

Modernas técnicas para la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos

Por René Portal, Total Austral S.A.



Debido a prácticas erróneas de almacenaje o derrames accidentales de hidrocarburos, se encuentran sitios altamente contaminados. Desde el punto de vista de la contaminación, la fase más preocupante es la del hidrocarburo disuelto en las napas de freáticas de agua debido al riesgo de utilización por parte de las personas como agua potable. En este sentido, las modernas técnicas utilizadas para la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos como el *bioslurping*, *air sparging*, métodos combinados de *bioslurping* y bombeo de agua con aceptores de electrones, son algunos de los aliados con que se cuenta hoy para la limpieza de las zonas contaminadas.

René Portal es Licenciado en Química (1966) y Doctor en Química (1969), graduado en la Facultad de Ciencias Exactas (UBA). Obtuvo el postgrado en Higiene y Seguridad en el Trabajo en la misma Facultad en 1982. Fue profesor en el Departamento de Química Orgánica dictando todas las materias de la orientación. Publicó más de 20 trabajos en revistas nacionales y extranjeras. Actualmente, se desempeña como Gerente de Higiene, Seguridad y Preservación del Medio Ambiente en Total Austral S.A.

Debido a prácticas erróneas de almacenaje o a derrames accidentales de hidrocarburos se encuentran hoy, en la Argentina, sitios altamente contaminados. Hay que recordar que el petróleo sólo penetra suelos porosos. La tasa de penetración depende tanto del tipo de petróleo como del tipo de suelo. En cuanto al petróleo, podemos generalizar que cuanto menor sea su viscosidad mayor será la penetración. En lo referente al suelo diremos que a mayor porosidad, mayor penetración. En la práctica, el petróleo muy viscoso no penetra en el suelo en forma significativa. La máxima penetración ocurre cuando un hidrocarburo liviano forma "charcos" en la superficie, lo que proporciona la presión que contribuye con la contaminación en profundidad.

Distribución del hidrocarburo en el medio geológico

Cuando el petróleo se pone en contacto con el suelo, se distribuirá como lo indica la figura 1. De las distintas fases, la más preocupante desde el punto de vista de la contaminación es la del hidrocarburo disuelto en el agua (freática), debido al riesgo que seres humanos se expongan al contaminante al utilizar el agua como bebida. Sin embargo, la fase de HC líquida "flotante" y la zona de adsorción, de existir, seguirán alimentando la zona de disolución. Por ello cualquier proceso de remediación deberá contemplar también la limpieza de estas zonas.

BIOSLURPING

El *bioslurping* es una nueva tecnología dinámica que une el proceso de recuperación de la fase líquida flotante (hidrocarburos libres) por medio de vacío con el venteo

de la zona de adsorción que permite por un lado el arrastre mecánico de los hidrocarburos adsorbidos y por otro acelerar su biodegradación con las bacterias locales.

Descripción de las instalaciones

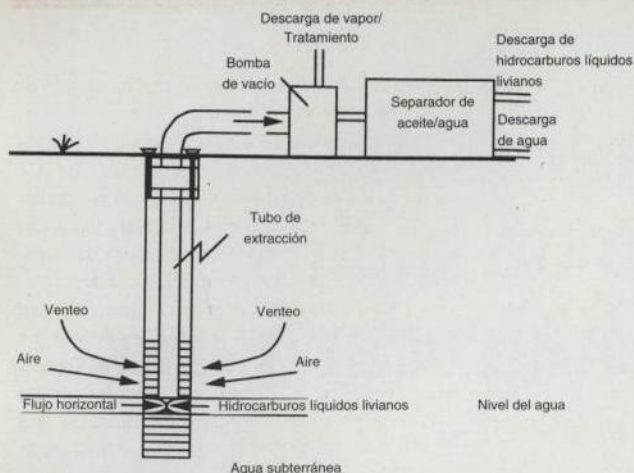
- Como está descrito en la figura 2, las instalaciones consisten en :
1. Un pozo perforado en 3" de diámetro aproximadamente, de una profundidad tal que sobrepase el nivel de la freática en aproximadamente 1 m o hasta la base del acuífero.
 2. El pozo se debe entubar en toda su longitud con cañería de 2" de diámetro, siendo ranurada toda la cañería en el tramo enfrentado con el acuífero y hasta 1 metro por encima del nivel estático para permitir la entrada de gases y de líquidos.
 3. En su parte superior, se coloca una brida y se cementa normalmente.
 4. Dentro del tubo camisa, se coloca otro de menor diámetro (1" por ejemplo) cuya longitud sea tal que permita alcanzar la interfase agua/petróleo.
 5. En su parte superior, se coloca otra brida que permita sostener el tubo y aislar totalmente el espacio anular de la atmósfera.
 6. La extremidad del tubo conecta a una bomba de vacío y se separan los líquidos (pileta API) de los gases.

