

Un método de gestión ambiental para el tratamiento y la disposición final adecuada de un residuo peligroso.

caso: tierra fuller contaminada con aceite dielectrico

Method of environmental management for the treatment and the right disposal of hazardous waste.

case: contaminated land fuller with dielectric oil

Recibido para evaluación: 6 de Diciembre de 2010

Aceptación: 25 de Junio de 2012

Recibido versión final: 19 de Julio de 2012

Edison Alexander Agudelo¹

Santiago Alonso Cardona Gallo²

Benjamín Rojano³

Orlando Simón Ruiz⁴

RESUMEN

La gestión ambiental de un residuo peligroso comprende diferentes etapas: generación, minimización, transporte, valorización, tratamiento y disposición. Este trabajo explora dos tecnologías para el tratamiento y disposición final de un residuo peligroso (RESPEL o tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico): una físico-química y otra biológica. Para la tecnología físico-química se usó hexano como solvente y se alcanzaron remociones del aceite dieléctrico del orden del 87% en la tierra Fuller contaminada, con una relación tierra Fuller: solvente de 1:8 p/v, una velocidad de agitación de 100 rpm y un tiempo de contacto de 30 min. La calidad del aceite dieléctrico recuperado no es apta para su uso nuevamente en equipos eléctricos, por su baja rigidez dieléctrica, baja densidad y color desfavorable. La tierra Fuller recuperada registró una densidad aparente de 0.641 gr/ml, una densidad real de 2.231 gr/ml y una porosidad de 72.075 %, lo que indica que dicha tierra esta muy cercana en sus características físicas a la tierra Fuller limpia.

Para la tecnología biológica se trató la tierra contaminada en un biorreactor biológico de tierra activada, evaluando la velocidad de agitación y el tiempo de degradación necesario para alcanzar los niveles de descontaminación adecuados que permitan disponer el residuo en un relleno sanitario convencional o una escombrera sin riesgo alguno para la salud de los ecosistemas y el ser humano. Se alcanzaron remociones en este sistema del orden de 49.68%, aunque no se alcanzó los niveles de limpieza exigidos por la Resolución 1170 de 1997 del DAMA. El resultado es importante en cuanto se creía que altas concentraciones de hidrocarburos (superiores al 10%) son inhibitorias de la actividad biológica. Se hizo el seguimiento cromatográfico a 10 especies de hidrocarburos presentes en el aceite dieléctrico que son importantes dentro de este producto.

Palabras clave: Gestión ambiental, Residuo peligroso, Tierra Fuller, Aceite dieléctrico, Extracción, Biodegradación, Transformadores eléctricos.

ABSTRACT

The environmental management of a dangerous waste understands different stages: generation, minimization, transport, appraisal, treatment and elimination. In this work two technologies are explored for the treatment and the elimination of a dangerous residual (RESPEL, Earth Fuller polluted with dielectric oil): a physical-chemistry and another biological one. For the physic-chemical Technology, was used as solvent and hexane reached a removal of the dielectric oil of around 87% on contaminated earth Fuller, with an ratio Fuller earth: solvent 1:8 w / v, a speed agitation of 100 rpm and a contact time of 30 min. Quality dielectric oil recovered is not suitable for use in electrical equipment, due to its low dielectric strength, low density and poor color. The land reclaimed Fuller had a bulk density of 0.641 g / ml, a density of 2.231 gr / ml and a porosity of 72,075%, which indicates that this land is very close in their physical characteristics to Fuller earth clean.

Biotechnology for the contaminated soil was treated in a biological reactor or *Bioslurry* evaluating the stirring speed and time of degradation necessary to achieve adequate levels of decontaminate to provide the waste in a landfill without conventional risk to human health ecosystems and humans, removals were achieved in this system the order of 49.68%, but did not reach the cleanup levels required by the Resolution 1170 of 1997 of DAMA, the result is important as it was believed that high concentrations of hydrocarbons of this type (more than 10 %) are inhibitory to biological activity. Chromatographic monitoring was made 10 hydrocarbon species present in the dielectric oil that are keys in this product.

Keywords: Environment management, Dangerous residual, Earth Fuller, Dielectric oil, Extraction, Biodegradation, Transformer electric.

