Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.

<http://www.frtr.gov>

Katherine H. Baker, Diane S. Herson (1994) Bioremediation, Mc Graw Hill.
LaGrega M.D., Buckingham Ph.L., Evans J.C. and The Environmental Resources Management Group (ERM), (1994) Hazardous Waste Management, Mc Graw Hill.

Leavitt, M.E. and Brown, K.L. (1994) Biostimulation and bioaugmentation-three case studies. In Hinchee et al. (Eds): Hydrocarbon Bioremediation, CRC Press, Boca Raton.

McMillen, S.J., Requejo, A.G., Young, G.N., Davis, P.S., Cook, P.D., Kerr, J.M., and Gray, N.R. (1995) Bioremediation potential of crude oil spilled on soil. In Hinchee et al. (Eds): Microbial Processes for Bioremediation, Battelle Press, Columbus, OH.

Nakamatsu V., Luque J., Ciano N., Amari M., Utrilla V., Lisoni C. IAPG, 3^{ras} Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas.

Norris, et al., 1994. Handbook of Bioremediation, EPA-RSKERL, Lewis Publishers, CRC Press, 2000 Corporate Boulevard, Boca Raton, FL 33431.

Riser-Roberts, E (1998) Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical and Chemical Processes, Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL.

U.S. EPA, Test Methods for Evaluation Solid Wastes, SW-846, 3rd ed., Washington, DC.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>

U.S. EPA, 542-R-01-004, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (ASR), Tenth Edition.

Registro fotográfico



Foto de Biopila instalada