Ubicación de las instalaciones

Antes de iniciar el montaje, se deberá conocer con la mayor precisión posible

Distribución de hidrocarburos en suelos **Fig. 1**





la morfología de la freática por descontaminar (ver figura 3), así como la porosidad del medio y la dirección de escurrimiento y se estimará la velocidad de desplazamiento del agua.

El(los) pozo(s) de absorción, se ubicarán en la zona de mayor concentración de hidrocarburo líquido sobrenadante. La porosidad del medio nos permitirá conocer el radio de influencia del pozo y, conociendo la extensión de la contaminación, conoceremos cuántos y dónde colocar otros pozos de absorción. En los suelos areno-limosos, se estima un radio de acción de aproximadamente 10 metros.

Descripción del funcionamiento

A medida que se incrementa el vacío dentro del tubo interior se empezarán a succionar hidrocarburos y agua, que llegarán a la superficie para ser separados. Se seguirán extrayendo líquidos hasta que el flujo de agua y petróleo en la freática no llegue a compensar el caudal extraído. En ese momento, se empezará a hacer vacío en el espacio anular induciendo un flujo de aire desde la superficie hasta dicho espacio. Este proceso se verá interrumpido al elevarse el nivel de la freática nuevamente. Así, por repetición de este mecanismo, se extraerán en forma alternada vapores y líquidos, minimizando el volumen de agua extraído ajustando la profundidad del tubo interno de 1" de diámetro.

En el ejemplo descrito, para evitar una sobreaeración innecesaria, se dispusieron a 10 metros de distancia de los pozos absorbedores tres pozos inyectoros de agua. Estos tienen como función primordial mantener el nivel de la freática reduciendo la absorción a aire. Otra función importante es la de poder agregar nutrientes al agua de la freática (P.N.K) para incrementar la formación de bacterias y aumentar la velocidad de biodegradación. La conformación total del sistema está representada en la figura 4. Todavía no se ha intentado dicho agregado.

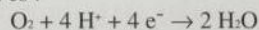
También otro de los aspectos críticos al diseñar sistemas de biorremediación in situ es la selección del aceptor de electrones. Así pueden introducirse NO_3^- , SO_4^{2-} y O_2 en diferentes formas (aire, oxígeno puro, H_2O_2 o

cualquier otro producto capaz de desprender oxígeno).

Se ha probado experimentalmente que la velocidad de la biorremediación está determinada por el flujo con el cual se alimenta la zona impactada con el aceptor. Varios autores han inyectado H_2O_2 para incrementar la cantidad de oxígeno inyectado. Otros han inyectado aire a través de pozos inyectoros (*Air Sparging* [figura 5]) para introducir directamente oxígeno al acuífero.

AIR SPARGING

En el caso de inyectar aire u oxígeno la reacción es :



Debido a que el consumo de O_2 es rela-

tivamente rápido y que la velocidad de alimentación en O_2 es lenta a causa de su baja solubilidad en agua, la expansión de la zona aeróbica está determinada por la velocidad de suministro de O_2 al acuífero. Se debe esperar la persistencia de las condiciones de degradación anaeróbicas en regiones alejadas de los pozos inyectoros de aire/ O_2 . Para completar la oxidación de 1 mg de hidrocarburo, se necesitará 3,1 mg de O_2 .