1. Departamento de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, eagudelo@unal.edu.co.

2. Profesor del Departamento de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, scardona@unal.edu.co.

3. Profesor del Grupo de investigación en Ciencias de los Alimentos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, brojano@unal.edu.co.

4. Profesor y Director laboratorio de Suelos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, osruiz@unal.edu.co.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, actualmente, se generan alrededor de 390 mil ton/año de residuos peligrosos (RESPEL) solamente en el sector industrial, provenientes principalmente de las regiones Bogotá-Soacha, Medellín-Área Metropolitana, Cali-Valle del Cauca, Barranquilla-Cartagena, de las cuales cerca de 21 mil ton/año de residuos corresponden al sector hospitalario y 25 mil galones/año de aceites usados a los sectores minero y energético (AMVA, 2006; MAVDT, 2005).

De acuerdo con el AMVA (2006), no se cuenta con una adecuada preparación para la gestión de residuos peligrosos, se observa la casi inexistencia de vertederos de seguridad adecuados para la disposición final de RESPEL. La tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico contiene hidrocarburos del tipo isoparafínicos, nafténicos y aromáticos, catalogados como peligrosos de acuerdo a la definición EPA 40 CFR 260.10, 40 CFR 260.20-260.24 (Kiely, 2003), la orden MAM 304 de 2002 de la Unión Europea (Formaselect, 2008), y al anexo I del decreto 4741 de 2005 del MAVDT, dicho aceite puede lixiviarse en el suelo y contaminarlo, o contaminar fuentes de aguas subterráneas y superficiales. De acuerdo con la Agencia para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de EE.UU. (ATSDR por sus siglas en inglés), los hidrocarburos aromáticos del tipo poli-aromáticos o HPA'S que están presentes en este tipo de residuo, pueden producir cáncer en humanos.

El objetivo principal de este trabajo es proponer una técnica adecuada a escala de laboratorio, para la disposición final de este tipo de residuo en rellenos sanitarios convencionales, sin que represente riesgo alguno para la salud de las personas y los ecosistemas.

1.1 Generación del residuo

La industria eléctrica utiliza aceite dieléctrico, un derivado del petróleo en el sistema de aislamiento eléctrico y térmico de los equipos de distribución y de potencia. Su función es elevar la rigidez dieléctrica, refrigerar y proteger de la corrosión las partes constitutivas de los mismos (Rojo, 1997; Durán y Contreras, 2006). Con el uso continuo, en este aceite ocurren una serie de reacciones químicas que forman en él compuestos ácidos, que se depositan en forma de lodo y afectan el funcionamiento normal de este tipo de equipos, lo que ocasiona que dicho aceite deba regenerarse y ser tratado para eliminar las impurezas. Para regenerarlo, se usa un adsorbente llamado tierra *Fuller*, un mineral rico en silicatos de aluminio con la capacidad de retener moléculas ácidas (Gallo, 2005). La tierra *Fuller* se coloca en contacto con el aceite a través de una columna empacada, en la cual se regenera y se retiene el material lodoso, los ácidos contenidos y restos de agua presentes en el aceite. Al final del proceso, se obtiene un aceite regenerado y una tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico con un alto contenido en hidrocarburos, superior al 20% en peso (Durán y Contreras, 2006). La cantidad generada actualmente de este residuo en Colombia es aproximadamente de 300 ton/año. Este residuo recibe como principal medida de gestión la incineración que es problemática por sus altos costos; y la falta de garantías de los sistemas de control de emisiones, hace que no todas las empresas generadoras de este tipo de residuo lo gestionen de esta manera. Debido a la laxitud de la autoridad ambiental para hacer cumplir la norma sobre residuos peligrosos (decreto 4741 de 2005), muchos tipos de RESPEL son dispuestos en rellenos sanitarios convencionales al lado de los residuos sólidos urbanos sin ningún tipo de tratamiento previo que minimice el riesgo de exposición a este tipo de material (Durán y Contreras, 2006; MAVDT, 2005).

