

Índice

| | | |
|----|-----------------------------------------------|----|
| | Acciones y medidas de descontaminación | 1 |
| | Fin principal | 1 |
| | Objetivo específico | 1 |
| 1. | Bioremediación | 2 |
| 2. | Bioceldas y biopilas | 2 |
| 3. | Biolabranza o Landfarming | 12 |
| 4. | Procesos de remediación hidráulico biológicos | 16 |
| 5. | Bioventeo | 20 |
| 6. | Bioslurping | 20 |

Acciones y medidas de descontaminación

Fin principal

La eliminación de los peligros y los riesgos que provienen de un sitio contaminado o por lo menos la reducción de estos a un nivel aceptable es el fin primario de estos procesos de remediación.

Medidas de tratamiento ejecutadas con remoción de suelos y su tratamiento sobre el sitio se denominan: On-site.

Medidas de tratamiento sin remoción del suelo contaminado y su tratamiento en el sitio se denominan: In-situ.

Si el suelo es removido y transportado fuera del sitio para su tratamiento entonces se denomina el tratamiento: Ex-situ.

Adecuación: Medidas de descontaminación son adecuadas para:

1. Emergencias ambientales por hidrocarburos de petróleo,
2. Pasivos ambientales sin depósitos de residuos peligrosos como metales pesados o pesticidas,
3. Emergencias y pasivos ambientales cuyas áreas contaminadas con Hidrocarburos presentan concentraciones de contaminantes menores a los 50 - 60000 [mg/Kg TS].

Objetivo específico

La degradación (mineralización) de todos los contaminantes en el suelo es el objeto de cualquier proceso de remediación de este tipo. Las estrategias y medidas de descontaminación deberán considerar el carácter químico de los contaminantes, sus formas de conjugación, sus especies químicas y sus concentraciones. Se debe perseguir el eliminar los contaminantes por el camino mas simple y directo. Pero no es de evitarse que los productos de la descomposición de los contaminantes (CO₂, H₂O, metabolitos secundarios) sean transferidos a otros medios o permanezcan en el suelo. Además el fenómeno de la transferencia de contaminantes de una fase a otra debe de ser controlado por medio de otras medidas adicionales.

En este grupo de medidas de bioremediación se hallan las siguientes variantes: (a) remediación biológica, (b) remediación hidráulica-biológica, (c) remediación neumática-biológica, (d) procesos fisico-químicos combinados con bioremediación, (e) procesos térmicos y de extracción y de separación combinados con ésta.

1. Bioremediación

La bioremediación de suelos puede llevarse a cabo con o sin la excavación de los suelos contaminados. La bioremediación consiste en la instauración de las condiciones físicas y bioquímicas ideales para que las poblaciones de microorganismos autóctonas o plantas mineralicen los contaminantes o los transformen en compuestos no peligrosos.

Debido a que las plantas autóctonas en la mayoría de los casos presentan un Rizoma relativamente pequeño esta limitada su actividad a la capa superficial del suelo. Las raíces de estas plantas no pueden penetrar en estratos mas profundos y tomar, almacenar y metabolizar allí los contaminantes. A ello se agrega que la bio-disponibilidad de los contaminantes para estas plantas se halla condicionada al tipo de suelo y a las condiciones prevalecientes en el sitio, por ello y debido también a los largos ciclos reproductivos de ellas se halla limitada la bioremediación con plantas (Phytoremediación) a solo algunos casos específicos.

Las ventajas de estos procesos radican en la gran capacidad de adaptación de los microorganismos a un rango variado de condiciones, estos microorganismos son también capaces de degradar los contaminantes (Mineralización de la estructura química original del contaminante orgánico a CO_2 y H_2O). Estos procesos resguardan en gran medida la estructura y funciones del suelo y son también capaces de transformar los contaminantes en relativamente cortos plazos. Como sus principales desventajas se han considerado la formación de metabolitos de igual toxicidad

2. Bioceldas y Biopilas

Tanto las biopilas como las bioceldas se utilizan con el fin de degradar biológicamente contaminantes orgánicos principalmente hidrocarburos de petróleo. El termino bioceldas se refiere a la base aislante que se construye para contener una biopila y donde se realizara el tratamiento controlado.

Los contaminantes orgánicos que son destruidos en estos procesos de tratamiento son principalmente hidrocarburos alifáticos (alcanos y ciclo-alcanos) e hidrocarburos aromáticos (mono- y poli-aromáticos de hasta tres anillos bencénicos). Estos métodos se han utilizado también con éxito en el tratamiento de suelos contaminados con explosivos como el TNT. Los contaminantes pueden ser biodegradados completamente a CO_2 y H_2O , lo que es considerado como mineralización o son biodegradados parcialmente a compuestos intermedios (metabolitos), los cuales pueden ser mas tarde mineralizados o ser absorbidos en la matrix del suelo. El sendero mas común de la biodegradación es la oxidación de los hidrocarburos catalizada biológicamente por las enzimas de los microorganismos. La reacción de oxidación de los hidrocarburos bio-disponibles comienza cuando una enzima ataca un grupo terminal Metileno (CH_2) de las

cadena de carbono de los hidrocarburos como se aprecia en la figura 17 con el fin de obtener compuestos metabolizables. El resultado de la inclusión de un átomo de Oxígeno (oxidación primaria) es hidróxilo ($R-CH_2-OH$), la inclusión de un segundo átomo de oxígeno (oxidación secundaria) conduce a la formación de un ácido graso ($R-COOH$) o a la formación de un Ester ($R-CH_2-COO-R$). A esto sigue la repetición de este proceso de oxidación de el otro extremo de la cadena del hidrocarburo con la consecuente formación de un segundo grupo terminal Hidroxilo. Una vez realizado esto, las cadenas de carbón son cortadas en trozos mas pequeños y de esta forma introducidos en los ciclos metabólicos de los microorganismos. Los principales grupos de microorganismos que han sido identificados como miembros activos de consorcios biodegradantes de hidrocarburos son mostrados es la figura 18. Entre estos se hallan: bacterias, hongos, levaduras, actinomicetos y algas microscópicas.

Figura 1 Degradación biológica de hidrocarburos alifáticos

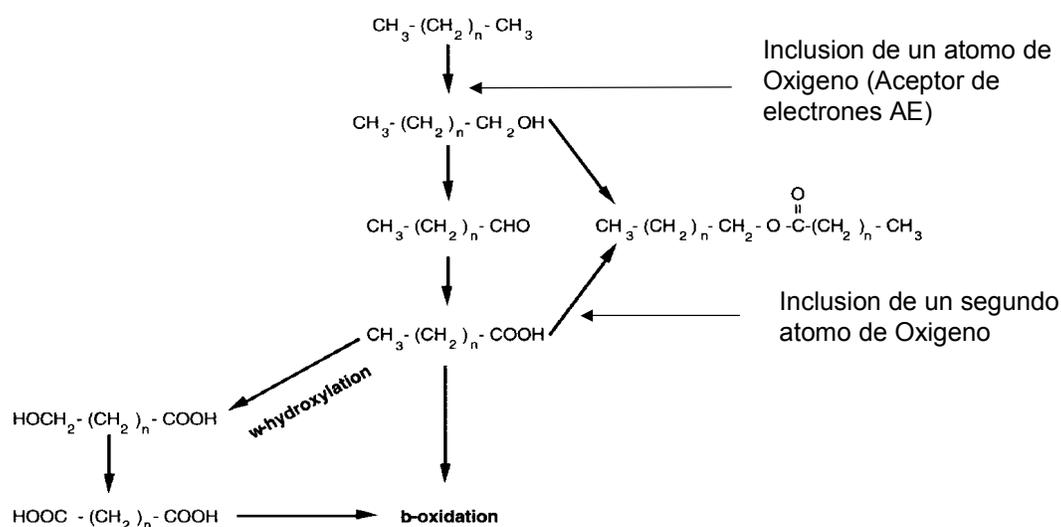


Figura: Oxidación de n-Alcanos por ataque al grupo terminal de Metileno (Britton,1984)