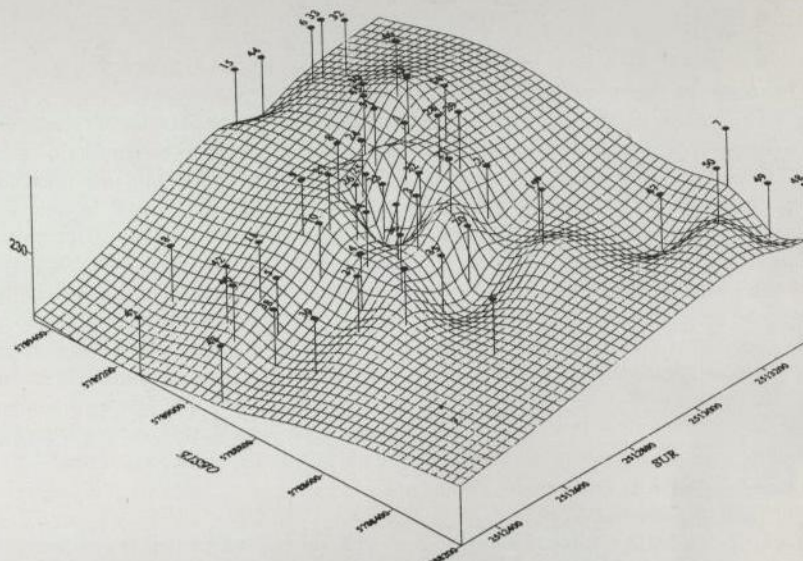
Este método de venteo (*Air Sparging*) es potencialmente más aplicable a cualquier contaminante que sea más fácilmente biodegradable aeróbicamente que en condiciones anaeróbicas. En la mayoría de los casos, la clave es conocer la biodegradabilidad vs la volatilidad. Si la velocidad de volatilización excede la de biodegradación, el proceso de remediación será la volatilización.

La figura 6 muestra las relaciones entre las propiedades físico-químicas de los productos y su potencial para ser volatilizados.

En general, compuestos con una muy baja presión de vapor (menor que 1 mm Hg) no pueden ser extraídos por volatilización,

