

Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos

L. Corona-Ramírez y R. Iturbe-Argüelles
Instituto de Ingeniería, UNAM
E-mail: ria@pumas.iingen.unam.mx

(recibido: julio de 2004; aceptado: agosto de 2004)

Resumen

Se realizó un experimento con suelo contaminado proveniente de una refinería, el cual contaba con hidrocarburos derivados de petróleo, específicamente con concentraciones elevadas de hidrocarburos poliaromáticos (HAP). El estudio consistió en preparar 7 cajones con 7 kg de suelo, cada uno con las siguientes condiciones:

- S₁ suelo contaminado con hidrocarburos y 15% de contenido de agua.
- S₂ suelo contaminado con hidrocarburos y adición de Nitrógeno y Fósforo (N y P) con 15% de contenido de agua.
- S₃ suelo contaminado con hidrocarburos y adición de N y P más un surfactante no iónico, Emulgin W600, con 15% de contenido de agua.
- S₄ igual a S₁ pero con 30% de contenido de agua.
- S₅ igual a S₂ con 30% de contenido de agua.
- S₆ igual a S₃ con 30% de contenido de agua.
- S₇ suelo contaminado testigo, sin control de humedad y sin aireación.

La experimentación consistió en airear el suelo diariamente y controlar el contenido de agua de manera que éste fuera constante. Los resultados, indican que la mejor remoción se obtuvo para el contenido de agua de 30%, con adición de nutrientes y surfactante. Los compuestos con mayor eficiencia de remoción para todas las opciones son naftaleno y antraceno. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados, los compuestos poliaromáticos (HAP) son susceptibles de ser removidos con atenuación natural y biorremediación.

Descriptores: Biorremediación, HAP, degradación.

Abstract

A contaminated soil experiment was performed using samples from a refinery, containing oil derived hydrocarbons, specifically those with high concentrations of polyaromatic hydrocarbons (PAH). The test consisted in 7 pans with 7 kg of soil, the preparation of 6 pans under specific conditions and one as a blank, the conditions were: water content (15 y 30%), addition of nutrients (N&P) and addition a non-ionic surfactant.

The process consisted in the daily aeration and water control of the samples. The PAH were analyzed: anthracene, benzo(a)pyrene, chrysene, phenanthrene and naphthalene. The results after 8 weeks showed a gradual degradation of PAH, indicating a better removal obtained when the water content was 30% with nutrients addition.

Keywords: Bioremediation, PAH, degradation.

Introducción

La contaminación con compuestos orgánicos en suelos y sedimentos es un problema ambiental importante por la cantidad de sitios contaminados. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentan un interés mayor debido a la toxicidad de muchos de ellos y a la frecuencia con que se detectan.

La biorremediación y la atenuación natural son tecnologías que favorecen la remoción de compuestos orgánicos; sin embargo, los HAP se consideran persistentes, y por tanto, difíciles de degradar.

La atenuación natural es la reducción de las concentraciones del contaminante en el ambiente con los procesos biológicos, los fenómenos físicos (advección, dispersión, dilución, difusión, volatilización, sorción/desorción) y las reacciones químicas (intercambio iónico, complejación, transformación abiótica) (US Army, 1995).

La biodegradación es uno de los principales procesos que ayudan a la atenuación natural en el suelo, siendo los microorganismos esenciales para cambiar la química del mismo. La adaptabilidad que tenga la población microbiana, así como el requerimiento nutricional, es lo que permite degradar a los contaminantes por medio de reacciones. Entonces, los cambios químicos causados por los microorganismos pueden disminuir directa o indirectamente las concentraciones de los contaminantes.

Dentro de la clasificación de los hidrocarburos se encuentran los HAP, los cuales se presentan como resultado de diversos tipos de actividad humana. Los procesos de combustión industrial contribuyen en gran medida, debido principalmente al humo generado por carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado, las descargas de aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes. Los HAP son contaminantes orgánicos que provienen de los hidrocarburos del petróleo y de la pirólisis de combustibles, así como sus homólogos alquil y los sustituidos con azufre o nitrógeno. Los HAP, por lo general, se producen a altas temperaturas de 400-500°C. Son sustancias liposolubles que se forman como productos de la combustión del petróleo y residuos del procesamiento del carbón.