Figura 2 Microorganismos, que han sido identificados con frecuencia como miembros de consorcios biodegradantes de contaminantes en suelos

Bacterias

Achromobacter
Acinetobacter
Actinomyces
Aeromonas
Alcaligenes
Arthrobacter
Azotobacter
Bacillus
'Bacterium'
Brevibacterium
Caulobacter
Chromobacterium
Clostridium
Corynebacterium
Cytophaga
Desulfovibrio
Erwinia
Flavobacterium
Hyphomicrobium
Leptothrix
Methanobacterium

Alcaligenes denitrificans
Arthrobacter globiformis
Arthrobacter sp.
Bacillus megaterium
Bacillus sp.
Berijerinckia sp.
Flavobacterium sp.
*Methanobacteriaceae**
Mycobacterium sp.
Mycobacterium vaccae
Nitrosomonas europaea
Nocardia corallina
Nocardia erythropolis

Methanomonas
Methylococcus
Micrococcus
Microcystis
Micromonospora
Mycobacterium
Nocardia
Proteus
'Pseudobacterium'
Pseudomonas
Sarcina
Serratia
Sphaerotilus
Spirillum
Streptomyces
Thiobacillus
Vibrio
Xanthomonas

Nocardia sp.
Pseudomonas aeruginosa
Pseudomonas cepacia
Pseudomonas fluorescens
Pseudomonas glatheri
Pseudomonas mendocina
Pseudomonas methanica
Pseudomonas paucimobilis
Pseudomonas putida
Pseudomonas sp.
Pseudomonas testosteroni
Pseudomonas vesicularis

Algas

Prototheca

Levaduras y Hongos

Absidia
Acremonium
Aspergillus
Beauvaria
Botrytis
Candida
Cephalosporium
Chaetomium
Chloridium
Chrysosporium
Cladiosporium
Claviceps
Cochliobolus
Colleotrichum
Cryptococcus
Cunninghamella
Cylindrocarpon
Debaryomyces
Dematium
Endomyces
Epicoccum
Fusarium
Geotrichum
Gliocladium
Graphium
Hansenula
Helicostylum
Helminthosporium
Humicola
Monilia

A estos grupos de microorganismos que efectúan la degradación de contaminantes orgánicos por las vías aeróbica y anaeróbicas son de añadirse otros grupos de microorganismos de reciente descubrimiento, los cuales en vez de utilizar Oxígeno como aceptor de electrones utilizan fuentes alternativas de aceptores de electrones bajo condiciones anaeróbicas o anoxicas (ver tabla 7), cuya eficiencia energética es mucho menor que la del oxígeno (ver tabla 8).

Esto significa que los microorganismos obtienen mas energía para su crecimiento y reproducción cuando utilizan Oxígeno, que cuando utilizan otro aceptor de electrones. Debido a que en muchos tipos de suelos las sustancias que pueden ser utilizados como los aceptores de electrones de menor eficiencia energética abundan, estos ayudan a reducir la carga de contaminantes de manera significativa, siempre y cuando estos y las bacterias asociadas a ellos se encuentren presentes:

Tabla 1 Grupos de bacterias que utilizan otros aceptores de electrones para realizar la biodegradación de contaminantes orgánicos

| Aceptor de electrones | Grupo de bacterias envuelto en la biodegradación |
|-----------------------|--------------------------------------------------|
|-----------------------|--------------------------------------------------|

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nitrato (NO ₃ ⁻) | Denitrificantes |
| Sulfato (SO ₄ ⁻²) | Bacterias reductoras de sulfatos |
| Fe (III), Oxi-Hidroxidos de Hierro como Geothith (α -FeOOH), Akaganith (β -FeOOH), Hematit (Fe ₂ O ₃) Magnetit (Fe ₃ O ₄). | Bacterias desimilatorias reductoras de Hierro como: GS-15 bacteria estricta anaerobia (Lovley et al., 1988) Geovibrio ferrireducens PAL 1, Obligada anaerobia, No fermentativa, gram negativa Vibrio (Caccavo et al., 1996) SES-3 bacteria estricta anaerobia (Laverman et al., 1995) Schwanella putrefaciens (Lovley et al., 1994) Bacteris termofilicas SA-01 y NMX2 (Kieft et al., 1999) |
| Mn (IV) Oxi-Hidroxidos de Manganeseo | Bacterias reductoras de sulfat y Bacterias desimilatorias reductoras de Hierro |
| CO ₂ | Bacterias metano génicas |

Tabla 2 Entalpías de reacción de los distintos procesos aeróbicos, anoxicos y anaeróbicos

| Proceso | Reacción | ΔG° [KJ] |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Respiración aeróbica | $R-CH_2-O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ | - 502,3 |
| Denitrificacion | $R-CH_2-O + \frac{4}{5}NO_3 \rightarrow CO_2 + \frac{7}{5}H_2O + \frac{2}{5}N_2$ | - 476,8 |
| Reducción de Manganeseo (IV) | $R-CH_2-O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow CO_2 + 3H_2O + 2Mn^{+2}$ | - 340,3 |
| Reducción de Hierro Fe(III) | $R-CH_2-O + 4Fe(OH)_3 + 4H^+ \rightarrow CO_2 + \frac{7}{5}H_2O + \frac{2}{5}N_2$ | - 115,0 |
| Reducción de sulfato | $R-CH_2-O + \frac{1}{2}SO_4^{-2} + \frac{1}{2}H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O + \frac{1}{2}HS^-$ | - 104,7 |
| Formación de Metano | $R-CH_2-O \rightarrow CH_4 + CO_2$ | -92,9 |

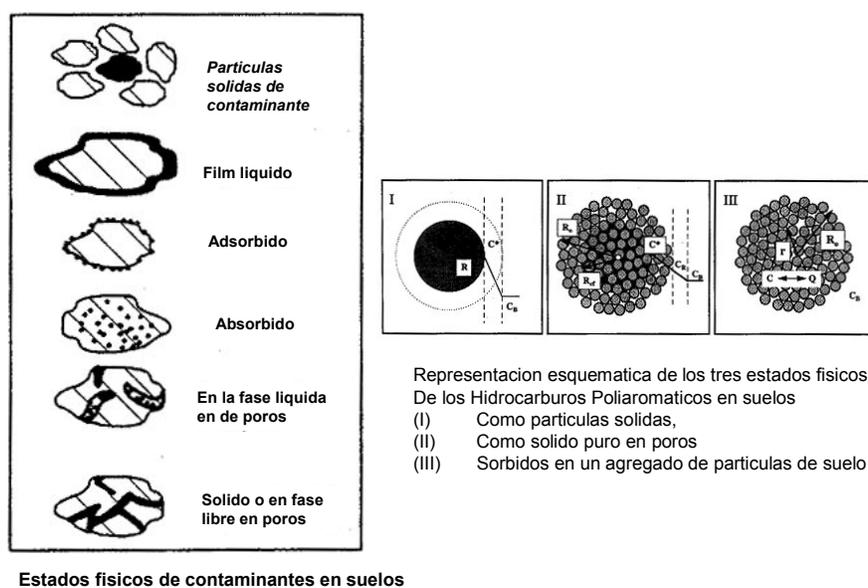
La biodegradación en biopilas y bioceldas esta condicionada por los siguientes factores:

1. Una biodegradación rápida se efectúa bajo condiciones aeróbicas,

2. El estado en el cual se encuentran los contaminantes determina la evaporación, la absorción y la biodisponibilidad de los contaminantes,
3. Las propiedades físico-químicas de los contaminantes orgánicos como lo son la solubilidad, la presión de vapor, la viscosidad y la densidad abarcan amplios rangos por tratarse de mezclas de hidrocarburos (Figuras 20 y 21),
4. El contenido de agua, la frecuencia de aeración y el contenido de nutrientes son los factores que regulan la biodegradación óptima (Figura 22).