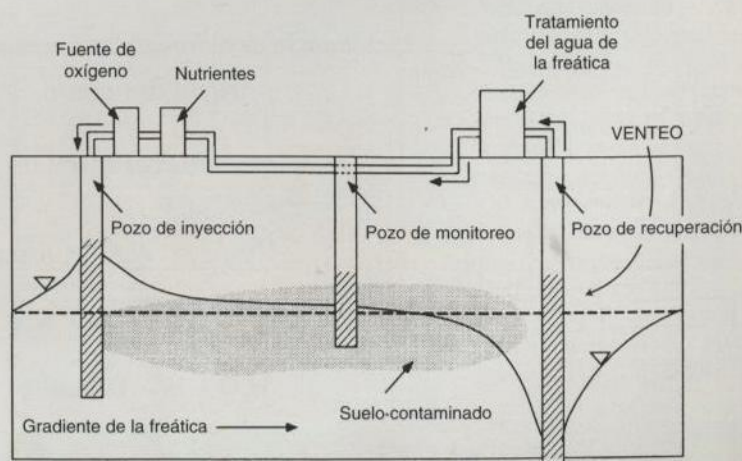
Morfología de la superficie freática

Fig. 3



Método combinado de inyección de agua + nutrientes y bioslurping

Fig. 4



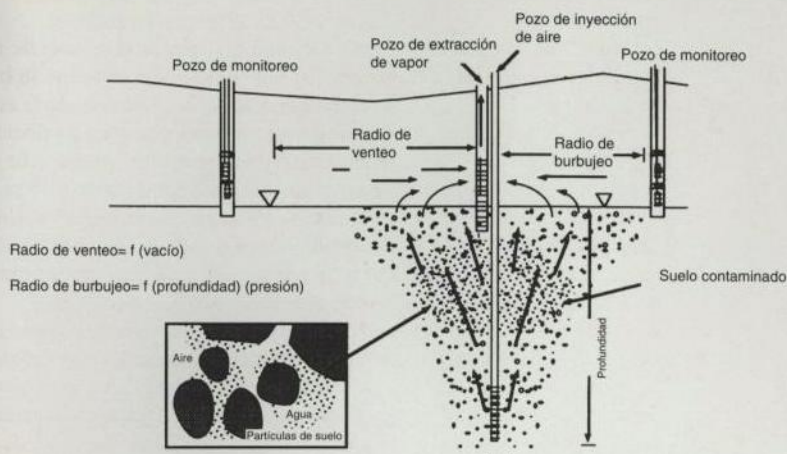


Fig. 6

Biodegradabilidad vs. Volatilización (Bioventing)

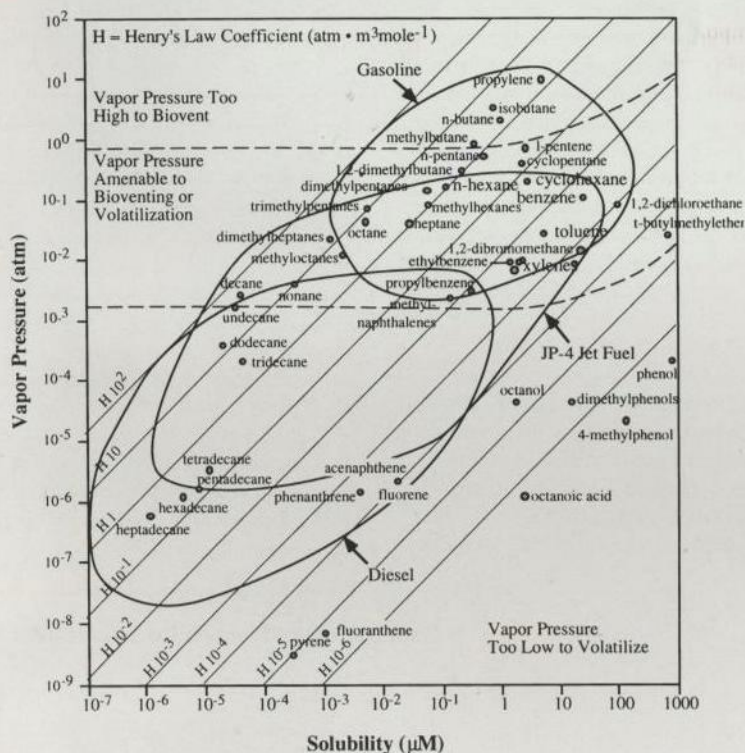
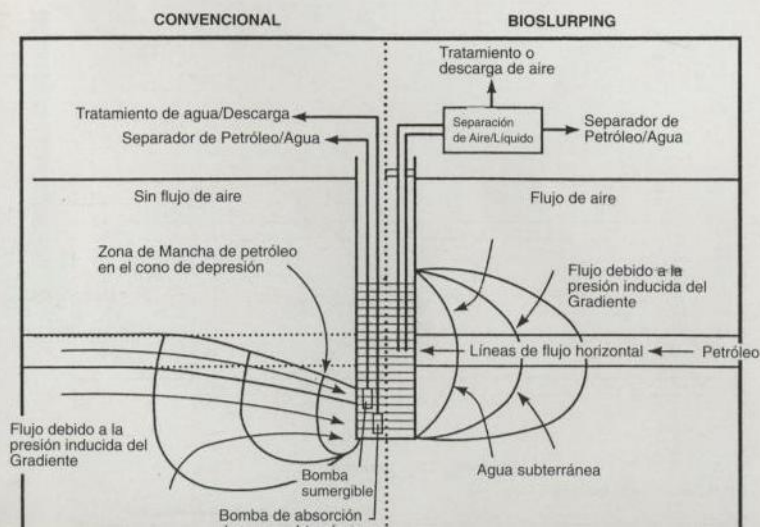


Fig. 7

Comparación de métodos
Bombeo convencional - Bioslurping

pero pueden biodegradarse por el aporte de aceptores de electrones.