1.2. Selección de la tecnología adecuada para el tratamiento de la tierra *Fuller* contaminada.

Una tecnología de tratamiento para un residuo contaminante hace uso de una serie de operaciones básicas unitarias que buscan reducir, eliminar o inmovilizar el contaminante a través de acciones químicas, físicas, biológicas o una combinación de ellas y poder así, disponerlo adecuadamente. La selección de una u otra tecnología de tratamiento depende de las características del sitio a tratar, de las propiedades físico-químicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo (Volke y Velasco, 2002).

Las tecnologías de tratamiento se basan básicamente en 3 principios:

a) Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías buscan alterar la estructura química del contaminante.

b) Extracción o separación: Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).

c) Aislamiento o inmovilización del contaminante: los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.

Esto se puede lograr mediante el uso de diferentes tratamientos: biológicos, fisico-químicos, térmicos.

- Tratamientos biológicos (biorremediación). Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destruir), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
- Tratamientos fisicoquímicos. Utilizan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.
- Tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes.

La Tabla 1 muestra las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de los métodos biológicos, fisicoquímicos y térmicos.

Tratamiento Biológico		Tratamientos Físico Químicos		Tratamientos	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
Son efectivos en cuanto a costos.	Requieren mayores tiempos de tratamiento.	Son efectivos en cuanto a costos.	Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos.	Permite tiempos rápidos de limpieza.	Es el grupo de tratamientos más costoso.
Son tecnologías más benéficas para el ambiente.	Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos.	Pueden realizarse en periodos cortos	Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación.		Los costos aumentan en función del empleo de energía y equipo.
Los contaminantes generalmente	No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano.	El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería.	Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos.		Intensivos en mano de obra y capital.
Son efectivos en cuanto a costos.	Requieren mayores tiempos de tratamiento.	Son efectivos en cuanto a costos.	Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación.		

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las tecnologías de tratamiento. Fuente: www.ine.gob.mx

Los aceites dieléctricos son compuestos peligrosos, por lo cual algunos trabajos de investigación se han enfocado en buscar su eliminación mediante el uso de tratamientos de biorremediación y físico-químicos, los cuales de acuerdo a la tabla 1 muestran ser más económicos que los tratamientos térmicos y a la vez efectivos. Duran y Contreras (2006) alcanzaron, mediante la biorremediación (biolabranza), una reducción en la concentración del aceite dieléctrico presente en la tierra *Fuller* del orden del 73%, acompañado de un lavado previo con agua caliente. El Environmental Security Technology Certification Program del Departamento de Defensa de los Estados Unidos concluye que la biorremediación (bioaumentación) es una tecnología promisorio y adecuada para eliminar contaminantes peligrosos (Solventes clorinados, 2005). Silva *et al.* (2005) concluyeron que el uso de la extracción con solventes para remediar suelos contaminados con hidrocarburos es una tecnología factible y económica para eliminar hidrocarburos aromáticos semivolátiles, poli aromáticos y parafínicos, que son precisamente del tipo de hidrocarburos a tratar en este trabajo. La EPA (1994, 1995) concluyó que los tratamientos físico-químicos dan buenos resultados para separar contaminantes peligrosos de tierra, sedimentos y fangos residuales.

En este trabajo se probó como tecnologías de tratamiento de la tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico, la extracción con solventes (tratamiento físico-químico) y la biorremediación (biorreactor de tierra activada), ya que ambas tecnologías son apropiadas para implementar en el país por sus costos más reducidos frente a los tratamientos térmicos y su efectividad probada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

Los reactivos n-Hexano, Urea, Tween 80, Tripolifosfato de sodio, son reactivos de grado comercial adquiridos en una comercializadora de químicos local. El estándar de aceite dieléctrico fue adquirido a *ChemService Inc.*

2.2 Condiciones analíticas

El método analítico usado para la cuantificación del contaminante (Aceite dieléctrico) como HTPs esta basado en el método extracción con agitación-centrifugación (modificado) Schwab *et al.* (1999) y el análisis cromatográfico fue basado en el método 1005 de la Comisión de Conservación de Recursos Naturales de Texas (TNRCC) por sus siglas en inglés. El equipo de cromatografía de gases-masas usado fue un Agilent Technologies 6890 N equipado con un detector de masas referencia 5973 N y un inyector 7683 series inyector. Las separaciones fueron realizadas mediante una columna Agilent 123-1632 DB-TPH, columna capilar de 30 metros * 320 μm * 0.25 μm . El solvente elegido en el análisis fue el diclorometano debido a que este no interfería con el proceso de análisis. El volumen inyectado del estándar varió de acuerdo a la concentración de las muestras y osciló entre 0.1 μL hasta 2 μL .