La característica química principal es su estructura de varios anillos bencénicos que pueden tener un origen natural (las plantas y las bacterias son fuente de hidrocarburos) o antropogénico, derivado tanto de las actividades que emplean petróleo, como de combustiones incompletas, (incineración de residuos urbanos e industriales, incendios forestales, centrales térmicas, etc.) (Blumer, 1975).

Por su persistencia en el ambiente y la genotoxicidad, actualmente se realizan investigaciones para la remediación de estos compuestos, ya que son removidos de los sitios contaminados, principalmente por la degradación microbiana. Sin embargo, pueden sufrir procesos tales como volatilización, fotooxidación, oxidación química, bioacumulación y adsorción en la matriz del suelo.

Hay dos clases de hidrocarburos aromáticos: los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos aromáticos como el naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados, y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el criseno y benzo(a)pireno. Sus características físicas y químicas varían de acuerdo con su peso molecular y, en consecuencia, en su distribución y efecto en el ambiente, lo mismo sus efectos en los sistemas biológicos.

Los compuestos que se identificaron en un estudio realizado en aceite crudo menciona que se encuentran con mayor frecuencia el naftaleno y criseno, también se presentan con un 100% de frecuencia el fenantreno con un 98%, seguido del benzo(a)pireno con un 75% y finalmente el antraceno con un 40% (Kerr *et al.*, 2001).

En el caso del fenantreno, varios estudios reportan la alta degradación que se alcanza, gracias a las bacterias nativas del suelo; es por esto que el fenantreno ha sido usado como modelo en estudio de vías de degradación, ya que su estructura es muy similar a la del benzo(a)pireno; tomando en cuenta que dicha situación se presenta si el contenido de agua que se tenga en el suelo es elevada, aproximadamente el 40% de su capacidad de campo (Liu *et al.*, 2001). En este estudio se reporta que a los 2 meses comienza una notoria disminución en su concentración.

Metodología

Caracterización del suelo

Se utilizó un suelo contaminado con compuestos poliaromáticos provenientes de una refinería. La primera parte de la experimentación consistió en la caracterización del suelo. En la tabla 1 se presentan los resultados.

Tabla 1. Características del suelo

Prueba	Suelo contaminado con HAP
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{m}$)	1.608
Densidad aparente (g/cm^3)	1.421
Densidad real (g/cm^3)	2.646
Fracción de carbono orgánico f_{oc} (%)	1.3938
pH	6.37
Porosidad	0.4624
Materia orgánica (%)	2.3973
Fósforo (mg/kg)	7.0312
Granulometría	C_u 31.75
	C_c 0.6375

Experimentación

El experimento consistió en la colocación de 6 cajones que sirvieron como contenedores, a los cuales se les colocaron 7 kg de suelo contaminado a cada uno. Las variables consideradas fueron las siguientes: contenido de agua (15% y 30%), adición de nutrientes y adición de surfactantes.

Para la adición de nutrientes se consideró la concentración de carbono en el suelo como el 80% de la concentración inicial de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) y con la relación para C:N:P de 100:10:1.

A los cajones S_2 , S_3 , S_5 , S_6 se les agregaron nutrientes en la proporción mencionada. A los cajones S_3 y S_6 además, se les agregó el surfactante no iónico probado en estudios previos (Iturbe *et al.*, 2002) para que sirviera como coadyuvante para la degradación (John *et al.*, 1998). Los

cajones S_1 y S_4 únicamente tuvieron suelo contaminado. El experimento tuvo una duración de 60 días con un muestreo cada 30 días. La clasificación de los cajones es la siguiente:

Tabla 2. Distribución de cajones

Número de cajón	Características
S_1	Suelo (15% de contenido de agua)
S_2	Suelo (15% de contenido de agua) + nutrientes
S_3	Suelo (15% de contenido de agua) + nutrientes + surfactante
S_4	Suelo (30% de contenido de agua)
S_5	Suelo (30% de contenido de agua) + nutrientes
S_6	Suelo (30% de contenido de agua) + nutrientes + surfactante
S_7	Testigo

No se realizó un análisis estadístico del experimento, ya que para ser representativo deberían llevarse a cabo duplicados y más combinaciones de los tratamientos. Dado que el tiempo fue limitado no fue factible aumentar el número de cajones experimentales.