Productos de alta presión de vapor (mayor que 760 mm Hg) son gases a temperatura ambiente. Estos compuestos se volatilizan demasiado rápidamente para ser biodegradados por el sistema. El mecanismo principal de remediación será entonces la volatilización.

Los compuestos con presiones de vapor entre 1 y 760 mm Hg pueden eliminarse por volatilización o por biodegradación. Dentro de este rango se encuentran la mayoría de los hidrocarburos comúnmente derramados. En la figura 6 se ve la ubicación de varios combustibles distintos. Algunos componentes de la gasolina son demasiado volátiles para biodegradarse, la mayoría de los diesel son demasiado poco volátiles y seguirán una biodegradación mientras que los componentes de un JP-4 están en una posición intermedia.

MÉTODO COMBINADO DE
BIOSLURPING Y BOMBEO DE AGUA
CON ACEPTORES DE ELECTRONES

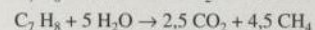
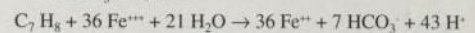
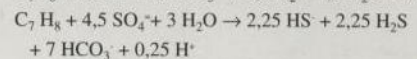
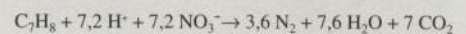
Potencialmente, la eficiencia de degradación puede incrementarse con el uso de otros aceptores de electrones alternativos que sean mucho más solubles en agua que el O_2 .

La elección de uno o más aceptores de electrones se realiza sobre la base de saber si un contaminante dado es biodegradable en presencia de este producto, en las condiciones del lugar (hidrología, profundidad, etcétera).

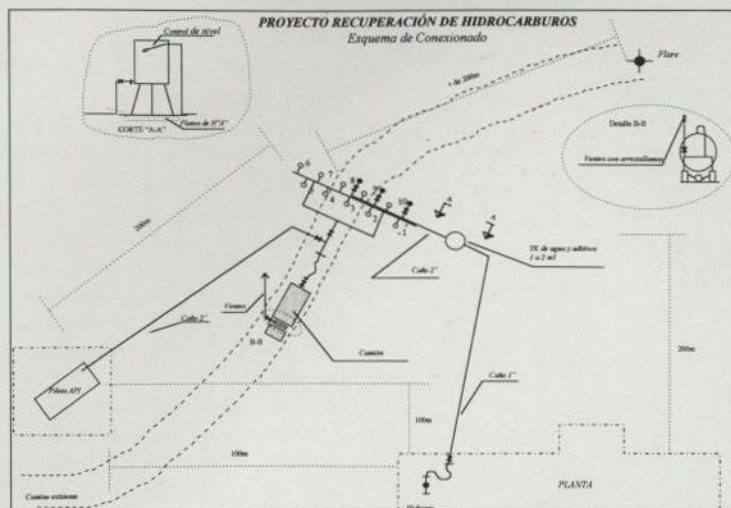
Entre los aceptores no convencionales más utilizados tenemos al NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} .

De acuerdo con el tipo de aceptor, las reacciones de oxidación serán:

Se han comprobado los siguientes hechos experimentales:



- Se consumen 4.9 mg de NO_3^- para oxidar 1 mg de BTEX
- Se consumen 21.8 mg de Fe^{2+} para oxidar 1 mg de BTEX. El ion Fe^{3+} es un subproducto metabólico de la reacción anaeróbica donde, con el ion Fe^{2+} , es utilizado como aceptor de electrones.
- Se consumen 4.7 mg de SO_4^{2-} para oxidar un 1 mg de BTEX.
- El metano es un subproducto de la actividad metanogénica. Se observa que 0.78 mg de metano equivalen al consumo de 1 mg de BTEX.
- Si en el lugar predomina la degradación aeróbica, es decir que el aceptor es el oxígeno, una ocurrencia relativamente rara, se observa que el benceno se degrada primero y que el material disuelto en el extremo de la pluma es principalmente TEX.