Una vez que una fuga de contaminantes ha sucedido estos se pueden infiltrar en el suelo según sus propiedades físico-químicas (viscosidad y densidad), pueden disolverse en el agua (solubilidad) presente en las partículas del suelo tanto en los macro poros (entre partículas) como en los micro poros (dentro de las partículas), disolverse en el film de agua que rodea las partículas o disolverse en el agua de un acuífero, estar absorbidos o adsorbidos en la superficie de las partículas o en forma de gránulos sólidos .

Figura 3 Estados de los contaminantes orgánicos (hidrocarburos) en suelos



Las propiedades físico-químicas determinan que tan rápido se infiltran en el suelo (viscosidad cinemática), que tan rápido se disuelven en el agua (solubilidad), que tan rápido se evaporaran (presión de vapor y punto de ebullición), hasta que punto en el acuífero se hunden (densidad), que tanto son absorbidos en la matriz del suelo sobre

todo en la fracción orgánica (coeficiente de retardación R, coeficiente octanol-agua K_{OW} , coeficiente de absorción K_{OC} , Coeficiente de partición K_d).

Figura 4 Propiedades físico-químicas de hidrocarburos

Propiedades físico-químicas de algunos hidrocarburos

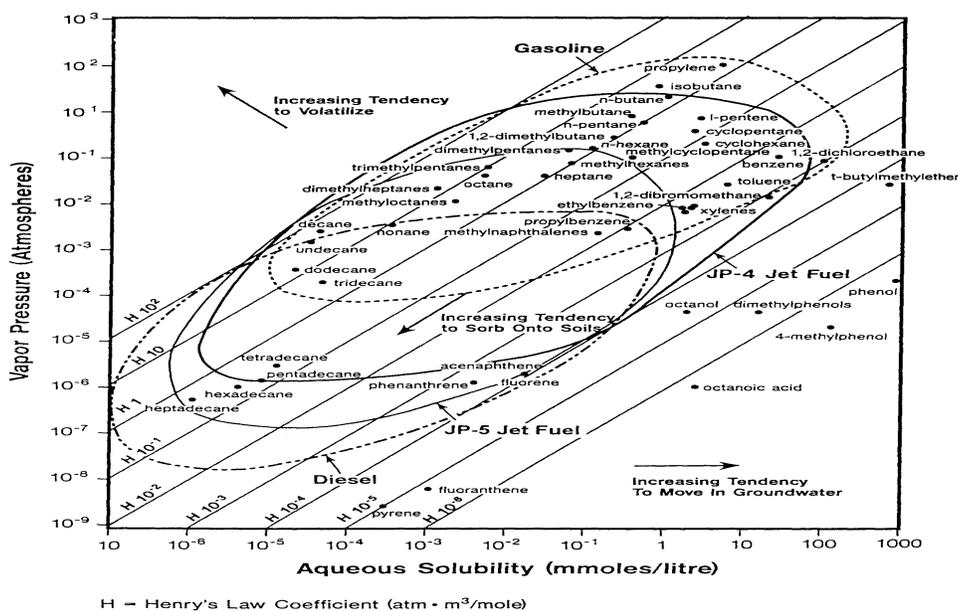
| Contaminante | Solubilidad en agua [mg/l] a 25 °C | Densidad [g/l] a 20 °C |
|------------------|------------------------------------|------------------------|
| Gasolina | 4 - 50 | 0,80 – 0,93 |
| Benceno | 1800 | 0,88 |
| Fenol | 87000 | 1,05 |
| Naftaleno | 30 | 1,16 |
| Tetracloretileno | 150 | 1,62 |

Propiedades físico-químicas de los HPA

| HPA | Nr. de anillos | mM ¹⁾ [g/mol] | Wlk ²⁾ [mg/l] | Dd ³⁾ [torr] | log K_{ow} ⁴⁾ |
|------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Naphthalin | 2 | 128 | 30,0 | 4,9•10 ⁻² | 3,37 |
| Acenaphthylen | 3 | 152 | 3,93 | 2,9•10 ⁻² | 4,07 |
| Acenaphthen | 3 | 154 | 3,47 | 2,0•10 ⁻² | 4,33 |
| Fluoren | 3 | 166 | 1,98 | 1,3•10 ⁻² | 4,18 |
| Phenanthren | 3 | 178 | 1,29 | 6,8•10 ⁻⁴ | 4,46 |
| Anthracen | 3 | 178 | 0,07 | 2,0•10 ⁻⁴ | 4,45 |
| Fluoranthen | 4 | 202 | 0,26 | 6,0•10 ⁻⁶ | 5,33 |
| Pyren | 4 | 202 | 0,14 | 6,9•10 ⁻⁷ | 5,32 |
| Benz[a]anthracen | 4 | 228 | 0,014 | 5,0•10 ⁻⁹ | 5,61 |
| Chrysen | 4 | 228 | 0,002 | 6,3•10 ⁻⁷ | 5,61 |
| Benzo[b]fluoranthen | 5 | 252 | 0,0012 | 5,0•10 ⁻⁷ | 6,57 |
| Benzo[k]fluoranthen | 5 | 252 | 0,0006 | 5,0•10 ⁻⁷ | 6,48 |
| Benzo[a]pyren | 5 | 228 | 0,0038 | 5,0•10 ⁻⁷ | 6,04 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 5 | 278 | 0,0005 | 1,0•10 ⁻¹⁰ | 5,97 |
| Indeno[1,2,3-c,d]pyren | 6 | 276 | 0,062 | 1,0•10 ⁻¹⁰ | 7,66 |
| Benzo[g,h,i]perylene | 6 | 276 | 0,0003 | 1,0•10 ⁻¹⁰ | 7,23 |

1) Masa molecular, 2) Solubilidad, 3) Presión de vapor, 4) Coeficiente Octanol - Agua

Figura 5 Solubilidad y presión de vapor de hidrocarburos



Relacion entre presion de vapor y solubilidad en agua

Los factores que regulan las condiciones optimas de biodegradación son:

4. La concentración del contaminante,
5. El contenido de agua,
6. El valor del pH,
7. El contenido de oxigeno (aeración) y
8. La concentración de nutrientes en el suelo.

La influencia de estos factores y su rango optimo para la bioremediación se dan en la siguiente tabla

Tabla 3 Factores que influncian la biodegradación y rangos óptimos

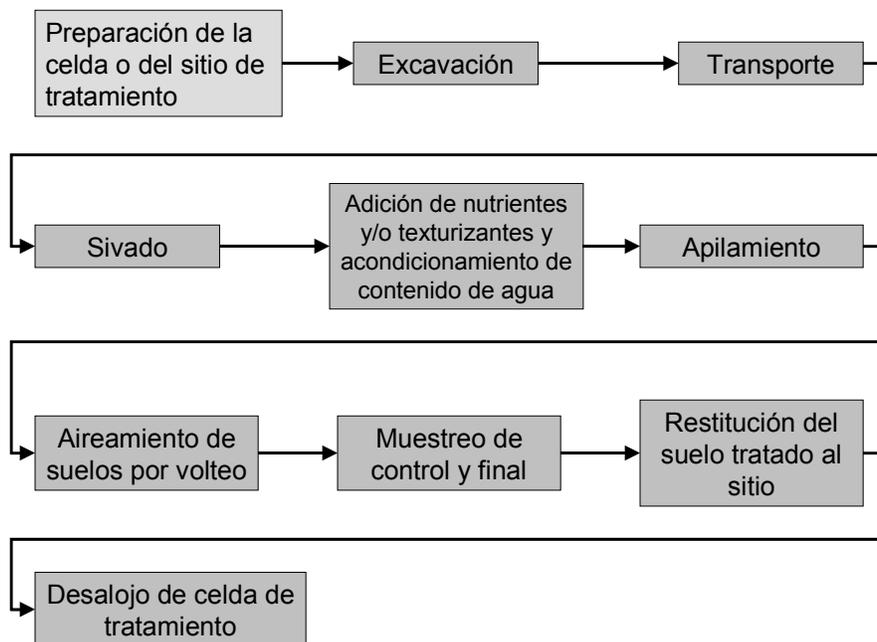
| Parametro | Efecto sobre la biodegradacion | Rango <i>optimo</i> |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Concentracion de contaminante | - Efectos toxicos - El gradiente de concentracion influencia la biodisponibilidad y la biodegradabilidad de contaminantes | - Limitacion de biodegradacion por una concentracion muy alta o muy baja |
| Contenido de Agua | - Influencia sobre la solubilidad de los contaminantes y por ende sobre la biodisponibilidad - Influencia sobre el transporte de contaminantes, nutrientes oxigeno y metabolitos | - 40 – 60 % de la capacidad maxima de retencion de agua |
| Temperatura | - Influencia sobre las tazas de Difusion, Solubilidad y Volatilizacion - Influencia sobre la actividad biologica | - (<i>mesophilico</i>) 30 - 40°C |
| Valor de pH | - Influencia sobre los procesos de Sorpcion y Desorcion - Influencia sobre la actividad biologica | - Bacterias: pH 6,0 – 7,5 - Hongos: pH 4,5 – 6,0 |
| Concentracion de oxigeno | - Influencia sobre la actividad biologica y con ello sobre la biodegradacion de los contaminantes | - > 1 Vol.-% |
| Nutrientes | - Influencia sobre la actividad biologica | - C:N:P ~ 50:4:1 |