Se usó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM -5910 LV *Scanning Electron Microscope* el cual proporcionó una caracterización preliminar del residuo y la tierra tratada.

2.3 Métodos de caracterización de la tierra *Fuller* contaminada y la tierra de capote

La tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico fue suministrada por la empresa *Hergrill & Co de Colombia*. La tierra de Capote fue adquirida en un vivero local. Las principales propiedades evaluadas a la tierra *Fuller* contaminada y a la tierra de Capote fueron pH, nitratos, densidad aparente, densidad real, humedad, contenido de carbono orgánico, nitrógeno total, fósforo disponible, calcio, magnesio, potasio, hierro; manganeso, cobre, zinc.

El seguimiento al aceite dieléctrico presente en la tierra *Fuller*, se hizo como hidrocarburos totales del petróleo HTPs, de acuerdo a la metodología propuesta por Schwab *et al.* (1999)

1. Densidad aparente	Método de la probeta (Aguilera y Domínguez, 1989) y Alef and Nannipieri, 1995.
2. Densidad real	ASTM D0854.
3. Contenido de agua	Método de la estufa (Alef and Nannipieri, 1995).
4. Fracción de espacios vacíos ϵ , porosidad	Método por diferencia porcentual probeta (Rodríguez y Rodríguez, 2002).
5. Potencial hidrógeno, pH	Método de dilución (Jackson, 1984).

6. Contenido de HTP (hidrocarburos totales del petróleo)	Extracción con agitación-centrifugación (modificado) (Schwab et al. 1999).
7. Sólidos volátiles	NEN 5754 (Contenido de materia orgánica por pérdidas por Ignición).
8. Carbono orgánico	Walkley-Black (Jackson, 1984).
9. Granulometría	ASTM D0422-63 (2002).
10. Fracción de espacios vacíos ϵ , porosidad	Método por diferencia porcentual probeta (Rodríguez y Rodríguez, 2002).
11. Contenido de nitrógeno N total.	(Jackson, 1984).
12. Contenido de fósforo P	Bray II (Jackson, 1984).
13. Respirometría	(Alef and Nannipieri, 1995).
14. Conteo de bacterias aeróbicas en placa	American Society of Agronomy. 1982
15. Cromatografía gases acoplada a masas.	Método 1005 de la Comisión de Conservación de Recursos Naturales de Texas (TNRCC) por sus siglas en inglés
16. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	

El pH y los nitratos fueron medidos directamente en el líquido sobrenadante con electrodo de vidrio marca *Denver Instrument model 250*. El contenido de humedad se determinó mediante diferencia de masa después de 24 h. de secado a 105°C en una estufa marca *Memmert model 100-800*.

2.4 Caracterización de la tierra Fuller y la tierra de capote.

Las características físico-químicas de la tierra Fuller limpia y contaminada se resumen en la tabla 3.

Características de la tierra Fuller limpia				Características de la tierra Fuller contaminada			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	6.12	Carbono Orgánico. %P	0.11	pH	5.61	Carbono Orgánico. %P	20.7
Humedad % Base seca	0.65	Nitrógeno total %p	0.11	Humedad % Base seca	6.41	Nitrógeno total %p	0.07
Densidad aparente gr/ml.	0.605	Fósforo disponible mg/kg	380	Densidad aparente gr/ml.	0.788	Fósforo disponible mg/kg	275
Densidad real gr/ml	2.575	Hierro mg/kg	17	Densidad real gr/ml	1.575	Hierro mg/kg	15
Fracción de espacios vacíos. %	76.36%	Manganeso mg/kg	4	Fracción de espacios vacíos. %	50%	Manganeso mg/kg	8.5
% arenas	99.94	Cobre mg/kg	1	% arena	100	Cobre mg/kg	2

Las características físicas y químicas de la Tierra de Capote de presentan en la tabla 4.

