

TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE RESIDUOS DE SENTINA

M.L. Nieves¹, M.G. Commendatore¹, V. Bucalá², J.L. Esteves¹

1- Centro Nacional Patagónico- CONICET – Puerto Madryn

2- Planta Piloto de Ingeniería Química- UNS-CONICET – Bahía Blanca

Resumen

Las aguas de sentina son residuos oleosos producidos en las operaciones normales en buques. La gestión adecuada de los mismos comprende la descarga en puertos y su posterior tratamiento en instalaciones en tierra. La fase acuosa, agua de mar conteniendo de 100 a 1000 ppm de hidrocarburos totales, puede ser tratada biológicamente.

Utilizando dos comunidades autóctonas de residuos de sentina se obtuvieron eficiencias de degradación de 67 a 92% de hidrocarburos totales, en ensayos de 10 a 14 días, respectivamente.

La respuesta a la degradación dependió de cada comunidad mostrando la comunidad I mayor potencial de biodegradación de compuestos más recalcitrantes, pertenecientes a la mezcla compleja no resuelta, y la comunidad II mayor biodegradación de compuestos lineales permaneciendo un 25-30% de hidrocarburos recalcitrantes. Sin embargo, la comunidad II, mostró capacidad de producción de sustancias surfactantes y mayor velocidad de degradación.

Los resultados obtenidos permiten plantear una estrategia de degradación biológica de hidrocarburos combinando las características de ambas comunidades utilizadas, realizando reacciones secuenciales con la comunidad II seguida de la I para disminuir los tiempos de tratamiento. Esta puede llevarse a cabo en reactores batch, reactores de biofilm o reactores de lecho fluidizado.

Las técnicas y esquemas de procesos biológicos presentados podrían extenderse a tratamientos de efluentes acuosos con hidrocarburos producidos en la industria petrolera.

Introducción

El uso masivo del petróleo y sus derivados como principal fuente de energía a nivel mundial ha causado contaminación por hidrocarburos, ya sea de manera accidental o por derrames intencionales, ampliamente documentada.

Especialmente el ambiente marino está expuesto a estos contaminantes. La proyección de consumo durante los próximos 20 años de productos de petróleo se incrementa a valores estimados del 160% del consumo actual, y es de esperarse que el transporte marítimo de petróleo y sus derivados también aumenten. Estimaciones mundiales de ingreso de hidrocarburos al mar indican que 1.400.000 m³ ingresan anualmente en promedio, de los cuales 740.000 m³ corresponden a actividades antrópicas. El 70 % del petróleo que ingresa al mar por estas actividades está relacionado con el consumo de éste o sus derivados. Entre las principales se encuentran operaciones con tanqueros, derrames de mayor o menor magnitud por accidentes, descarga de sentinas y combustibles, desechos en puerto seco, operaciones de terminales marinas, accidentes de buques no tanqueros, etc. (1).

La Organización Marítima Internacional (OMI) ha generado acuerdos internacionales para evitar la contaminación de los mares, en especial por hidrocarburos. Dentro de las medidas adoptadas la prohibición a los buques de descargar hidrocarburos o sus residuos, la disponibilidad de instalaciones

de recepción de residuos de buques por parte de los puertos y la disposición adecuada de los mismos son algunas de las más importantes.

Los residuos de sentina constituyen una de las fuentes de hidrocarburos que debe evitar derramarse en el mar. Las características de estos residuos, en particular su contenido de hidrocarburos, los asemeja a residuos de la industria del petróleo, por lo cual los métodos de tratamientos a utilizar pueden ser comunes a ambos residuos.

La utilización de microorganismos para acelerar procesos naturales de degradación, biorremediación, ha crecido en importancia en los últimos años, constituyendo una de las tecnologías más convenientes para el tratamiento de efluentes, debido a su bajo costo y alto grado de eficiencia. (2, 3). La fase acuosa de los residuos de sentina, normalmente agua de mar conteniendo de 100 a 1000 ppm de hidrocarburos totales que se encuentran disueltos y dispersos, puede ser tratada biológicamente.

En este trabajo se presenta una descripción de las características de los residuos de sentina, su generación, las tecnologías aplicables a su tratamiento y resultados experimentales de ensayos de biodegradación con comunidades microbianas autóctonas de los mismos.

Desarrollo

1. Los residuos de sentina

La sentina de un buque es la cavidad inferior que está sobre la quilla, donde se acumulan las aguas de diferentes procedencias que filtran por los costados, cubierta y túnel de la hélice del buque y donde también confluyen las filtraciones y residuos de lubricantes, combustibles y aguas de lavado de sala de máquinas (4). Esta mezcla líquida constituye los residuos de sentina del buque, cuya composición depende del tipo, tamaño y edad del buque y de características como el diseño, la operación de dispositivos de separación de sentina abordo, el tipo del combustible que utiliza, los aditivos que se usan en el cuarto de máquinas para limpieza como desengrasantes, emulsificantes, etc. Dependiendo de estas características los residuos de sentina tienen una composición muy variable. Como valores estimativos los contenidos de agua-hidrocarburos varían desde mezclas de 70-30% hasta 100 % de fase oleosa para los buques con separadores abordo. También el grado de emulsificación de los mismos es variable y depende de la operación del buque.