El diagrama de flujo general del proceso de tratamiento por biopilas ya sea on-site o ex-situ se presenta en la figura 22. La ejecución de la excavación presupone que el área y la profundidad y con ello el volumen de suelos a ser retirados son conocidos aproximadamente o la presencia de los contaminantes se vaya determinando conforme avanza la excavación. El sitio de tratamiento debe de ser preparado (allanado) para poder construir una celda aislante para evitar un desalojo descontrolado de lixiviados al medioambiente.

Estas bioceldas constan usualmente de un geo-textil, una geo-membrana de HDPE, una capa de arcilla compactada y un sistema de drenaje y recolección de lixiviados y aguas de lluvia. El cribado de suelos es opcional y depende de los componentes del suelo; rocas, raíces u otros materiales como lo son escombros de construcción u residuos sólidos mezclados con el suelo.

La adición de soluciones de nutrientes (fertilizantes de Nitrógeno y Fósforo), la adición de soluciones de tensoactivos y el acondicionamiento del contenido de agua para imponer condiciones optimas de biodegradación son parte integral de este proceso de tratamiento.

En que medida deben ser aplicados estos pasos de preparación del suelo depende de las condiciones previas que presente el tipo de suelo a tratar, las cuales tienen que ser determinadas antes de este ajuste. En la figura 23 se muestra en especial el flujo de operaciones y el esquema general del proceso de tratamiento por bioceldas.

Figura 6 Diagrama de flujo del tratamiento por biopilas o bioceldas

El proceso de tratamiento por biopilas puede presentar dos alternativas en su operación: (a) pasivas o se estáticas y (b) activas o dinámicas se muestran en la figura 24. La operación se refiere al método de aireamiento utilizado en la biopila y a la altura de las mismas.

En vista de las investigaciones llevadas a cabo en este campo se considera que las biopilas estáticas, con un aireamiento pasivo por difusión de oxígeno del aire en la biopila, solo pueden tener una altura máxima de 1,5 m, en cambio las biopilas dinámicas, con un aireamiento activo con aire comprimido, pueden alcanzar alturas de aproximadamente 3 m. El aireamiento activo puede realizarse por volteo con trascabos o por inyección directa de aire comprimido.

Figura 7 Sistema de tratamiento por bioceldas

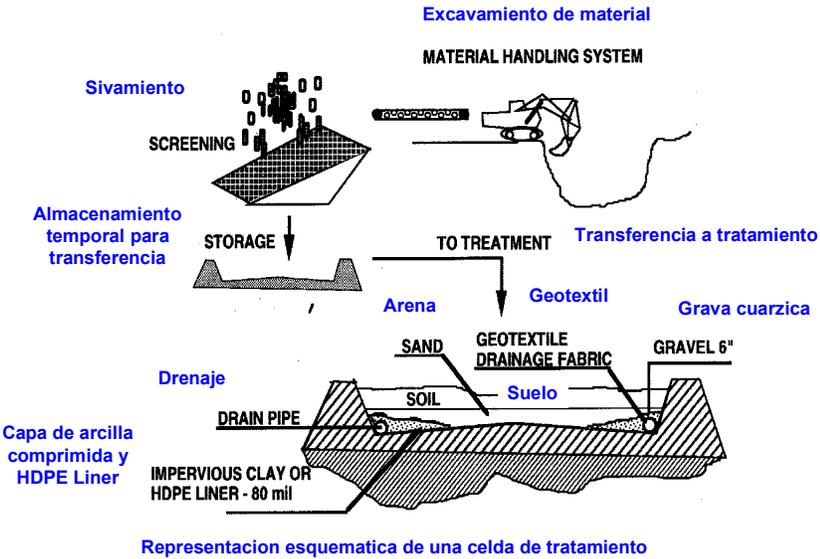
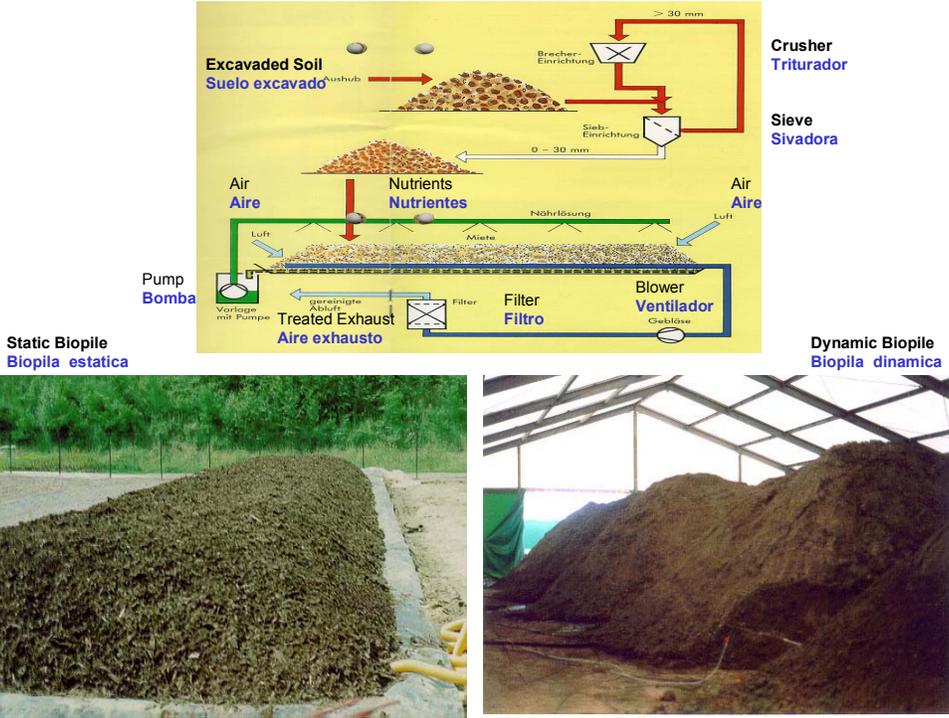