Características de la tierra Capote							
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	5.92	Densidad real gr/ml	1.635	Fósforo disponible mg/kg	2.5	Cobre mg/kg	3
Humedad % Base seca.	92.58	Nitrógeno total %p	0.5	Hierro mg/kg	34.5		
Densidad aparente gr/ml.	0.838	Carbono Orgánico	6.88	Manganeso mg/kg	11		
Conteo en placa de bacterias aerobias	1'56 x 10 ⁶ UFC/gr suelo seco.						

2.5 Extracción sólido-líquido.

El solvente seleccionado fue el hexano, debido a que presentó buenos resultados en la extracción de hidrocarburos poli-aromáticos según lo reportado por Nobuyasu *et al.* (2008): los solventes orgánicos que dan aún mejores resultados en la extracción de hidrocarburos son el diclorometano, acetato de etilo, entre otros, pero estos compuestos no se producen en el país y son de uso restringido por parte de la Dirección Nacional de Estupefacientes (DNE) de Colombia, lo que se convierte en un factor altamente restrictivo para seleccionar el solvente de trabajo, además de su mayor costo debido a que estos compuestos no se producen en el país. El hexano es un solvente que fabrica actualmente ECOPEPETROL (Empresa Colombia de Petróleos) en su planta de Barrancabermeja, y aunque es un solvente medianamente tóxico, su uso está probado en la extracción de aceites de

Tabla 2. Métodos analíticos utilizados para la determinación de las propiedades físico-químicas y biológicas de la tierra Fuller contaminada.

Tabla 3. Características físico-químicas de la tierra Fuller limpia y contaminada.

Tabla 4. Características físico-químicas y biológicas de la tierra de Capote

cocina, y como solvente en empresas de alimentos. La selección del punto óptimo para evaluar la capacidad de extracción del hexano, se basó en un diseño experimental factorial y mediante el uso de un modelo de regresión y su superficie de respuesta asociada. Los factores seleccionados fueron: Relación sólido-solvente (X1); Tiempo de contacto sólido-solvente (X2); Velocidad de agitación (X3). Los niveles evaluados fueron: Para X1, el nivel inferior fue 1:1 y el superior 1:8 p/V. Para X2, el nivel inferior fue 5 min y el superior de 30 min. Para X3, el nivel inferior fue de 100 rpm y el superior de 200 rpm. Estos factores y sus niveles se seleccionaron de acuerdo a ensayos preliminares y a lo reportado por los autores Silva *et al.*, (2005) y Ferhat *et al.*, (2007).

La extracción se realizó en un reactor de tanque agitado de 5 litros, diseñado para tratar un kilogramo de tierra *Fuller* contaminada en acero inoxidable 314.



Figura 1. Reactor de tanque agitado.

2.6 Biorremediación

En este tratamiento se evaluó la eficiencia de remoción del aceite dieléctrico usando un biorreactor de tierra activada de tornillo helicoidal, de 5 litros de capacidad diseñado para tratar un kilogramo de residuo (ver: figura 2). Se usó el mismo tipo de diseño experimental aplicado en la extracción con solventes. En este proceso los factores seleccionados fueron la velocidad de agitación (X1), y el tiempo de residencia (X2). Los niveles de trabajo seleccionados fueron: para X1, el nivel inferior fue 5 rpm y el nivel superior de 30 rpm. Para X2, el nivel inferior fue de una (1) semana y el nivel superior fue de tres (3) semanas. Los factores y sus niveles se seleccionaron de acuerdo a ensayos preliminares y a lo reportado por Lewandowski y Defilippi (1998), Manilla *et al.* (2004), Cuevas (2008) y Levin and Gealt (1997). Se determinó la eficiencia de remoción de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs) usando tierra de capote como inóculo, en una proporción del 10% de la cantidad inicial de tierra *Fuller* contaminada a tratar, con el fin de evitar aplicar una fuerte dilución del contaminante y obtener una buena fuente de inóculo para el tratamiento de acuerdo a lo trabajado por Chang *et al.* (2008). Se evaluó el pH, contenido de humedad, nitratos. Se hizo el seguimiento a la biodegradabilidad del aceite dieléctrico por medio de análisis cromatográfico.