- Si en el lugar predomina el uso de NO_3^- , también de ocurrencia relativamente rara, se observa que el benceno se degrada al final y que el producto al extremo de la pluma es justamente benceno que no parece sufrir degradación. El orden de degradación sería tolueno seguido por p y m-xileno, etilbenceno y o-xileno.
- Si lo que predomina es la reducción de SO_4^{2-} , hecho mucho más probable, el tolueno se degradará primero seguido por p y o-xileno y, en consecuencia, los componentes en el extremo de la pluma serán la mezcla de benceno, etilbenceno y m-xileno.
- Si en el sitio predomina la producción de metano, la capacidad de biodegradación es principalmente la metanogénesis, proceso de ocurrencia común. Se observa que el benceno se degrada último y, en consecuencia, es el principal producto or-

gánico en el extremo de la pluma.

Es importante también el agregado de agua para prevenir el agotamiento fuerte de la freática que permitiría la contaminación de zonas no contaminadas inicialmente, por arrastre mecánico de hidrocarburos por debajo del nivel normal de la freática. En la figura 7 se esquematiza el método convencional de recuperación con bombas sumergidas y se lo compara con el de *bioslurping*.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los ensayos se llevaron a cabo en una zona previamente contaminada. Esta cubría aproximadamente 12.5 ha y de acuerdo con la morfología de la freática, se estimó una cantidad cercana a 2500 m^3 de petróleo (1250 m^3 como producto libre "flotante", 1220 m^3 adsorbidos en el suelo y aproxima-

damente 30 m^3 disueltos en el agua).

Se perforaron 10 pozos de extracción y 3 inyectores (ver disposición en la figura 8).

Se estableció un vacío de 640 mm Hg. Determinada la morfología de la freática, después de 90 días de funcionamiento, se observó que el gradiente natural no se ha modificado por el proceso (figura 9). Se observa además que el hidrocarburo sobrenadante se encontraría en el mismo lugar en el que se encontraba inicialmente y que la variación de cantidad subyacente (figura 10) es prácticamente la misma (76 m^3 extraídos contra 1250 m^3 iniciales).

CONCLUSIONES

Los resultados de estas pruebas preliminares muestran que la eficiencia de la recuperación de la fase líquida de hidrocarburo sobrenadante es por lo menos en un orden de magnitud superior a la de tecnologías convencionales (*skimmers*).

El venteo adicional observado desde la superficie reduciría substancialmente la concentración de hidrocarburos adsorbidos, favoreciendo su oxidación química y/o su biodegradación y/o su volatilización.

La morfología de la freática no es prácticamente perturbada, lo que implicaría cambios poco significativos de permeabilidad relativa.

Los hidrocarburos se extraen de la formación a presiones inferiores a la atmosférica permitiendo su liberación y facilitando su flujo hacia el pozo de extracción.

Se incrementa la concentración de oxígeno y se disminuye la de dióxido de carbono debido a la renovación continua del aire del suelo, aumentando la oxidación tanto química como biológica.

Fig. 9 Morfología de la Superficie freática

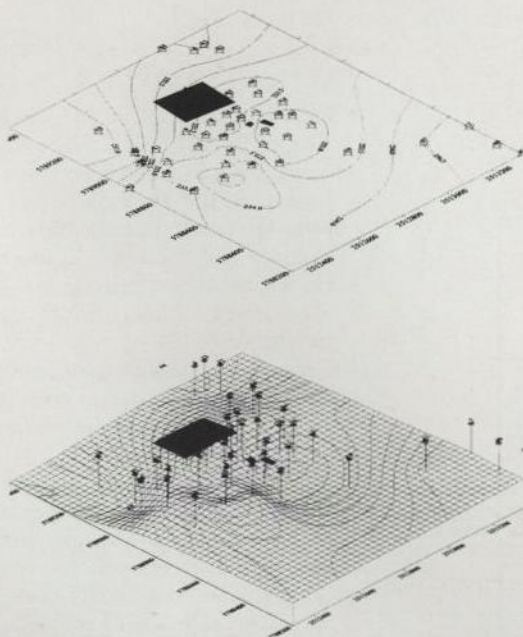


Fig. 10 Espesor del hidrocarburo sobrenadante

