

COMPOSTAJE: UN NUEVO ENFOQUE A LA BIORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS

Medaura, M.C. ; Barbeito, M.E.; Clausen, R. ; Videla, S. y Ercoli, E.

Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Cuyo

Mendoza – Argentina

Sinopsis

El compostaje de suelos se basa en la mezcla de materiales orgánicos de origen vegetal en proporciones controladas con suelo contaminado. La materia orgánica potencia la actividad catabólica de los microorganismos sobre los contaminantes convirtiéndolos en compuestos inocuos como dióxido de carbono y agua, transformándolos en otros menos tóxicos y/o atrapándolos dentro de la matriz orgánica, reduciendo así su biodisponibilidad. Esta técnica permite utilizar residuos orgánicos de la zona en que se trabaje para reducir sus riesgos y además obtener un producto que puede ser utilizado para disminuir la desertificación de áreas cercanas. Se realizaron estudios a escala banco utilizando orujo de manzana y suelo contaminado con 2.95 % de hidrocarburos totales de petróleo (HTP). La selección del residuo (orujo de manzana) se hizo en base a la disponibilidad de este material en la zona de aplicación de la técnica. El experimento se desarrolló en un reactor de 100 Kg. de capacidad, utilizando una relación 95:5 (en peso seco) de suelo contaminado a orujo de manzana. La concentración de hidrocarburos totales de petróleo fue de 2.95% al inicio del proceso llegando a 1.39% en 90 días de tratamiento. El resultado final es una mezcla de suelo/compost con características físicas mejoradas y considerable disminución de los hidrocarburos. Estos resultados alientan a estudiar la técnica en mayor escala para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos que resultan de difícil degradación por otras técnicas biológicas.

1. Introducción

Actualmente, el uso de las capacidades bioquímicas de los microorganismos es una de las estrategias de limpieza ambientalmente más aceptable para el tratamiento de suelos contaminados. Los microorganismos tienen una habilidad única de interactuar tanto física como químicamente sobre un amplio número de compuestos cambiándoles su estructura o llevándolos a la degradación total. El compostaje es un proceso microbiano aeróbico de degradación de compuestos orgánicos que se caracteriza por un aumento en la temperatura del sistema. El producto final de este proceso se denomina usualmente compost. La técnica de compostaje de suelos contaminados se basa en la mezcla de los componentes primarios de un compostaje con suelo afectado para potenciar el proceso degradativo. Mientras el compost madura en presencia del suelo, la comunidad microbiana experimenta cambios en su estructura que se traducen en variaciones de la temperatura de la mezcla. Las temperaturas elevadas estimulan la biodegradación de hidrocarburos y aumentan la biodisponibilidad de contaminantes. Una ventaja particular del agregado de material vegetal es que normalmente es colonizada por ciertos protozoos y hongos, degradadores primarios de estructuras más complejas, favoreciendo el accionar posterior de bacterias sobre fragmentos menores. Los residuos vegetales utilizados en el compostaje aportan los nutrientes iniciales: nitrógeno, carbono y fósforo necesarios para una buena biodegradación de hidrocarburos ya que los suelos contaminados frecuentemente tienen escaso material orgánico y pobre actividad microbiana. Por la misma razón, se requiere menor aporte de nutrientes por fuentes externas, disminuyendo el costo del proceso. Otra ventaja del uso de esta técnica se debe a que la razón o tasa de degradación en función del tiempo es alta, alcanzándose niveles óptimos de degradación en los primeros 3 a 4 meses superiores al 70% (Jørgensen, 2000) o al 74% en 102 días (Ercoli, 2003 no publicado).

El Compostaje es una alternativa de biorremediación relativamente nueva. Los trabajos hasta ahora realizados se han hecho sobre un grupo particular de contaminantes y muy pocos sobre suelos afectados por petróleo crudo. En muchos casos se ha seguido desde uno hasta tres compuestos y la mayoría de ellos se han realizado a escala laboratorio (Antizar-Ladislao, B y Lopez-Real, J., 2005; Molina-Barahona L. et al, 2004; Van Gestel, K., 2003).