Figura 2. Biorreactor de tierra activada con agitador de cinta helicoidal.

3. Resultados y Discusión.

3.1 Extracción con solventes

Los resultados de los experimentos se presentan en la tabla 5.

# Experimento	Relación variables	Densidad aparente gr/ml	Densidad real gr/ml	Fración espacios vacíos %	HTP mg/kg tierra tratada	Eficiencia remoción %
Tierra contaminada inicial		0.788	1.575	50	316704.8	-
1	X1: 1:1, X2: 5 min, X3: 100 rpm.	0.751	1.878	60.011	166103.64	47.55
2	X1: 1:8, X2: 5 min, X3: 100 rpm.	0.633	2.296	72.430	124091.81	60.82
3	X1: 1:1, X2: 30 min, X3: 100 rpm.	0.728	1.897	61.624	163473.17	48.39
4	X1: 1:8, X2: 30min, X3: 100 rpm.	0.641	2.313	72.287	38420.83	87.99
5	X1: 1:1, X2: 5min, X3: 200 rpm.	0.746	1.850	59.676	174925	44.77
6	X1: 1:8, X2: 5min, X3: 200 rpm.	0.623	2.231	72.075	65665.25	79.27
7	X1: 1:1, X2: 30 min, X3: 200 rpm.	0.730	1.905	61.680	167497.25	47.11
8	X1: 1:8, X2: 30 min, X3: 200 rpm.	0.636	2.215	71.287	56739.02	82.09

Tabla 5. Resultado de la extracción con solventes para la tierra Fuller contaminada

De acuerdo al diseño experimental aplicado (factorial 2³) y haciendo uso del modelo de regresión y superficie de respuesta se encontró que el punto óptimo de trabajo para la extracción con solventes fue: Para el factor X1 (relación sólido-solvente): 1: 7.53 p/v. Para el factor X2 (tiempo de contacto): 30 min. Para el factor X3 (Velocidad de agitación): 100 r.p.m. los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 3.

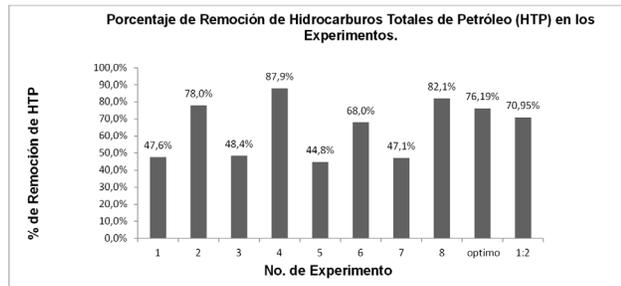


Figura 3. Remoción del aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller.

Como puede verse en la tabla 5 y en la figura 3, el experimento #4 con una relación sólido: solvente 1:8 p/v, 30 minutos de contacto y 100 rpm de velocidad de agitación, presentó una remoción de contaminante del orden del 88%, superior incluso que el valor obtenido en el punto óptimo. En Colombia, no existe normativa específica que fije estándares ambientales para este tipo de contaminantes en suelo, solo existe la Resolución 1170 de 1997 del Departamento Administrativo del Medio Ambiente, DAMA, de Bogotá (Límites máximos permisibles para la limpieza de suelos contaminados con hidrocarburos en estaciones de servicio). Esta norma permite hasta 50000 mg/Kg de hidrocarburos tipo Diesel en sitios de bajo riesgo de contaminación de acuíferos, y baja presencia de volátiles como es el caso del aceite dieléctrico. Para este caso, el aceite dieléctrico no es un Diesel, pero tiene características similares, altos pesos moleculares, hidrocarburos aromáticos, etc. De acuerdo a lo anterior, y según los niveles de contaminación inicial de la tierra Fuller (ver: tabla 5), se necesitaría un nivel de remoción de hidrocarburos del orden del 85% en la tierra Fuller tratada para poder cumplir con este requisito de la norma y disponerlo en un relleno sanitario convencional o en una escombrera.