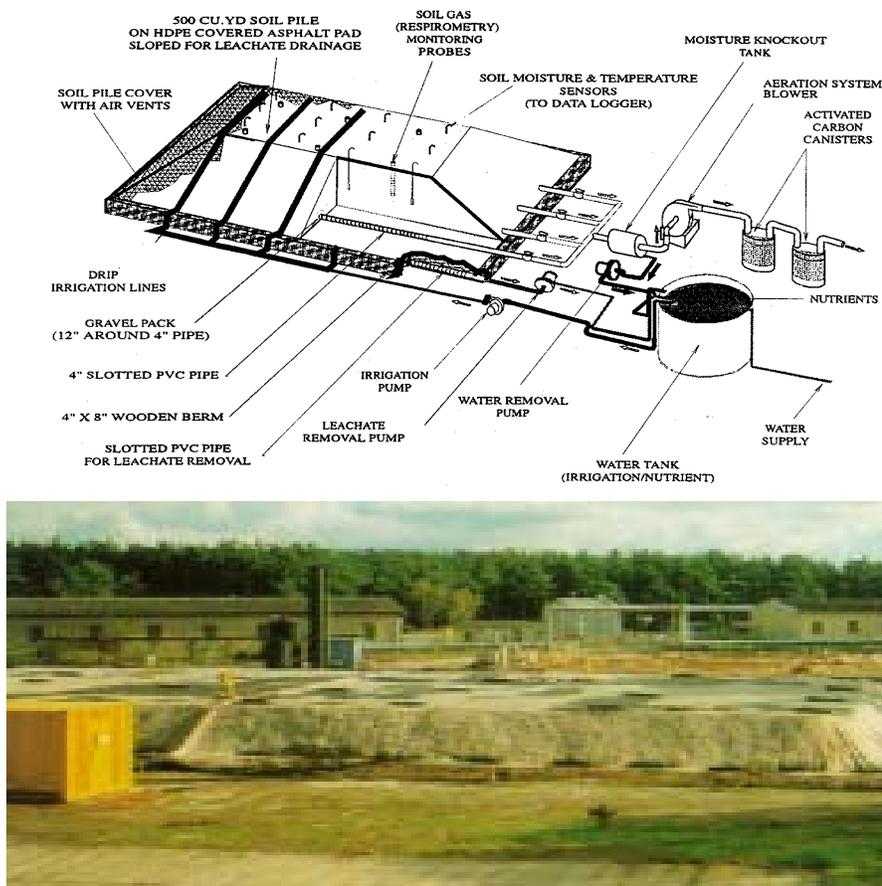
Figura 8 Esquema del proceso con biopilas



En los casos mostrados arriba se trata de biopilas de dimensiones relativamente pequeñas o de biopilas en una planta de tratamiento bajo techo, en el caso de grandes

volúmenes y un tratamiento on-site se tienen que tomar otras consideraciones debido a la extensión y volumen de suelo a tratar. En la siguiente figura se muestra un ejemplo de una biopila e una biocelda on-site, la cual ha sido cubierta con una membrana y tiene un sistema de tratamiento de lixiviados.

Figura 9 Esquema del diseño y ejemplo de una biopila on-site



3. Biolabranza o Landfarming

Landfarming es una tecnología para la remediación de suelos que reduce las concentraciones de hidrocarburos de petróleo por biodegradación. Esta tecnología implica generalmente el arar los suelos contaminados (cuando la contaminación es superficial) o removiéndolos y depositarlos en la superficie del sitio o sus inmediaciones en una capa delgada y el estimular la actividad microbiana aeróbica dentro de los suelos a través de la aireación por arado con la adición de nutrientes y de la humedad necesaria. La actividad microbiana así impulsada da lugar a la degradación por respiración aeróbica de los componentes fijados por adsorción del producto de petróleo.

Si los suelos están contaminados a muy poca profundidad (es decir a, menos de 1 m de la superficie) es posible estimular la actividad microbiana sin la excavación de los suelos. Si el suelo contaminado alcanza una profundidad de mas de 1 m, el suelo se deben excavar y colocar en la superficie del sitio.

Adecuación: Landfarming se ha mostrado eficaz en la reducción de las concentraciones de casi todos los componentes de los productos de petróleo encontrados típicamente en los sitios contaminados. Los productos de petróleo contienen generalmente cientos de diversos componentes que poseen un amplio rango y gama de volatilidades. En general la gasolina y el diesel contienen componentes con suficiente volatilidad para evaporarse en gran medida durante la aplicación de landfarming. Los productos de petróleo más ligeros contenidos por ejemplo en la gasolina tienden a ser eliminados en mayor medida por la evaporación debida al labrado o al arando que por los procesos de la biodegradación aeróbica del landfarming. Dependiendo de las disposiciones jurídicas para las emisiones al aire de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se puede necesitar controlar las emisiones de VOC. El control implica el capturar de los vapores antes de que se emitan a la atmósfera, pasándolos por un proceso apropiado del tratamiento, y después emitirlos a la atmósfera.

Los productos de petróleo con puntos de ebullición mas altos por ejemplo el diesel contienen porcentajes más bajos de componentes volátiles ligeros, los cuales abundan en la gasolina. La biodegradación de estos productos de petróleo es más significativa que la reducción debida a la evaporación. Productos de petróleo más pesados por ejemplo aceites de calefacción o aceites lubricantes no se evaporan durante la aireación por landfarming. El mecanismo dominante de reducción de estos productos de petróleo es la biodegradación. Los componentes del petróleo con pesos moleculares altos como los que se encuentran en los aceites lubricantes y de calefacción y en un grado inferior en keroseno y diesel, requieren un período de tiempo más largo para ser degradados que los componentes de gasolina.

Principios de operación: El suelo contiene normalmente una gran cantidad de microorganismos diversos incluyendo bacterias, algas, hongos, protozoos y actinomicetos. En los suelos bien drenados, que son los más apropiados para landfarming, estos organismos son generalmente aerobios. De estos organismos, las bacterias son las más numerosas y el grupo bioquímico mas activo, lo cual conduce a una baja en el contenido de oxígeno en el suelo. Las bacterias requieren además una fuente de carbón para el crecimiento de las células y una fuente de energía para sostener sus funciones metabólicas requeridas para su crecimiento. Las bacterias también requieren el nitrógeno y el fósforo para su crecimiento. Aunque los microorganismos están generalmente presentes en el suelo en cantidades y tipos suficientes, en tiempos recientes se han empezado a aplicar formulaciones de microorganismos y Tensoactivos para el tratamiento del suelo o se han aplicado materiales auxiliares como estiércol o residuos orgánicos composteados, semi-degradados.

El material auxiliar que se incorpora sirve para aumentar a población microbiana y proporciona los nutrientes adicionales además de mejorar la aeración al aumentar la porosidad del material. El proceso metabólico usado por las bacterias para producir energía requiere un aceptador terminal de electrones para oxidar enzimáticamente la fuente de carbón y convertirla en dióxido de carbono y agua (mineralización).

Los microbios son clasificados por el carbón y las fuentes del aceptador terminal de electrones que utilizan para realizar sus procesos metabólicos. Bacterias que utilizan compuestos orgánicos por ejemplo los componentes del petróleo y otros componentes naturales como su fuente del carbón son denominados: heterótrofos. Los que utilizan carbón inorgánico o componentes inorgánicos que lo contienen por ejemplo el dióxido de carbono se les denomina: autotróficos. Bacterias que utilizan oxígeno como su aceptador terminal de electrones se les denomina: bacterias aeróbicas. Las bacterias que utilizan otros aceptadores terminales de electrones por ejemplo el nitrato o el sulfato se les denomina: bacterias anaeróbicas. Los que pueden utilizar otros aceptadores terminales de electrones o el oxígeno se les denomina: Microorganismos facultativos. Para el proceso de degradación durante el landfarming aplicado a los hidrocarburos de petróleo son importantes solamente las bacterias heterotróficas aeróbicas o las facultativas. La eficiencia del proceso depende de tres categorías de parámetros: (a) características del suelo, (b) características constitutivas propias de los contaminantes y (c) las condiciones climáticas.

La textura del suelo afecta la permeabilidad, el contenido de agua, y la densidad aparente del suelo. Para asegurarse de que la adición del oxígeno (por labrando o arando), la distribución de nutrientes y el contenido de agua de los suelos se puedan mantener dentro de rangos efectivos de degradación, se debe considerar la textura de los suelos. Los suelos que tienden a aglomerarse (por ejemplo las arcillas) son difíciles de airear y dan por ello lugar a concentraciones de oxígeno bajas. Es también difícil distribuir uniformemente los nutrientes en ellos. También conservan el agua por períodos mas largos de tiempo después de un acontecimiento de precipitación pluvial.