Kästner et al. (1999) sostienen la hipótesis de que la actividad de la microbiota, potenciada por el agregado de materia orgánica, produce uniones covalentes entre los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) y sus metabolitos con el material húmico, convirtiéndolos en parte integral del mismo de modo tal que no pueden ser posteriormente identificados. Este fenómeno es de fundamental importancia por cuanto reduce el riesgo que los hidrocarburos del petróleo en un suelo representan para el ambiente.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la factibilidad de la aplicación de la técnica de compostaje utilizando orujo de manzana, un residuo industrial, para tratar un suelo empetrolado.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales de partida

Suelo: El suelo utilizado es de textura arenosa proveniente de un tratamiento degradativo aeróbico previo por biopilas con una concentración residual alta del 2.95% en HTP. Previo a su utilización, fue secado al aire y pasado por un tamiz de 2-mm.

Orujo de Manzana: El orujo de manzana provino de una sidrera de la zona de Tunuyán, Provincia de Mendoza. El contenido de humedad inicial fue de 85.8% y pH 4. Este pH fue modificado mediante el agregado de Ca(OH) al 3.33% (p/p) hasta pH 7.

2.2 Procedimiento experimental

Se construyó un reactor rotatorio horizontal de 200 litros de capacidad con carga superior. Se cargó disponiendo 70kg de suelo con 30kg del orujo que previamente se dejó compostar durante 72 horas hasta registrar un aumento de temperatura de 45°C. La relación de la mezcla obtenida fue 95:5 en peso seco. Para mantener una relación C:N:P de 100:5:1, se agregó 12 g de urea en tres fracciones de 4 g disuelta en agua cada 10 días en los 30 primeros de tratamiento. El reactor fue removido diariamente durante los primeros 45 días de tratamiento, luego a los 75, 90 y 210 días de control del proceso. Durante los 45 primeros días de tratamiento, se controlaron la temperatura del sistema y la temperatura ambiente diariamente, el contenido de humedad de la masa reactante semanalmente, el pH dos veces por semana durante las tres primeras semanas y luego una vez por semana. Los microorganismos aerobios degradadores de hidrocarburos se controlaron cada tres días durante las tres primeras semanas y luego semanalmente. Los análisis de los hidrocarburos se efectuaron sobre los componentes iniciales, la mezcla inicial y sobre muestras tomadas a los 45, 75, 90 y 210 días de proceso.

2.3 Análisis Físico-químicos

Textura, según norma IRAM 10509:1982

Nitrógeno Edáfico, según Método modificado para suelos basado en Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales 4500-Norg B Método Macro-kjeldahl.

Fósforo Asimilable, según Método modificado para suelos basado en Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales 4500-P-E. Método del Ácido ascórbico.

pH, según normas EPA SW9045C o ISO 10390.

Humedad, según norma ASTM 2216-71

Recuento de microorganismos aerobios degradadores de hidrocarburos, según Método modificado para suelos contaminados con Hidrocarburos. Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties. Second Edition. American Society of Agronomy, Inc.1982.

TPH, Hidrocarburos Totales del Petróleo según norma EPA Método N° 8015.
 Determinación de Compuestos Orgánicos totales por calcinación a 500°C
 Extracción Soxhlet: Método 3540-C
 Destilación simulada
 Clean-up partición ácido-base. Method 3650-B.
 Separación de los derivados del petróleo en columna de alúmina: Método 3611-B

3. Resultados y Discusión

3.1 Evolución de la concentración numérica de microorganismos, temperatura, pH y humedad a lo largo del proceso

En la Tabla 1 se presenta la variación de la temperatura en la mezcla suelo-orujo del reactor y la temperatura ambiente. Puede apreciarse una diferencia importante durante los primeros treinta días, lo cual coincide con un cambio en la estructura física de la mezcla, debido a la rápida degradación del orujo de manzana, que pasa a constituir una mezcla homogénea con el suelo. A pesar de los cambios de temperatura, la población microbiana degradadora de hidrocarburos se mantiene aproximadamente constante en el orden de 10^8 [ufc/g suelo] durante la fase mas activa del proceso y luego desciende al orden de 10^6 , coincidente con un descenso de temperatura que se equipara a la ambiente. La humedad se mantuvo entre 13,5% y 17,1%[p/p] así como el pH entre 7,2 y 7,6.