La legislación internacional, el convenio MARPOL 73/78 el cual Argentina ratificó en 1992 por medio de la Ley 24.098, exige a los buques reducir su descarga al mar de hidrocarburos, sustancias químicas líquidas, aguas sucias y basuras, hasta límites en que no produzca daños al medio marino, sus recursos y sus costas. Para ello exige a los buques más nuevos y de mayor envergadura contar con infraestructura para tratar los residuos y permite descargar las aguas de sentina separadas con un contenido menor a 15 ppm de hidrocarburos cuando el buque navega en condiciones determinadas. Sin embargo, en ciertas áreas de protección especial la descarga está totalmente prohibida y la totalidad de los residuos deben ser retenidos abordo y descargados en instalaciones de recepción en puertos. Esto es especialmente válido para los buques más antiguos y de menor tamaño que no poseen infraestructura para el tratamiento abordo. En algunos países la descarga de hidrocarburos en zonas normales (no-especiales) está más restringida, por ejemplo, a valores de 12 ppm en USA y 5 ppm de hidrocarburos en Alemania. El convenio internacional también exige a los Estados Miembros que lo ratifican el cumplimiento de la existencia de instalaciones de recepción de residuos en todos sus puertos y el adecuado tratamiento de los residuos descendidos, según la legislación ambiental de cada país. En Argentina, los residuos de sentina se clasifican como corriente Y8 e Y9 de la Ley de Nacional Residuos

Peligrosos N° 24.051 y dependiendo del contenido de metales puede integrar además otras categorías de la misma.

2. Tecnologías para el tratamiento

A continuación se describen algunas de las técnicas comúnmente empleadas para el tratamiento de residuos de sentina.

Separadores petróleo-agua (SP-A)

Debido a la naturaleza bifásica de los residuos de sentina es altamente recomendable la separación primaria de las fases con separadores tipo API. Estos separadores remueven la mayor parte del contenido de hidrocarburos. Los separadores petróleo-agua (SP-A) utilizan la separación gravitatoria y la coalescencia para separar la fase oleosa del agua. Las bombas de transferencia pueden emulsificar la fase oleosa en forma química y mecánica, dificultando la operación de los separadores. Generalmente, los equipos convencionales no pueden separar gotas de fase oleosa emulsificadas menores a 20 μm . Los SP-A también pierden eficiencia cuando se encuentran presentes detergentes y surfactantes en los residuos de sentina, ya que estos compuestos pueden dispersar los hidrocarburos en gotas muy finas y también cuando la fase oleosa tiene propiedades similares a las del petróleo pesado con densidades relativas cercanas a 1.0 (5). A pesar de las dificultades enunciadas, los SP-A son ampliamente utilizados y usualmente se combinan con una segunda etapa de purificación de la fase acuosa para lograr estándares de descargas establecidos por la legislación (4).

Separadores centrífugos

Se utilizan como etapa de purificación secundaria luego del separador por gravedad. Resuelve los problemas de los SP-A, presentando una buena eficiencia de remoción de hidrocarburos, inclusive con buena separación de sólidos y lodos. Unas de sus ventajas es que ocupa poco espacio y existen módulos desarrollados para tratamiento abordo. Los costos de operación y capital son mayores que para otros tratamientos.

Separadores DAF (Dissolved Air Flotation)

Este tipo de separación consiste en forzar la separación de las gotas emulsificadas por medio del arrastre de las mismas con pequeñas burbujas de aire. Para ello se agregan a los residuos de sentina algunos aditivos, como por ejemplo, hierro, cal, peróxido de hidrógeno y polímeros, para facilitar la separación. Luego se adiciona aire a alta presión de manera de aumentar el contenido de aire disuelto. Cuando el residuo líquido entra a la unidad DAF, se libera la presión y el aire disuelto se separa de la solución, formando burbujas (30-100 μm) en cualquier sólido que se encuentra en la solución o en las interfases de las gotas de hidrocarburos dispersas. De esta manera las gotas de hidrocarburo dispersas unidas a las burbujas de aire son arrastradas hacia arriba y flotan, posteriormente son removidas de la superficie por un skimmer (6).

Separadores físicos: filtros hidrofóbicos

Algunos sustratos granulares y absorbentes o filtros de cartuchos son modificados para conferirle propiedades superficiales hidrofóbicas. Estos dispositivos son utilizados generalmente luego de SP-A para remover materiales altamente emulsificados y son capaces de producir efluentes con

concentraciones de hidrocarburos menores a 1 ppm. Estas unidades tienen afinidad por compuestos orgánicos y pueden ser utilizada con concentraciones de influentes menores a 2000 ppm de hidrocarburos y velocidades de flujo desde 1 a 10 m³/h con eficiencias en la concentración de salida inferior a 5 ppm. Estos sistemas son adaptables a pequeños espacios, lo cual los convierte en atractivos para el tratamiento de residuos abordo. Las desventajas de este tipo de tratamiento son: la necesidad de disponer los filtros agotados como residuos sólidos peligrosos y los relativos altos costos de operación debido a la reposición de filtros agotados. (7).