Aunque casi todos los componentes en los productos de petróleo encontrados típicamente en los sitios contaminados son biodegradables cuanto más compleja es la estructura molecular del componente cuanto más difícil y menos rápido es su tratamiento biológico. Los componentes alifáticos y mono-aromáticos en su mayoría con pesos moleculares bajos (nueve átomos o menos del carbón) se biodegradan más fácilmente que componentes orgánicos alifáticos o poli-aromáticos con pesos moleculares altos.

La aplicación típica del proceso ocurre al aire libre, por lo tanto, se expone el suelo a los factores climáticos incluyendo la precipitación, el viento y la radiación solar así como a la variación de la temperatura ambiental. El agua de lluvia la cual cae directamente o fluye en el área de tratamiento aumentará el contenido de agua del suelo y causará erosión hídrica. Durante y después de un acontecimiento significativo de precipitación, el contenido de agua de los suelos puede estar temporalmente por encima del requerido para una actividad bacteriana eficaz. Por otra parte, durante períodos de la sequía, el contenido de agua puede estar por debajo del nivel óptimo, en este caso

agua adicional deberá de ser agregada. La erosión eólica de los suelos puede ocurrir durante períodos ventosos y particularmente durante las operaciones la labranza o arado. La erosión del viento puede ser limitada arando suelos en hileras y aplicando agua periódicamente durante la labranza por aspersión. En regiones cálidas semi-secas se puede aplicar Landfarming durante todo el año.

La aplicación del Landfarming incluye la preparación del sitio de tratamiento, excavación del suelo en su caso, construcción de caminos de acceso al sitio de tratamiento, trazado de líneas de arado, construcción del sistema de recolección del lixiviado y colocación de sistemas de tratamiento previo del suelo por ejemplo, destrozando, mezclando y rectificación de humedad y control del pH, construcción de celdas e instalaciones apropiadas.

Para apoyar el crecimiento bacteriano, el valor de pH del suelo debe estar dentro del rango de pH entre 6 y 8, con un valor alrededor de 7 como valor óptimo. Los suelos con valores de pH fuera de este rango requerirán el ajuste del pH antes y durante las operaciones de landfarming. El pH del suelo puede ser elevado a través de la adición de la cal y ser bajado agregando el azufre elemental o soluciones de este. La aplicación de cal ha sido muy criticada para una aclaración a este respecto vea (recomendaciones del grupo de trabajo de la Profepa de 1997-1998).

Los microorganismos del suelo requieren para su crecimiento una humedad apropiada. Una humedad excesiva en el suelo restringe el movimiento del aire (por convección y difusión) a través de la superficie hacia el interior del suelo de tal modo que reduce la disponibilidad del oxígeno que es necesario para los procesos metabólicos bacterianos aerobios. En general se puede decir que el suelo debe estar húmedo pero no debe de estar tan húmedo que el agua escurra por goteo del suelo o éste tenga apariencia de lodo. El rango ideal de humedad del suelo (contenido de agua) está entre 40 - 60% de la capacidad máxima de retención del suelo. En dependencia del peso entre 12 - 30% del peso total del suelo. Periódicamente la humedad debe de ser controlada y en su caso debe de ser agregada porque los suelos de otra manera pueden llegar a researse como resultado de la evaporación, que aumenta durante las operaciones de la aireación es decir el labrando y/o arando o durante las épocas cálidas del año. La acumulación excesiva de humedad puede ocurrir en zonas con alta precipitación o cuando el drenaje es pobre o deficiente. Estas condiciones se deben considerar cuando se diseñe el proceso o se planee su aplicación. Una cubierta impermeable por ejemplo puede atenuar la erosión hídrica o eólica excesiva debida a la infiltración y al viento.

Sistemas de desalajo y manejo de aguas para el control de lixiviados y precipitaciones son necesarios evitar la saturación en el área del tratamiento y para evitar arrastre de sólidos. Esta agua de salida es controlada generalmente por zanjas de tierra que interceptan y dirigen el flujo de agua a una fosa, carcamo o tanque de retención y almacenamiento. Esta agua puede ser tratada antes de reutilizarse en el proceso o debe de ser tratada antes de descargarse. El sistema de recolección de aguas y lixiviados es también importante para evitar una contaminación de acuíferos.

La aplicación de nutrientes al suelo en solución (Nitratos, Fosfatos y Sulfatos) debe de ser cuidadosa, debido a que un exceso de estos pueden inhibir el metabolismo microbiano. Tanto el control de la humedad, de los nutrientes y del pH debe de hacerse de manera regular y deben de ser ajustados por aspersión en caso dado. Si la época del año en la cual se planea llevar a cabo la aplicación de este proceso de tratamiento coincide con la época de lluvia y esta es mayor a 750 mm/m² entonces es de considerarse la aplicación de una cubierta plástica.

Tabla 4 Ventajas y desventajas del landfarming

| Ventajas | Desventajas |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Simple de diseñar e implementar | Grados de reducción superiores a 95% son muy difíciles de alcanzar |
| Tiempos cortos de tratamiento usualmente entre 6 meses y 2 años bajo condiciones ideales | No es efectivo para concentraciones superiores a los 50 000 mg/kg de HTP |
| Costos aproximados entre 300 – 600 pesos/tonelada de suelo contaminado (costos dados por USEPA) | La presencia de metales pesados por encima de 2500 mg/kg puede inhibir el crecimiento de los microorganismos |
| Efectivo para la reducción de contaminantes orgánicos con tasas de biodegradación bajas | Fraciones volátiles tienden a evaporarse en vez de ser biodegradadas |
| | Tienden a ocupar una gran extensión de tratamiento, se generan vapores y polvo durante el arado, requiere de un aislamiento de base y de un sistema de recolección de aguas y lixiviados |
| Información obtenida de la USEPA http://www.epa.gov/swerust1/cat/landfarm.htm http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tums.htm | |

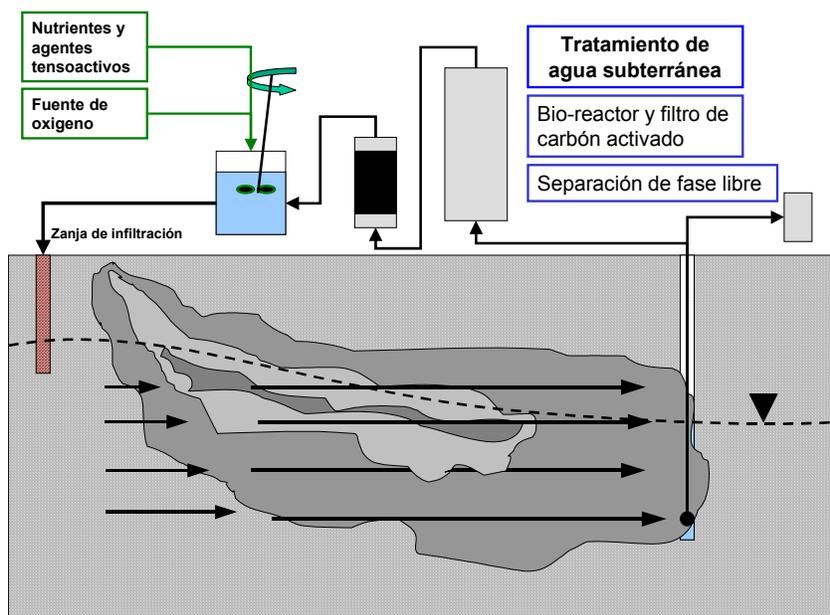
4. Procesos de remediación hidráulico-biológicos

Los procesos de remediación de este tipo permiten degradar los contaminantes en el sitio mismo de la contaminación (in-situ). La biodegradación ocurre por la inyección en el suelo de una fuente de oxígeno por ejemplo: aire o soluciones de Nitrato o de Peroxido de hidrógeno. Estas fuentes de oxígeno pueden poner en marcha los procesos de biodegradación. Las condiciones básicas que permiten la aplicación de este tipo de procesos de remediación son:

1. La permeabilidad del suelo es lo suficientemente alta como para permitir que la fuente de oxígeno se distribuya de manera adecuada a través de toda el área contaminada. Permeabilidades (K_f) superiores a 10^{-4} [m/s] permiten esto.
2. Los contaminantes son biodegradables y biodisponibles.
3. La biodisponibilidad de los contaminantes puede ser elevada por aplicación de agentes tensoactivos.
4. Sustancias tóxicas no se hallan presentes o no son formadas durante la biodegradación.