Resultados y discusión

Caracterización del suelo

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización del suelo, puede decirse que es un suelo normal en salinidad, es decir, que las propiedades morfológicas y fisiológicas del perfil no están influenciadas por el carácter salino. La determinación de la conductividad eléctrica de un suelo es un parámetro importante, ya que tiende a cambiar el contenido de agua, parámetro que en este caso se considera relevante en la degradación de los hidrocarburos.

De acuerdo con el conteo de bacterias hay presencia de bacterias heterótrofas en el suelo, encontrándose dentro del intervalo establecido para suelos contaminados con hidrocarburos ($10^6 - 10^8$ UFC/g).

En la prueba de análisis granulométrico de acuerdo con el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS) se obtiene un suelo arenoso mal graduado, con muy poca cantidad de finos.

De acuerdo con la concentración de nutrientes, es un suelo con concentración baja en fósforo y medianamente pobre en nitrógeno total.

Concentración y eficiencias de remoción de HAP

En las tab las 3 y 4 se presentan las concentraciones iniciales y fi na les de los HAP en el suelo contaminado.

Las eficiencias totales de remoción en cada cajón resultaron satisfactorias, es decir, que la concentración de los HAP disminuyó en más de 80%, con respecto a la que se tenía en el suelo inicialmente (Tabla 5).

Tabla 3. Concentraciones iniciales de HAP

Contenido de agua	Número de cajón	Concentraciones de HAP (mg/kg)				
		Antraceno	Benzo (a) pireno	Criseno	Fenantreno	Naftaleno
15%	S ₁	3.5944	0.0724	0.1410	ND	4.3655
	S ₂	2.4132	0.0523	0.1180	ND	ND
	S ₃	6.5072	0.1090	ND	5.6842	ND
	S ₄	4.0465	0.0527	0.1287	0.0321	0.2632
30%	S ₅	1.7812	0.0419	0.1009	0.0492	0.2046
	S ₆	3.5183	0.1098	0.2584	0.0615	0.4787

ND= No Detectado

Tabla 4. Concentraciones finales de HAP

Contenido de agua	Número de cajón	Concentraciones de HAP (mg/kg)				
		Antraceno	Benzo (a) pireno	Criseno	Fenantreno	Naftaleno
15%	S ₁	0.3250	0.0145	ND	ND	ND
	S ₂	0.1736	0.0205	0.0215	ND	ND
	S ₃	0.7350	0.0279	0.0524	1.0356	ND
	S ₄	0.2467	0.0079	0.0155	0.0026	0.0049
30%	S ₅	0.1106	0.0050	0.0121	0.0030	0.0058
	S ₆	0.0450	0.0022	0.0135	0.0027	0.0058

Tabla 5. Eficiencias totales de remoción en cada cajón

Contenido de agua	Número de cajón	Eficiencias totales de remoción				
		Antraceno	Benzo (a) pireno	Criseno	Fenantreno	Naftaleno
15%	S ₁	90.96	79.97	99.99	-	99.999
	S ₂	92.80	60.80	81.92	-	-
	S ₃	88.70	74.40	-	81.78	-
	S ₄	93.90	85.00	87.96	91.90	98.14
30%	S ₅	93.79	88.07	88.00	93.90	97.16
	S ₆	98.72	98.00	94.77	95.61	98.79

De acuerdo con las concentraciones obtenidas puede notarse que, aproximadamente el 90% de los casos presentó disminución en la concentración de los hidrocarburos considerados, obteniendo en la mayoría altas eficiencias de remoción.

Las curvas de eficiencia para cada cajón muestran la degradación de los HAP (Figura 1), donde se presentan las eficiencias de remoción con respecto a los hidrocarburos estudiados; antraceno, benzo(a)pireno, criseno, fenantreno y naftaleno. Se puede observar la baja eficiencia en el caso del criseno en el cajón S₅ y la no detección en los cajones con el 15% de contenido de agua para el fenantreno y naftaleno.

Respirometría

Conocer la tasa de respiración microbiana en el suelo (mg de CO₂/kg de suelo/tiempo de incubación), es de gran importancia, puesto que con ayuda de los resultados de las concentraciones, eficiencias de remoción y bacterias heterótrofas, puede tenerse un completo panorama para identificar el motivo por el cual se ve favorecida la degradación de los HAP.