Filtración por Membrana (ultrafiltración)

La ultrafiltración es un proceso viable de separación para el tratamiento de residuos de sentina debido a las concentraciones de descarga obtenidas en cumplimiento con la legislación. Existen tratamientos comerciales de residuos de sentina utilizando membranas con substratos no-celulósicos y cerámicos. Las membranas no-celulósicas son capaces de capturar la mayoría de los compuestos orgánicos mayores que 1000 Daltons de peso molecular, y son en consecuencia susceptibles de ensuciamiento irreversible de las membranas. Las membranas cerámicas han sido testeadas y utilizadas en barcos navales para el tratamiento de aguas de sentina con buen resultado en general (8). Requieren limpiezas periódicas y mantenimiento y son sobresaturadas con influentes con alto contenido de lodos. Sistemas combinados de separador centrífugo/ultrafiltración por membrana y ultrafiltración/destilación de membranas han sido también investigados para el tratamiento de grandes volúmenes de residuos de sentina que contienen alta concentración de fase oleosa libre y emulsificada así como también sólidos suspendidos (7, 8).

Oxidaciones químicas

Esta tecnología involucra el uso de oxidantes químicos como peróxidos en presencia de luz ultravioleta, y es muy utilizada en el tratamiento de efluentes industriales ya que permite la mineralización de los contaminantes. A pesar de que estos sistemas pueden ser muy efectivos, especialmente para bajas concentraciones de influente, el ensuciamiento y el mantenimiento pueden provocar costos más altos que los esperados (7).

Tratamientos Biológicos

Se basan en la capacidad de los microorganismos de utilizar como fuente de carbono y energía hidrocarburos y compuestos orgánicos presentes en los efluentes y convertirlos en sustancias inorgánicas (mineralización) o en otras sustancias de menor toxicidad. La degradación aeróbica microbiana de los hidrocarburos es una reacción multifásica en la que se requiere que entren en contacto los microorganismos con oxígeno disuelto, hidrocarburos y nutrientes (9). La biodisponibilidad de los hidrocarburos es de fundamental importancia ya que determina la cinética de degradación y por ende el tiempo de residencia necesario para el tratamiento. La biodisponibilidad de los hidrocarburos está relacionada con el grado de emulsificación del efluente a tratar y con la capacidad de los microorganismos utilizados de producir sustancias tensioactivas que emulsifiquen los hidrocarburos.

Los microorganismos degradadores de hidrocarburos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden utilizarse en los tratamientos de efluentes microorganismos autóctonos que se desarrollan en la misma corriente del efluente; o exógenos, aislados de otros ambientes e incluso modificados genéticamente para que adquieran una capacidad fenotípica en particular. En general, los resultados obtenidos con microorganismos exógenos no muestran una mejoría respecto a los obtenidos

con los autóctonos. Las eficiencias de degradación dependen de la clase de hidrocarburo, las condiciones ambientales de la degradación y la comunidad de microorganismos presentes (10).

Una de las características de los tratamientos biológicos es su bajo costo respecto a otros tipos de tratamientos y en condiciones adecuadas su eficiencia en la remoción (2, 3).

Se utilizan en residuos de sentinas previamente tratados en un SP-A.

La biodegradación de hidrocarburos *ex situ* se lleva a cabo en biorreactores. Algunos de los tipos de reactores que se utilizan en biodegradación de hidrocarburos son los siguientes:

Reactores batch: En este caso se utilizan microorganismos en estado suspendidos. La operación de estos reactores es sencilla, y el punto final del tratamiento se determina monitoreando la concentración de hidrocarburos a lo largo del tiempo, permitiendo mayor flexibilidad en el caso de corrientes con influentes variables en concentración o tipo de hidrocarburos a tratar. También posibilita la operación en forma secuencial, donde se utilizan diferentes comunidades adaptadas a compuestos más recalcitrantes a medida que avanza el proceso de biodegradación. La operación de este tipo de reactores, posee la desventaja de los tiempos muertos de los procesos batch, asociados a la carga e inoculación del reactor, separación de la biomasa y la descarga de los efluentes tratados. Además, se requieren tanques pulmón para el caso en que los efluentes a tratar se produzcan en forma continua.