Una descripción del proceso de remediación se da en la siguiente figura

Figura 10 Proceso de remediación hidráulica-biológica



En esta primera opción de remediación es extraída el agua y al mismo tiempo es separada la fase libre presente en el pozo de extracción. El agua es bombeada a un tanque que funciona como Bioreactor donde una gran parte de los hidrocarburos disueltos son degradados, enseguida es bombeada esta agua a un filtro de carbón activado para aumentar el grado de eliminación de los hidrocarburos. En un tercer tanque son adicionados el aire, los nutrientes y los Tensoactivos en solución. En el Bioreactor se forma una cantidad de lodos al igual que en el tanque de aireación por la precipitación de hidróxidos principalmente de Hierro contenidos en el agua subterránea.

Ya que en la gran mayoría de sitios contaminados se hallan en el suelo microorganismos adaptados a las condiciones existentes, entonces se pueden eliminar las condiciones que inhiben la biodegradación. La extracción del agua subterránea, su tratamiento y la posterior adición de una fuente de oxígeno, nutrientes y agentes Tensoactivos contribuye a establecer las condiciones óptimas de biodegradación y eliminación de los contaminantes. Esta presente en suficiente cantidad o concentración el oxígeno entonces las bacterias heterótrofas utilizarán a los hidrocarburos como fuente de carbón. Para una mineralización completa a CO_2 y H_2O de hidrocarburos teóricamente se necesita 3,5 veces más Oxígeno O_2 que la cantidad de hidrocarburos presentes. El límite para la utilización del Oxígeno es el grado de solubilidad en agua. En ocasiones puede ser ventajoso el utilizar otras fuentes de Oxígeno como lo es el

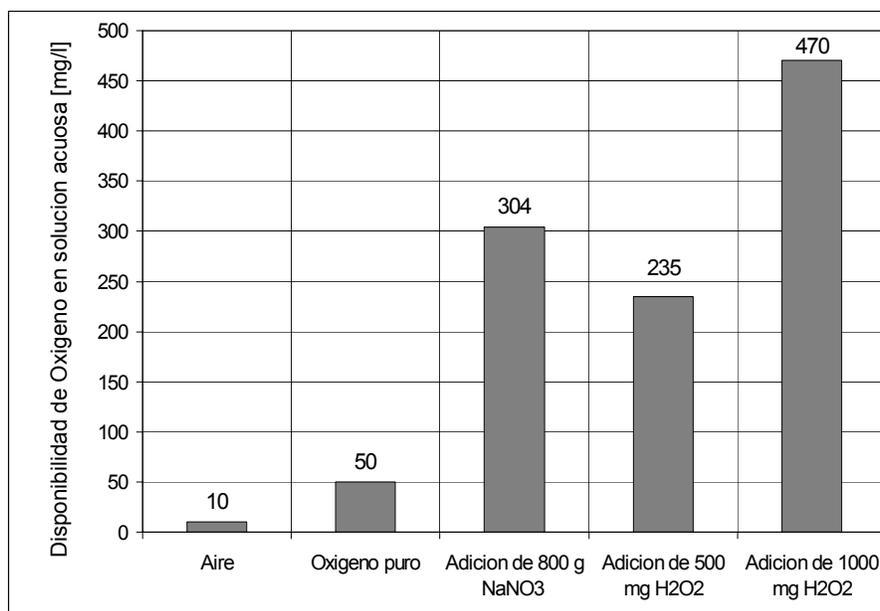
Nitrato pues esta sustancia puede disolverse en una solución acuosa a mayores concentraciones que el Oxígeno.

Tabla 5 Comparación de las distintas fuentes de Oxígeno (Norris, 1995)

| Fuente de Oxígeno | Masa estimada de sustancia para poner a disposición de microorganismos 1 Kg de Oxígeno (O ₂) en [Kg] |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| O ₂ (Puro-técnico) | 1,00 |
| H ₂ O ₂ (Peroxido de Hidrógeno) | 2,13 |
| O ₂ (Aire comprimido) | 4,76 |
| NaNO ₃ (Nitrato de Sodio) | 2,60 |
| K ₂ SO ₄ (Sulfato de Potasio) | 5,45 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (Sulfato de Sodio) | 4,45 |
| FeO(OH) (Oxi-hidróxido de Hierro) | 6,68 |
| Fe ₂ O ₃ (Oxido de Hierro) | 6,65 |
| MnO ₂ (Oxido de Mangano) | 2,72 |
| MgO ₂ (Oxido de Magnesio) | 3,50 |

La comparación de que tanto Oxígeno puede disolverse en agua puede dar una idea mas clara de las ventajas o desventajas de la utilización de una fuente de Oxígeno específica. La aplicación de Peroxido de Hidrogeno puede conducir a la destrucción del suelo por oxidación en las inmediaciones de los pozos o zanjas de infiltración. Los contaminantes son entonces oxidados químicamente en las cercanías de los pozos o zanjas de infiltración. Los taponamientos de estos pozos o zanjas debido al enrocamiento o al crecimiento de microorganismos puede ser eliminados por la utilización de H₂O₂.

Figura 11 Comparación de la disponibilidad de Oxígeno en solución acuosa (Schäfer, 1995) und (Hanstein et al., 1999)



Mientras la eficacia y solubilidad del Oxígeno puro y el Oxígeno contenido en aire dependen principalmente del flujo utilizado, de la presión y la temperatura del agua, la eficacia y solubilidad del Peroxido de Hidrogeno depende además del contenido de Hierro Fe(III) en el suelo, soluciones de Oxi-hidroxidos de Hierro determinan la tasa de descomposición del H₂O₂. La eficacia del Nitrato dependen solo de la solubilidad de este en agua. El limitante para la aplicación de Nitrato en cualquiera de sus formulaciones comerciales depende de que tanto sea posible dañar un acuífero, que se utiliza como fuente de abastecimiento para consumo humano y en que tanto sea capaz la microflora del suelo de conducir la desnitrificación, pues Nitrato es dañino para los seres humanos. Hay distintos métodos de aplicar Oxígeno para la biodegradación de contaminantes en suelos:

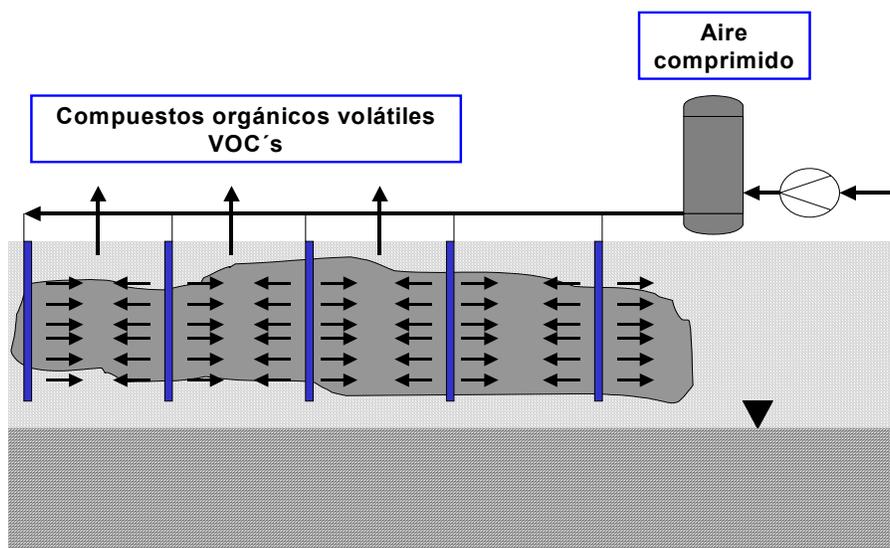
Tabla 6 Aplicación de oxígeno

| Método de aplicación de Oxígeno | Denominación común |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Aeración del agua subterránea extraída y tratada sobre la superficie del sitio | Extracción y tratamiento (Pump & Treatment) |
| Inyección directa en el suelo de aire comprimido en la zona no saturada del suelo | Bioventeo |
| Inyección directa en el suelo de aire comprimido en la zona saturada del suelo | Bioslurping |