Tabla 1. Evolución de los microorganismos aerobios degradadores de hidrocarburos, temperatura, pH y humedad a lo largo del proceso de Compostaje.

Día	Microorganismos degradadores de hidrocarburos [ufc/g suelo]	Temperatura (Reactor/Ambiente)	pH	Humedad [%]
1	3×10^7	32 / 22	7.3	
2	5×10^7	34 / 22	7.1	
4	2×10^8	35 / 22	7	
7	4×10^8	35 / 22	7.3	13,52
9	3×10^8	33 / 22	7.5	16,58
11	6×10^8	36 / 32	7.3	13,67
14	5×10^8	29 / 17	7.4	16,7
23	6×10^8	10,3 / 8,7	7.1	13,65
32	8×10^8	9,5 / 8,5	7.5	15,49
39	5×10^8	9,8 / 7,8	7.5	17,12
45	4×10^8	11,3 / 11,4	7.4	12,02
135	1×10^6	11,2 / 11,4	7.5	11,25
210	1×10^6	22 / 28	7.6	10,05

3.2 Análisis de hidrocarburos

Los compuestos derivados del petróleo se extrajeron por Soxhlet con diclorometano y sobre ellos se efectuó una “destilación simulada” para determinar el residuo no cromatografiable a 320°C y una cromatografía para clasificar los compuestos de acuerdo a su largo de cadena en: GRO (C1 a C12), DRO (C12 a C25) y RRO (C25 a C35), mas el residuo superior a 320°C.

Tabla 2. Composición porcentual de los rangos de hidrocarburos extraíbles con diclorometano expresados sobre el suelo seco.

Componentes (expresados sobre materia seca)	Suelo %	Mezcla tiempo 0 %	Mezcla 45 días %	Mezcla 90 días %
GRO	0,13	0,04	0,02	0,01
DRO	2,59	1,97	0,96	0,63
RRO hasta C35	0,23	0,32	1,16	0,75
RRO sup a C35 y otros	1,15	1,67	1,86	2,51

Si bien el contenido total de hidrocarburos fue de 4.1% para el suelo previo al tratamiento y 3.9% para la mezcla al final del proceso, lo interesante es el análisis de la transformación de las distintas fracciones de hidrocarburos. Si se consideran sólo las fracciones que representan riesgo al ambiente, es decir, GRO, DRO y RRO hasta C35, se puede apreciar una disminución del contenido de estos hidrocarburos desde 2.95% hasta un 1.39% a los 90 días de tratamiento.

Se evidencia una transformación de moléculas de bajo peso molecular (GRO y DRO) en moléculas parafínicas mayores. El orujo de manzana tiene bajo contenido de parafinas de bajo peso molecular y un contenido importante de parafinas de alto peso molecular (mayor a C28). Estas parafinas aportadas por el orujo son de origen vegetal y al avanzar el proceso, su concentración aumenta a expensas de las fracciones GRO y DRO, que prácticamente desaparecen. Podría interpretarse que este fenómeno de formación de residuos se debe a la actividad microbiana, reforzando lo descrito por Kästner et. al. 1999 quien trabajando con (¹⁴C)Antraceno demostró que la actividad microbiana produce uniones covalentes de los metabolitos con el material húmico, pasando a formar parte integral de éste, de manera que no pueden ser posteriormente identificados. Estos compuestos son de muy alto peso molecular y formarían parte de la fracción RRO superiores a C35.