Reactores de biofilm: Ciertos microorganismos poseen la capacidad de adherirse a superficies sólidas por medio de una matriz orgánica segregada por ellos. Esta matriz es utilizada también por otros microorganismos que se encuentran suspendidos y que forman un biofilm sobre estas superficies. Esta capacidad permite desarrollar reactores de lecho fijo, rellenos con un soporte sobre el cual se desarrolla un biofilm de microorganismos degradadores de hidrocarburos. Estos reactores se operan como filtros de percolado, permitiendo el tratamiento continuo de residuos. Una operación exitosa depende de la disponibilidad de oxígeno en el biofilm. Los aspectos de transferencia de masa hacia el biofilm son más importantes que en los reactores batch de mezcla completa. Los microorganismos aeróbicos degradadores de hidrocarburos, en general Gram negativos, poseen alta producción de biomasa. Este factor debe controlarse ya que puede producir altas caídas de presión en el reactor. Asimismo la concentración de compuestos tóxicos a la entrada del tratamiento como ciertos metales debe monitorearse y controlarse para mantener una comunidad activa en el biofilm.

Reactores de lechos fluidizados: Estos tipos de reactores poseen las ventajas de los reactores de biofilm, con mejoramiento de las condiciones de transferencia de masa tanto de hidrocarburos como de oxígeno hacia el biofilm. Se utilizan células inmovilizadas sobre soportes sólidos (carbón activado) u ocluidas en gránulos de gel poroso. Estos sólidos se utilizan como el relleno de un reactor de lecho fluidizado con ingreso de la corriente a tratar y de aire en co-corriente en forma ascendente.

3. Ensayos de biodegradación de residuos de sentina.

Con el objetivo de analizar la capacidad degradadora de los microorganismos autóctonos de los residuos de sentina de Puerto Madryn, se realizaron diferentes ensayos de biodegradación. Las reacciones se llevaron a cabo en reactores biológicos discontinuos, configuración adecuada para el estudio del comportamiento de las comunidades microbianas a escala laboratorio. Los datos obtenidos en este tipo de unidad, además de permitir el estudio de la performance del tratamiento biológico de los residuos de sentina, permite obtener información cinética valiosa para el escalado del proceso a distintos tipos de reactores discontinuos/continuos.

3.1 Materiales y Métodos

Caracterización del residuo

La fase oleosa de los residuos de sentina, muestreados en Puerto Madryn, fue analizada mediante cromatografía gaseosa de alta resolución (CGHR). El residuo fue disuelto en n-hexano, secado con sulfato de sodio anhidro y limpiado con sílica gel totalmente activada. Los hidrocarburos totales (HT) se cuantificaron por CGHR utilizando la serie homóloga de n-alcanos desde C9 hasta C30 como estándares externos. Los compuestos aromáticos del residuo se analizaron por fraccionamiento de la muestra en columna de alúmina totalmente activada, utilizando n-hexano, para eluir la fracción de alifáticos y n-hexano/cloruro de metileno (7:3 v/v) para eluir la fracción de aromáticos (5). Los perfiles cromatográficos de hidrocarburos totales e hidrocarburos aromáticos se muestran en la figura 1. La fracción de aromáticos fue analizada por espectrometría de masas para identificar los componentes presentes en la misma (Tabla 1).

Microorganismos y medio de cultivo

Los microorganismos utilizados en los ensayos fueron obtenidos en piletas de residuos de sentina, muestreados en dos oportunidades diferentes. Estos microorganismos fueron enriquecidos en cultivos batch utilizando un medio mineral (MM) y fase oleosa de residuos de sentina (FORS) estéril como única fuente de carbono (5). Las comunidades obtenidas denominadas I y II en el presente trabajo fueron utilizadas como inóculo para los ensayos de biodegradación. El MM fue preparado con agua de mar natural filtrada (0.45 μ m) suplementada con 1 g/L de NH_4NO_3 y 4 ml/L de una solución de fosfatos ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 g/L).

Ensayos de biodegradación

Se realizaron tres ensayos de biodegradación de residuos de sentina (experiencias 1, 2 y 3) con el objeto de evaluar el potencial degradador de las diferentes comunidades microbianas autóctonas obtenidas de los mismos. Los ensayos se realizaron en un bioreactor batch con aireación y agitación continua, utilizando como medio de cultivo MM suplementado con 0.2 g/L de extracto de levadura, que se inoculó con las comunidades obtenidas y con FORS en diferentes cantidades. Las condiciones de los ensayos se describen en la Tabla 2.

Técnicas analíticas

Para el seguimiento de los ensayos se monitoreó crecimiento microbiano, contenido de hidrocarburos, pH, y turbidez del medio (medida por espectrofotometría a 450 nm). La determinación de crecimiento microbiano se realizó en las experiencias 2 y 3 por medio de la técnica del número más probable utilizando medio rico (5) para el recuento heterótrofo total y medio mineral y petróleo estéril, como única fuente de carbono, para la determinación de los microorganismos degradadores de petróleo (6). En la experiencia 1 el crecimiento microbiano se determinó por medio de recuento heterótrofo por siembra en superficie utilizando el mismo medio rico solidificado con agar. Los HT se cuantificaron por CGAR como se indicó en la caracterización del residuo. Los tres ensayos se realizaron con el mismo residuo como sustrato.