5. Bioventeo

La segunda opción de remediación esta definido por la inyección de aire comprimido directamente en el suelo a través de lanzas o pozos, esto produce una aeración del suelo sin que tenga que ser removido, lo cual estimula la biodegradación y acelera la evaporación de los contaminantes. Este proceso de remediación puede ser utilizado para contaminaciones por gasolina y en combinación con otras medidas como lo es la extracción de vapores o la inyección de vapor de agua puede ser removidos o eliminados otro tipo de hidrocarburos menos volátiles.

Figura 12 Bioventeo (Hinchee et al. 1995), (Schachtebeck, 1995)



Los contaminantes que han sido eliminados con este proceso son: Los combustibles como gasolina y combustibles de aviones y compuestos orgánicos volátiles. Los siguientes condiciones deben de estar presentes para alcanzar una aplicación eficaz de este proceso de remediación: Una buena permeabilidad debe caracterizar al suelo, poblaciones autóctonas de microorganismos deben estar presentes en concentraciones adecuadas. Algunos de los factores que disminuyen su eficacia son: la presencia de estratos arcillosos de baja permeabilidad y saturados de hidrocarburos, alta compactación del subsuelo, bajo contenido de agua, cambios sesiónales pronunciados de la profundidad de la tabla de agua subterránea. La tasa que mas comúnmente se utiliza esta alrededor de 3,0 - 3,5 mg O₂/mg TPH. Los tiempos de eliminación van de los 180 - 365 días para grados de eliminación altos (superiores a 70 %).

6. Bioslurping

Esta opción representa una variación del anterior proceso de remediación. En este caso es inyectado el aire comprimido dentro de la zona saturada del suelo (acuífero). El proceso se ha aplicado cuando este acuífero yace muy cerca de la superficie del suelo. Su limitación principal se da por la inhomogénea distribución del oxígeno en el agua y la formación de canales de flujo con el paso del tiempo.

Figura 13 Planta de tratamiento del aire extraído por Bioslurping (Hinchee et al. 1995)

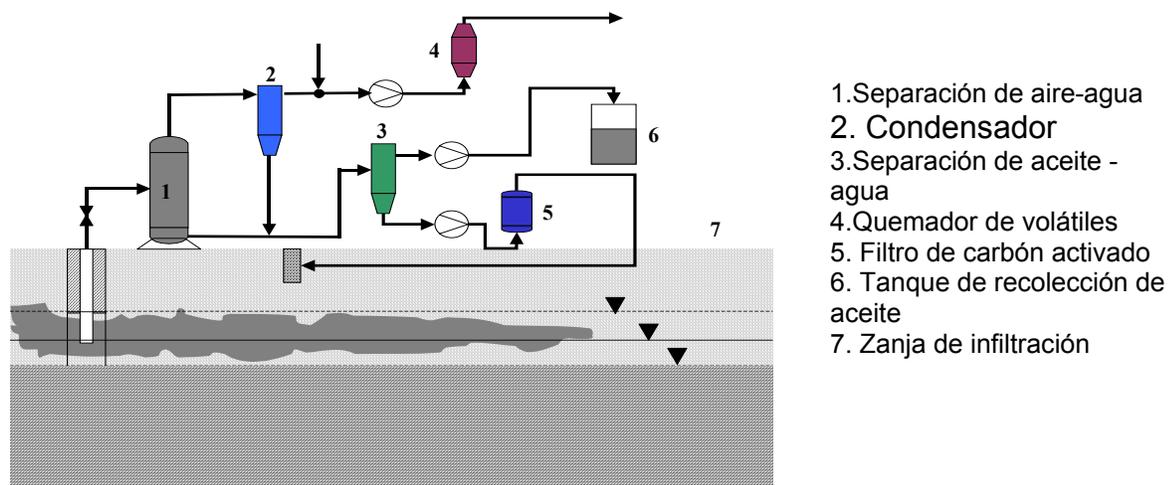
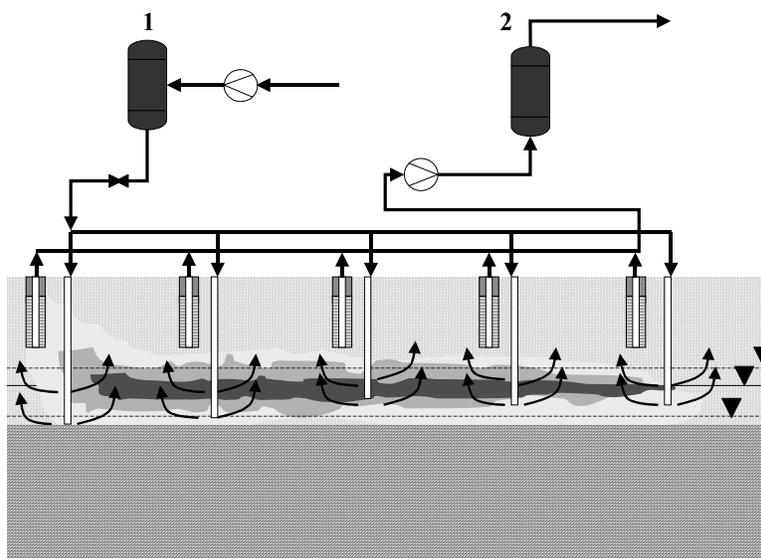


Figura 14 Método de Bioslurping (Gemperline et al., 1995)



La comparación de la tasa de consumo de oxígeno (de orden cero y primer orden), la porosidad y la tasa de degradación de Hexano para distintas profundidades de inyección se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 7 Comparación de tasas de consumo de oxígeno (Davis G. et al., 1995)

| Sitio | Profundidad [m] | Taza de (Orden cero) consumo de O ₂ (%O ₂ /h) | Taza de (Primer orden) consumo de O ₂ (1/h) | Porosidad | Taza calculada de degradación de Hexano (mg Hexano/Kg suelo * día) |
|------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------|
| Dentro del radio de influencia calculado | 3,9 | 1,20 | 0,071 | 0,22 | 19 |
| | 4,5 | 2,40 | 0,230 | 0,24 | 40 |
| Fuera del radio de influencia calculado | 3,9 | 0,51 | 0,036 | 0,22 | 7,8 |
| | 4,5 | 0,74 | 0,071 | 0,24 | 12 |

Distintos estudios por ejemplo los de Li et al., (1995) y los de Leeson et al., (1995) muestran que la tasa de consumo de O₂ depende principalmente del flujo de inyección y de la permeabilidad del suelo. Estos y otros estudios muestran que se forman zonas de burbujeo alrededor de los puntos de inyección cuyos radios dependen del flujo aplicado. La degradación puede ser medida como formación de Disolved Inorganic Carbon (DIC), cambios del potencial de Redox y por los cambios en la alcalinidad y dureza en agua (Lund, 1991). La aplicación de este método de remediación esta limitado por la concentración de los hidrocarburos en suelos. A altas concentraciones este método pierde eficiencia (Nitsche et al., 1995).

Figura 15 Flujo de agua alrededor de un pozo de inyección