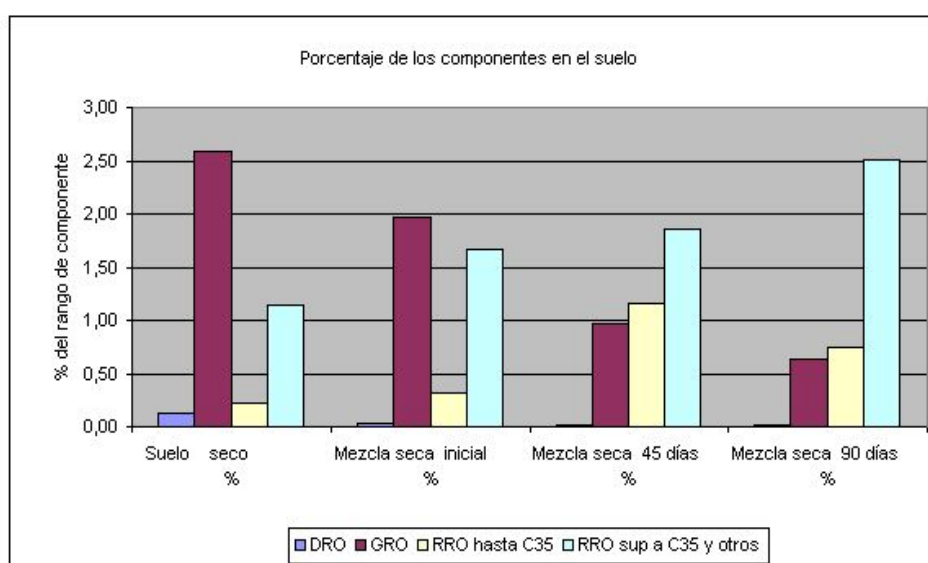


Grafico 1 - Composición porcentual de los rangos de hidrocarburos extraíbles con diclorometano expresados sobre el suelo seco

También se observó un aumento de la materia orgánica total que se incremento de 11% en la mezcla inicial de suelo / orujo a un 15% a los 90 día de proceso. El aporte de materia orgánica a los suelos es generalmente aceptado como un factor fundamental para la fertilidad del mismo por aportar los nutrientes esenciales, mejorar las condiciones físicas del suelo y ser la fuente de energía y nutrientes de los microorganismos.

4. Conclusiones

La alternativa biológica de compostaje para la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo aplicada en este estudio es relativamente sencilla, económica y ambientalmente viable porque utiliza material residual de industrias para incrementar la remoción del contaminante. La eficiencia del sistema depende principalmente de las proporciones de los componentes y del control de las variables del sistema a lo largo del proceso. En este estudio a escala banco, si bien al final del tratamiento el contenido de hidrocarburos totales sólo bajo 0,2% (de 4,1 a 3,9%), se evidenció un gran cambio en la distribución de las fracciones. Se observó una desaparición de los hidrocarburos de rango GRO, una disminución de cerca del 50% de los hidrocarburos de rango DRO y un aumento de hidrocarburos de rango RRO, fundamentalmente los correspondientes a hidrocarburos con cadena mayor C30 y otros compuestos orgánicos no cromatografiables provenientes de la actividad microbiana. Algunos autores han propuesto que la formación de estos compuestos no-extractables a partir de compuestos xenobióticos debería utilizarse como técnica para disminuir su potencial tóxico y biodisponibilidad en sitios contaminados. Es necesario realizar pruebas de ecotoxicidad y de remobilización y estabilidad de los compuestos en condiciones ambientales adversas.

La utilización de orujo de manzana resultó ser ventajosa en muchos aspectos. En principio, representa una matriz de nutrientes rica en azúcares de fácil asimilación, lo que significa una fuente de energía para la biomasa. A su vez aporta vitaminas, oligoelementos, lignina y celulosa, haciendo de ella una fuente primaria de los elementos esenciales. Presenta en su estado fresco una humedad de alrededor del 86% y al mezclarlo con el suelo se hace innecesario el agregado de agua al sistema. A su vez, a medida que pasa el tiempo, su estado físico pasa de ser una pasta a un elemento abultante, lo que favorece la aireación del sistema. Por último, al ser un residuo industrial, es de muy bajo costo y fácil disponibilidad.