4. Resultados y discusión

Los perfiles cromatográficos de la FORS utilizada para los ensayos de biodegradación (Figura 1) muestran que el mismo posee características similares a las del gas oil, con presencia de la serie homóloga de n-alcenos desde C9 a C27 y una mezcla compleja no resuelta (MCNR). Se encuentran hidrocarburos alifáticos livianos (C9-C10) que indican que el residuo posee un grado bajo de intemperización. En la fracción de aromáticos se encontraron PAHs no-sustituídos y sustituidos desde 2 a 4 anillos aromáticos (Figura 1a, Tabla 1).

Los resultados de los ensayos de biodegradación utilizando la comunidad I y II se resumen en la tabla 3. Los HT finales en cada ensayo correspondieron al 8%, 25% y 33% para los ensayos 1, 2 y 3 a los 14, 14 y 10 días respectivamente, con respecto al valor inicial.

Durante el ensayo 1 la disminución de los hidrocarburos fue paulatina en el tiempo durante los 14 días, mientras que en el ensayo 2 y 3 la disminución más importante se produjo durante los primeros 4 días, y resultó del orden del 69% y 52% respectivamente. Los ensayos 2 y 3, realizados con la misma comunidad microbiana, mostraron una elevada turbidez respecto al ensayo 1 asociada a la emulsificación de los hidrocarburos. El aumento de turbidez fue máximo durante los primeros 4 días indicando la formación de sustancias tensioactivas por parte de la comunidad II que emulsionaron los hidrocarburos del medio aumentando la biodisponibilidad de los mismos. Este resultado concuerda con el hecho de que en estos dos ensayos la disminución de los hidrocarburos a partir del día 4 no presenta cambios importantes. Además, el aumento de turbidez se encontró relacionado en el caso de la comunidad II al contenido inicial de hidrocarburos, ya que en el ensayo 2, la turbidez triplicó el valor alcanzado en el ensayo 3 y la relación de hidrocarburos iniciales en ambos fue de 2.2 a 1.

A partir del día 4, tanto en los ensayos 2 como 3, se observó escasa disminución de los hidrocarburos indicando que parte de estos compuestos presentes en el residuo poseen características recalcitrantes para la comunidad II. Asimismo, los índices nC17/Pr y nC18/Fi mostraron una marcada disminución entre los días 0 y 4 para ambos ensayos permaneciendo luego prácticamente constantes hasta el final de la experiencia (tabla 3). Este hecho indica que los hidrocarburos lineales fueron consumidos casi en su totalidad respecto a los isoprenoides, sugiriendo que la comunidad II posee una capacidad limitada de degradar estos compuestos de estructura ramificada más compleja que los lineales. Por otro lado la comunidad I presentó índices constantes durante los primeros 10 días indicando que tanto los alcanos lineales como los isoprenoides se degradaron a la misma velocidad. Se observó solamente una ligera disminución de estos índices durante los días 10-14. La MCNR, en la que se agrupan compuestos como alifáticos ramificados, cíclicos, naftenos e isoprenoides, disminuyó de manera similar a los HT, indicando que la comunidad I no presentó un comportamiento diferencial frente a los distintos tipos de hidrocarburos presentes.

Los compuestos componentes del petróleo poseen diferentes características de biodegradabilidad según la estructura química y toxicidad de los diferentes componentes. En líneas generales la dificultad de biodegradación aumenta desde n-alcenos, alcanos ramificados, cíclicos, isoprenoides, hidrocarburos aromáticos, PAHs, PAHs sustituidos, resinas y asfaltenos (3). Los resultados obtenidos en los ensayos 1, 2 y 3 indican que la comunidad I posee una alta capacidad de degradar una gama amplia de compuestos presentes en la MCNR de los residuos de sentina, mientras que la comunidad II degrada parte de los hidrocarburos presentes en los residuos, permaneciendo una porción (25-30%) de los mismos recalcitrante. Sin embargo, la comunidad II posee la capacidad de producir emulsificantes que tornan a los hidrocarburos pseudosolubles en la fase acuosa y los convierten en biodisponibles logrando la máxima degradación en un tiempo más corto que la comunidad I, (4 días respecto a 14). La disminución de los tiempos de tratamiento, aumenta la capacidad de un sistema de tratamiento de volumen fijo.

Los resultados obtenidos indican que comunidades aisladas del mismo tipo de residuo pueden desarrollar aptitudes diferenciadas respecto a la degradación de hidrocarburos. Esta diferencia puede deberse a una selección natural de la comunidad por las condiciones ambientales en las que se desarrolló, así como al origen de los microorganismos, ya que las muestras fueron obtenidas de piletas en donde se recolectaron residuos de sentina de diferentes barcos. La comunidad I desarrolló una capacidad de degradación de compuestos más complejos como los encontrados en la MCNR. Los perfiles de hidrocarburos encontrados al final de la reacción (Figura 2 a) muestran que el mismo es similar al perfil inicial de hidrocarburos, disminuido en su cantidad en forma proporcional, indicando una composición constante durante la reacción. Por otro lado, los perfiles cromatográficos de los ensayos realizados con la comunidad II (Figura 2 b y c), con capacidad de emulsificar los hidrocarburos, muestran un enriquecimiento en la composición de la MCNR, presencia de los isoprenoides y fitano y una ausencia total de los hidrocarburos lineales.