Se realizaron pruebas de respirometría (Prueba de Jarras Cerradas) (Gauger, 1999), para conocer si la población microbiana estaba asimilando a los hidrocarburos como fuente de energía y con esto, la capacidad de degradarlos. Esta actividad microbiana se demuestra por la producción de

CO₂ por parte de los microorganismos, lo que indica que al consumir los contaminantes están consumiendo oxígeno y lo liberan como CO₂.

Como se observa en la figura 2, en todos los cajones se obtuvo producción de CO₂, a diferencia del testigo, en el cual se presentó liberación de CO₂ por parte de los microorganismos durante las primeras 24 horas, tiempo en el cual comienza a haber menor producción de CO₂, ocasionado por la falta de aireación en ese suelo.

Puede observarse en la figura 2 que la mayoría de los cajones tienen tendencia a producir CO₂ con respecto al tiempo, a excepción de los cajones S₄ y S₆, los cuales aumentan en las primeras 24 h y en el período siguiente medido de 24 a 48 h su tendencia es relativamente constante; siendo notoriamente menor en el cajón S₄.

En los demás cajones, S₁, S₂, S₃, S₅ su tendencia va en aumento; sin embargo, en este caso los cajones con el 15% de contenido de agua son los que presentan mejor comportamiento en cuanto a la producción de CO₂, es decir, en cuanto a la actividad microbiana. En los cajones S₁ y S₃, con el menor contenido de agua se encuentran los microorganismos, con mejor actividad metabólica y únicamente el cajón S₅, con contenido de agua de 30% es uno de los tres mejores cajones en cuanto a las pruebas de respirometría realizadas. En la figura 3 puede observarse la producción de CO₂ a sus distintos tiempos de incubación, 6, 24 y 48 h.