El resultado final es un suelo con características físicas mejoradas, que lo transforman en un producto de valor agregado. Estos resultados indican que el compostaje es factible como técnica de biorremediación para suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo debido a su bajo costo y bajo riesgo ambiental, alentándonos a repetir la experiencia a escala industrial.

Referencias

- Antizar-Ladislao B., Lopez-Real, J. and Beck, A. 2005. Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting. Waste management. Article in press. Available online at www.elsevier.com/locate/wasman
- Antizar-Ladislao B., Lopez-Real, J. and Beck, A. 2004. Bioremediation of Polycyclic aromatic Hydrocarbon (PAH)-Contaminated waste Using Composting Aproaches. Critical reviews in Environmental Science and Technology, 34:249-289. ISSN: 1064-3389.

- Bohn, H.L., McNeal, B.L. and O'Connor, G.A. 1993. Química del suelo. Cap.5. Materia Orgánica. p.155-173. Ed. Limusa México D.F. Primera Edición. ISBN:968-18-4431-9.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L. and O'Connor, G.A. 1993. Química del suelo. Cap.7. p.221-224. Ed. Limusa México D.F. Primera Edición. ISBN:968-18-4431-9.
- Chefetz, B., Hatcher, P.G., Hadar, Y. and Chen Y. 1998. Characterization of Dissolved Organic Matter Extracted from Composted Municipal Solid Waste. *Soil Sci. Am. J.* 62:326-332.
- Conte, P., Zena, A., Pilidis, G. and Piccolo, A. 200. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil induced by soil treatment with humic substances. Article available at www.sciencedirect.com
- Guerin, T. 2000. Long term performance of a land treatment facility for the bioremediation of non – volatile oily wastes. *Resources, Conservation and Recycling*. 28: 105-120.
- Hoffmann R. and Chaw, D. 1999. Composting Crude-Oil Impacted Soil: Performance Comparison with Land Treatment and Soil Productivity Implications. The Fifth International In situ and On Site Bioremediation Symposium. *Bioreactor and Ex-Situ Biological Treatment Technologies* 5(5) ISBN 1-57477-078-0. p.189-196. Battelle Press.
- Jørgensen, K.S., Puustinen, J., Suortti, A-M. 2000. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. *ELSEVIER, Environmental Pollution* 107, 245-254.
- Kästner. M., Streibich, S., Beyrer, M., Richnow, H.H., and Fritsche W. 1999. Formation of Bound residues during microbial degradation of [¹⁴C]Anthracene in Soil. *Applied and Environm. Microbiology*, p.1834-1842, Vol.65, N°5.
- Koopp-Holtwiesche, B., Weiss, A. And Boehme, A. Nutrient mixtures for the bioremediation of polluted soils and waters. USA Patent 5,635,392 (1997).
- LSU AG Center Research & Extension. Basic principles of composting. [En línea]. USA. <http://www.lsuagcenter.com/communications/pdf_bak/compost [Consulta abril 2004].
- Molina-Barahona, L., Rodríguez-Vázquez R., Hernández-Velasco M., Vega-Jarquín C., Zapata-Pérez O., Mendoza-Cantú A., Albores, A. 2004. Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues *Applied Soil Ecology* 27 165–175
- Parenteau, S and Lincz, R. 2001. Composting of Hydrocarbon Contaminated Drilling Wastes. Canadian International Petroleum Conference. Paper 2001-068.
- Pullicino, D.S. 2002. Chemical and spectroscopical analysis of organic matter transformations during composting of municipal solid waste: a review. Article available at www.sciencedirect.com
- Semple, K.T., Reid, B.J. and Fermor, T.R. 2001. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution* 112, p.269-283.
- U.S.EPA, Solid Waste and Emergency Response, EPA 530-R-98-008, April 1998
- USEPA; EPA530-F-97-042, October 1997; Innovative Uses of Compost, Bioremediation and Pollution Prevention.
- Van Gestel K., Mergaert J., Swings J., Coosemans J., Ryckboer J. 2003. Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste. *ELSEVIER, Environmental Pollution* 125, 361-368.