En los 3 ensayos realizados, se obtuvieron valores elevados de oxígeno disuelto al final de cada reacción (90-100%) indicando que el aporte de oxígeno hacia la reacción aeróbica no resultó limitante en la biodegradación a pesar de que en las experiencias 2 y 3 la velocidad de aireación del cultivo fue la mitad de la utilizada en el ensayo 1 (Tabla 1). Velocidades menores de aireación favorecen la disminución de los hidrocarburos evaporados que representan un aspecto a controlar en un tratamiento de efluentes.

La disminución del tiempo de tratamiento necesario para disponer las aguas de sentina, podría lograrse combinando las características favorables de cada comunidad. Un tratamiento en serie, utilizando en primer término la comunidad II lograría la disminución de los hidrocarburos más fáciles de degradar en un tiempo menor y posibilitaría la emulsificación de los hidrocarburos más recalcitrantes, tornándolos más biodisponibles. El efluente de esta reacción puede ser inoculado con la comunidad I, que posee mejor potencial para degradar los hidrocarburos más recalcitrantes.

5. Conclusiones

En los ensayos de biodegradación de residuos de sentina de buques se obtuvieron buenas eficiencias de degradación todas mayores al 67 % de los hidrocarburos totales iniciales.

La comunidad I presentó mayor eficiencia logrando biodegradar el 92% de los hidrocarburos presentes en 14 días, mostrando una composición casi constante a lo largo del ensayo, indicando una velocidad de degradación similar tanto para n-alcanos e isoprenoides pristano y fitano como para los compuestos presentes en la MCNR.

La comunidad II presentó biodegradaciones de 67-75% pero obteniendo un valor estable a partir del cuarto día del ensayo. También presentó un mayor grado de emulsificación que le permitió acelerar la degradación, y mostró un enriquecimiento de los hidrocarburos remanentes de MCNR y compuestos isoprenoides.

A partir de los resultados obtenidos se planteará una estrategia de reacciones secuenciales utilizando inicialmente la comunidad II y luego la comunidad I, para lograr un mejoramiento de la degradación en futuros ensayos.

La similitud de las características de residuos de sentina y algunos de los efluentes líquidos de la industria petrolera, sugiere que la comunidad de residuos de sentina puede ser utilizada para el tratamiento de las aguas con contenido de hidrocarburos de esta última.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con los subsidios PICT 14-12732 BID 1201/OC-AR de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, y PGI (UNS) Directores: Verónica Bucalá- Daniel Borio.

Bibliografía

1. National Academy of Science, 2003. Oil in the Sea III: Inputs, fates, and effects. The National Academic Press, Washington D.C..
2. Alexander, M., 1999. Bioremediation Technologies: Ex situ and bioreactors. In: Biodegradation and bioremediation. Second Ed. Academic Press. New York, pp 355-376.
3. Van Hamme, J.D., Singh, A., Ward, O.P., 2003. Recent Advances in Petroleum Microbiology. Microbiology and Molecular Biology Reviews. 67, 4, 503-549.
4. ROCRAM, 1992. Guías sobre instalaciones de recepción de en puertos de América Latina.
5. Hutto, L.B., 2001. A comprehensive guide to shipboard waste management options. In: Proceedings of OCEANS 2001 MTS/IEEE, 3, 295-301.
6. Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Mineral Engineering, 15, 139-155.
7. Alper, H., 2003. Regulatory and Technological developments in the treatment of oily bilge water. In: 9th International Conference on Marine Engineering Systems. Helsinki University of Technology 19-21 may.
8. Karakulski, K., Morawski, W.A., Grzechulska, J., 1998. Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes. Separation and Purification Technology 14, 163-173.
9. Rosenberg, E., Legman, R., Kushmaro, A., Taube, R., Adler, E., Ron, E., 1992. Petroleum bioremediation- a multiphase problem. Biodegradation 3, 337-350.
10. Nievas, M.L., Commendatore, M.G., Esteves, J.L., Bucalá, V., 2005. Effect of pH modification on bilge waste biodegradation by a native microbial community. International Biodeterioration and Biodegradation. En prensa.
11. Haines, J.R., Wienn, B.A., Holder, E.L., Herrington, R.T., and Venosa, A.D., 1996. Measurement of hydrocarbon-degrading microbial populations by 96-well plate most-probable-number procedure. Journal of Industrial Microbiology, 16, 36-41.