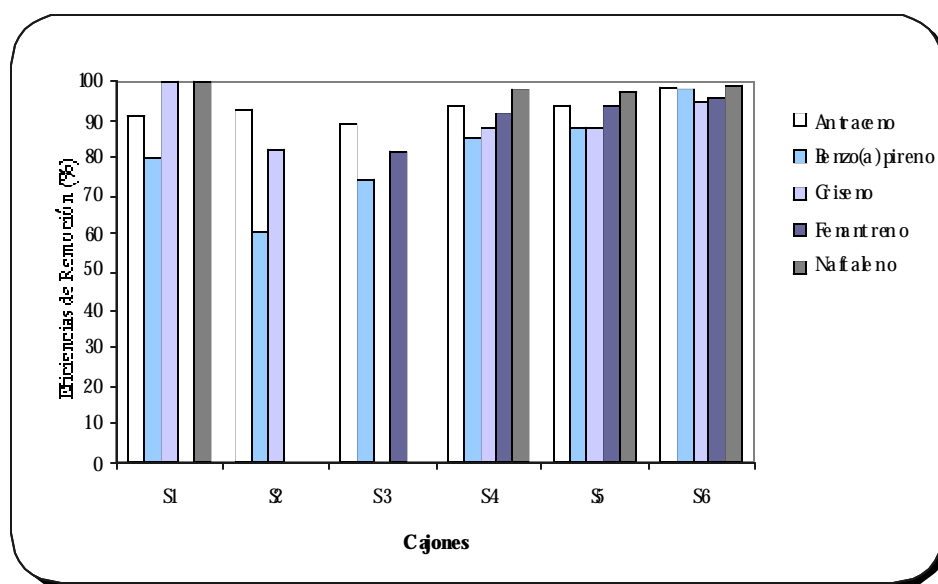


Figura 1. Eficiencia de remoción de los HAP estudiados

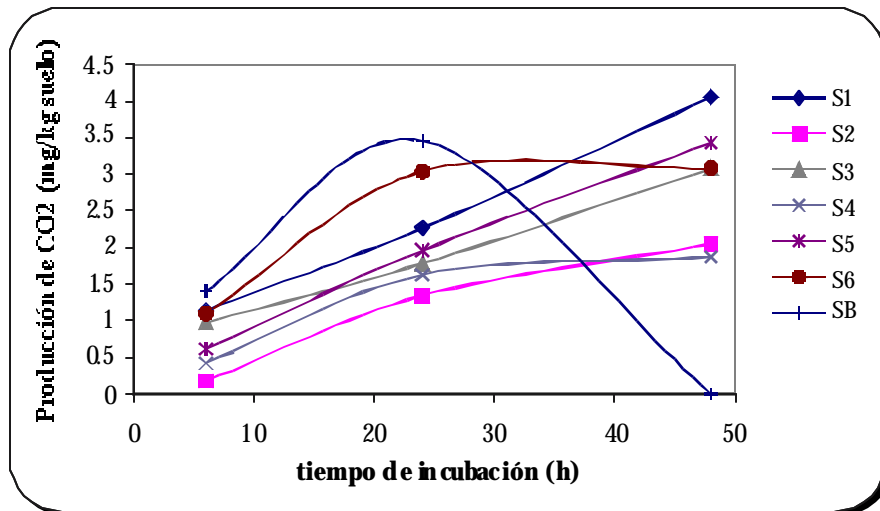


Figura 2. Respiración microbiana en el suelo de los cajones estudiados

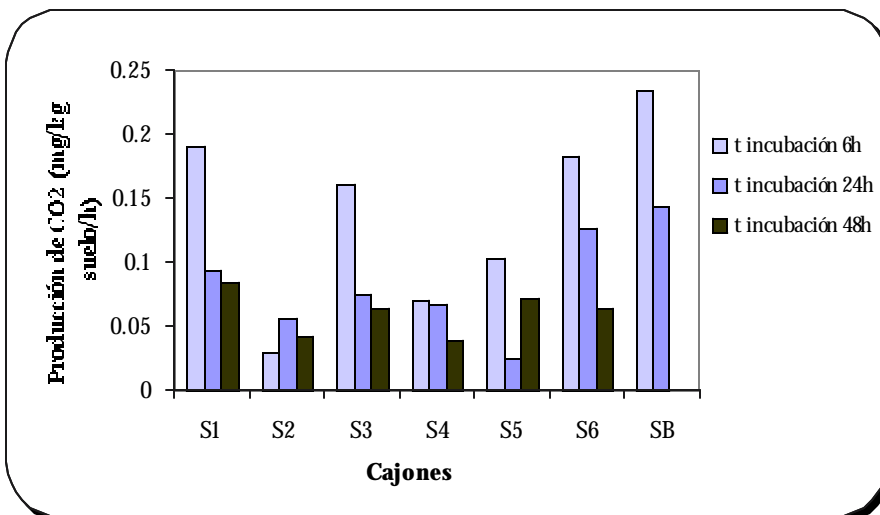


Figura 3. Tasa de respiración microbiana en el suelo

Debido a que las mayores eficiencias de remoción se presentan en los cajones con contenido de agua del 30%, es de suponerse que de igual manera la producción de CO₂ sea mayor con este contenido de agua; sin embargo, la tasa de respiración en el suelo es muy variada, pues a un tiempo de incubación de 6 h, los cajones S₁, S₆, S₃ y S₅ son los que tienen mayor producción de CO₂ (de 0.1901–0.1027 mg/kg de suelo/tiempo de incubación) y los de menor producción, S₄ y S₂ (con 0.0697 y 0.0293 mg/kg de suelo/tiempo de incubación) respectivamente, de igual manera sucede a las 48 h, siendo menor el CO₂ producido que en las primeras horas.

Como puede observarse en la figura 3, en todos los cajones de manera general, se tiene mejor producción a las primeras horas, y conforme es mayor el período, menor es la actividad metabólica que presentan los microorganismos, mostrando en promedio mejor comportamiento el cajón S₆.

De manera muy similar sucede a las 24 h de incubación, cambiando únicamente S₂ y S₅ como los cajones de menor producción. Aunque en estos seis cajones se haya obtenido una mayor eficiencia de remoción, la diferencia entre los miligramos (mg) de CO₂ producido por kilogramo (kg) de suelo por tiempo de incubación (h), puede ser justificado por la población microbiana que

habita en el suelo, considerando que no todos los microorganismos presentes en el suelo desempeñan una actividad metabólica favorecedora para la biodegradación de los HAP.

Para favorecer la producción de CO_2 , diariamente se airearon cada uno de los cajones para estimular a las bacterias heterótrofas presentes en el suelo, las cuales se encargan de la biodegradación de los compuestos de interés.

Conclusiones

La caracterización física, química y biológica del suelo es fundamental para conocer si la atenuación natural y biorremediación son viables como técnicas de saneamiento, pues es parte de la perspectiva microbiológica y el esencial conocimiento de su habitat natural de las poblaciones microbianas degradadoras de hidrocarburos, tales como las *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Anthrobacter*, *Micrococcus* y *Actinobacter*, principalmente.

La adición de un surfactante sirve como coadyuvante a los microorganismos del suelo para degradar los HAP presentes, siempre y cuando la dosis suministrada al suelo no altere la preferencia del hidrocarburo como sustrato al microorganismo.

En general, se obtuvo el 90% de degradación en los hidrocarburos de interés (HAP), siendo el alto contenido de agua factor importante para favorecer la tasa de degradación en un menor período. Teniendo que para un suelo arenoso el contenido de agua constante de 30% presenta mejores eficiencias de remoción que a un 15%.

Experimentalmente, el cajón S_1 con 15% de contenido de agua es el que presenta la mejor eficiencia de remoción para todos los compuestos, principalmente el naftaleno.

De los experimentos en cajones con 30% de contenido de agua el que presenta mejor eficiencia de remoción es el S_6 , con adición de nutrientes y surfactante.

Las gráficas de respirometría evidencian la importancia que hay entre la actividad microbiana y la aireación, comprobando experimentalmente en el suelo que se tomó como blanco (S_B) que después de las 24 horas ya no hay producción de CO_2 , indicando que hay presencia de bacterias heterótrofas degradadoras de hidrocarburos, pero después de cierto tiempo la actividad microbiana

disminuye, debido a que las bacterias no tienen su principal aceptor de electrones, el O_2 .

Considerando que la respiración es un indicador de la actividad microbiana bajo condiciones aerobias, se determina que la atenuación natural y biorremediación son una opción viable y efectiva en suelos arenosos contaminados con HAP, debido a la poca inversión que requiere; lo cual dependerá de las concentraciones y el tipo de contaminante, pues esto determinará la rapidez y la eficiencia que se obtenga.

No se llevó a cabo un análisis estadístico del experimento porque para esto se requiere aumentar el número de cajones experimentales, lo cual para esta etapa no era posible. Sin embargo, debido a que los resultados se consideran muy alentadores se va a continuar la investigación con HAP y se desarrollará el diseño de experimento correspondiente.

Referencias

- Blumer M. (1975). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. *Science*. p. 188.
- Gauger W.K. (1999). *Pruebas de Biotratamiento para el Suelo*. Radian Corporation, Texas.
- Iturbe A.R., Orantes J.L. y Torres L.G. (2002). *Biodegradation of two Anionic Surfactants Employed for Oil-Contaminated-Soils in Situ-Flushing*. Environmental Geosciences.
- John G.F., White (1998). Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol Polyethoxilates in *Pseudomonas Putida*. *Journal of Bacteriology*, pp. 4332-4338.
- Kerr J.M., McMillen S.J., Magaw R.I., Melton H.R y Naughton G. (2001). Risk-Based Soil Screening Levels for Crude Oil: The Role of Polyaromatic Hydrocarbons. The Petroleum Environmental Research Forum, USA.
- Liu-Baozhi, Banks M.K. y Schwab P. (2001). Effects of Soil Water Content on Biodegradation of Phenanthrene in a Mixture of Organic Contaminants. Soil and Sediment Contamination. *An International Journal*. Volumen 10, Issue 6.
- U.S. Army Science Board. (1995). *Infrastructure and Environmental Issue Group, Remediation of Contaminated Army Sites: Utility of Natural*

Attenuation. Draft Report, Department of the Army, Washington, D.C.

Semblanza de los autores

Lilia Corona-Ramírez. Es Ingeniera ambiental egresada del IPN en el año 2002. Realizó la maestría en ingeniería ambiental con especialidad en suelos y agua subterránea en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM. Actualmente forma parte del grupo de saneamiento de suelos y acuíferos del Instituto de Ingeniería de la UNAM, dirigido por la Dra. Rosario Iturbe-Argüelles.

Rosario Iturbe-Argüelles. Ingeniera civil y doctora en ingeniería egresada de la Facultad de Ingeniería, UNAM es investigadora del área de ingeniería ambiental en el Instituto de Ingeniería, principalmente dedicada a la caracterización y saneamiento de suelos contaminados por hidrocarburos desde hace más de diez años. Actualmente dirige el grupo de saneamiento de suelos y acuíferos en el que participan más de 20 académicos y alumnos de posgrado.