Tablas y Figuras

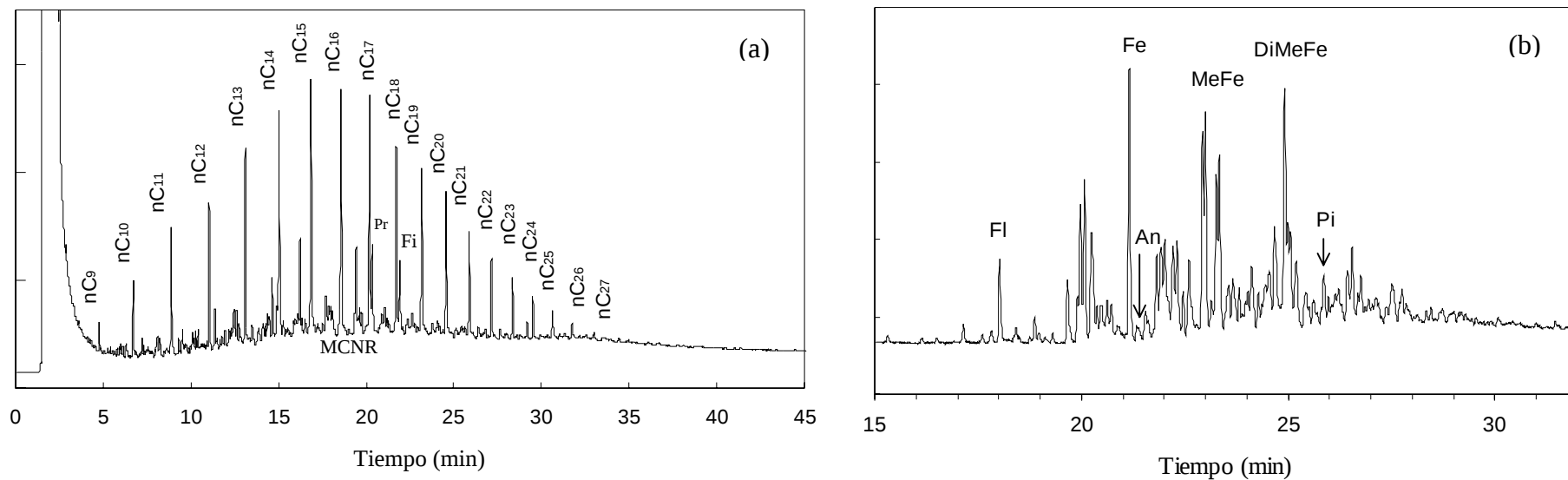


Figura 1. Perfiles cromatográficos de la fase oleosa del residuo de sentina utilizado en las experiencias de biodegradación. (a) Hidrocarburos totales. MCNR, mezcla compleja no resuelta; Pr, pristano; Fi, fitano. (b) Fracción de aromáticos. Fl, fluoreno, Fe, fenantreno; An, antraceno; MeFe, metilfenantrenos; Pi, pireno.

Tabla 1. Familias de compuestos aromáticos identificados por espectrometría de masas en la fracción de aromáticos de la FORS.

Metil Naftalenos	Fluoreno	Fenantrenos	Antraceno
Etil Naftalenos	Metil Fluorenos	Metil Fenantrenos	Metil Antracenos
Dimetil Naftalenos	Dimetil Fluoreno	Dimetil Fenantrenos	Dimetil Antraceno
Metil-Metiletil Naftalenos		Trimetil Fenantrenos	
	Etil-Dimetil Azulenos	Etil Fenantrenos	Pireno
Bifenilos			Metil Pireno
Metil Bifenilos			
Dimetil Bifenilos			
Etil Bifenilo			

Tabla 2. Condiciones experimentales de los ensayos de biodegradación de fase oleosa de residuos de sentina

Experiencia	Comunidad de microorganismos	Temperatura	Volumen del cultivo	Velocidad de Aireación	Cantidad inicial de sustrato (FORS)
1	I	25 °C	2 L	2 L/min (1 vvm)	1.0 % v/v
2	II	25 °C	2 L	1 L/min (0.5 vvm)	0.5 % v/v
3	II	25 °C	2 L	1 L/min (0.5 vvm)	0.15 % v/v

Tabla 3. Resultados de los ensayos de biodegradación de fase oleosa de residuos de sentina

Experiencia	Comunidad de microorganismos	Hidrocarburos	Recuento de microorganismos		Turbidez	pH	Indices	
		HT (mg/L)	Heterótrofos totales (NMP/ml)	Degradadores de petróleo (NMP/ml)	D.O. 450 nm		C17/Pr	C18/Fi
Tiempo cero								
1	I	4159	1.1E+07 *	-	0.16	7.75	2.57	2.40
2	II	1771	1.4E+04	1.3E+04	0.03	7.86	2.49	2.30
3	II	806	1.8E+06	2.1E+05	0.07	7.97	2.66	2.49
4 días								
1	I	-	3.6E+08 *	-	0.72	6.70	2.53	2.60
2	II	547	4.0E+08	5.0E+08	17.72	7.32	0.07	0.12
3	II	383	1.4E+09	2.1E+08	5.92	7.48	0.04	0.12
10 días								
1	I	1775	4.1E+08 *	-	0.80	6.32	2.55	2.59
2	II	455	3.2E+08	2.5E+08	15.97	7.39	0.06	0.10
3	II	266	1.2E+09	2.8E+08	5.35	7.38	0.03	0.11
14 días								
1	I	342	2.5E+08 *	-	1.14	5.55	1.81	2.13
2	II	428	2.5E+08	1.4E+08	15.98	7.39	0.06	0.12

* medidos por siembra en superficie y expresado en UFC/ml

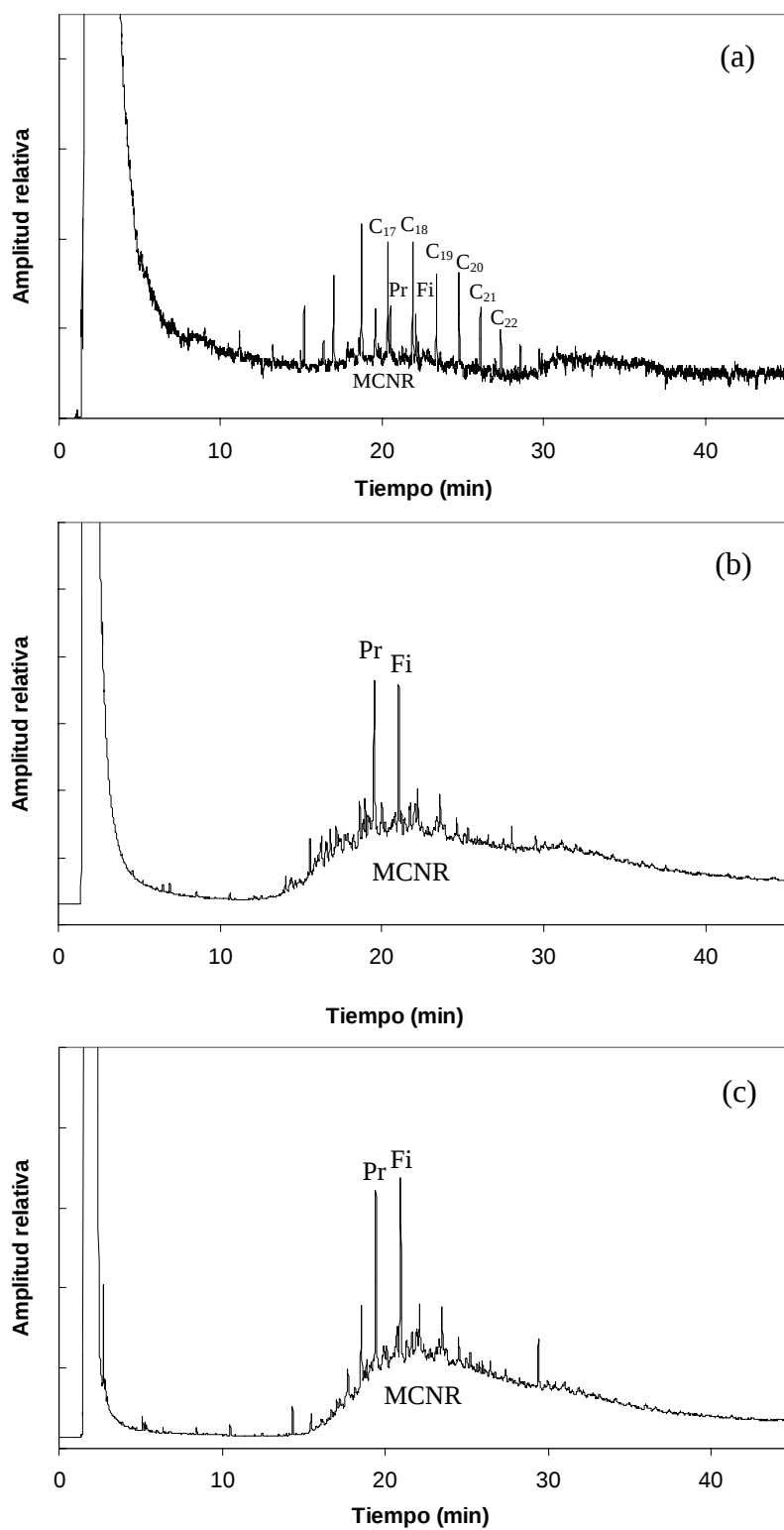


Figura 2. Perfiles cromatográficos de Hidrocarburos Totales (HT) de los ensayos de biodegradación: (a) Ensayo 1, comunidad microbiana I a los 14 días; (b) Ensayo 2, comunidad microbiana II a los 14 días; (c) Ensayo 3, comunidad microbiana II a los 10 días. Los cromatogramas pueden compararse solo cualitativamente.