La densidad relativa es una medida de la cantidad de contaminante que está inmerso en los poros del sólido, comparando los resultados obtenidos en algunos experimentos se obtuvieron valores muy cercanos a la densidad relativa de la tierra Fuller limpia, lo que es un indicativo del grado de limpieza obtenido en la tierra Fuller tratada, lo mismo ocurre con la porosidad la cual tiene un valor de 76.36% para la tierra limpia, y después del tratamiento se alcanzaron valores de porosidad superiores al 72%, lo que es un indicio de la descontaminación alcanzada en el residuo.

Esto lo confirma el análisis hecho en el microscopio electrónico de barrido, en donde se analizaron muestras de tierra *Fuller* limpia, Contaminada y tratada (experimento N° 4).

Figura 4. Resultado del microscopio electrónico de barrido para la tierra Fuller limpia

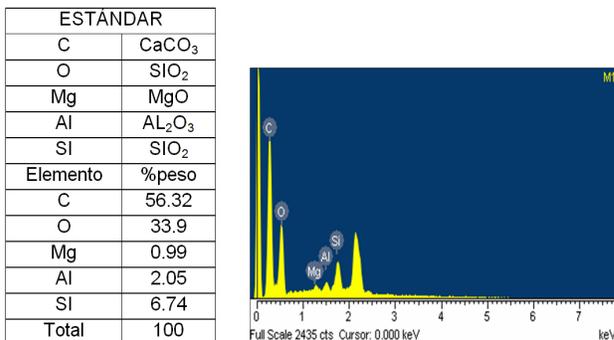


Figura 5. Resultado del microscopio electrónico de barrido para la tierra Fuller contaminada.

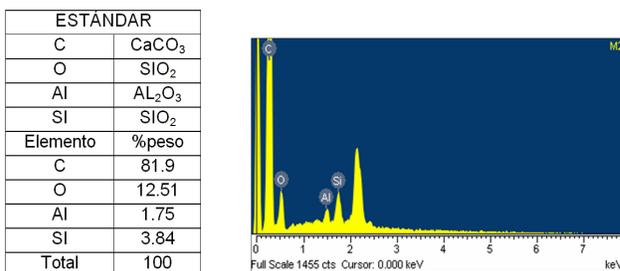
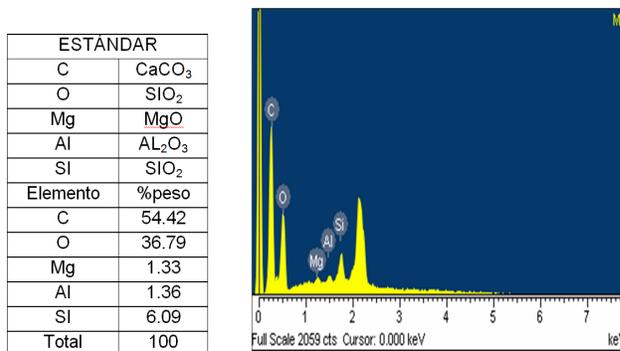


Figura 6. Resultado del microscopio electrónico de barrido para la tierra Fuller tratada (experimento N° 4)



Una excelente propiedad de los aluminosilicatos como la tierra *Fuller* es su posibilidad de sustituir el átomo de silicio (Si), por otro de menor carga como el aluminio (Al³⁺), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en la molécula, para lo cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, etc. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico (Dominguez y Schiffer, 2009). Esto sugiere que un seguimiento al contenido del átomo de aluminio en la tierra *Fuller* puede ser una medida de su calidad. La tierra *Fuller* limpia presenta un contenido en peso de aluminio de 2.05% y un contenido de carbono de 56.32% (ver: figura 4), luego de la regeneración del aceite dieléctrico, el contenido de carbono en la tierra *Fuller* es de 81.90% y el aluminio desciende a 1.75 % (ver: figura 5), este aumento en el contenido de carbono (cercano al 25%) es consecuente con el análisis químico realizado al residuo, en este punto el contenido de aluminio se ha reducido en un 15%, lo que indica que potencialmente esta tierra aun posee capacidad de intercambio iónica y de neutralizar acidez. Luego del tratamiento el nivel de carbono en la tierra tratada alcanza un valor de 54.42% y el aluminio un valor de 1.36% figura 6, lo que significa que la tierra *Fuller* prácticamente esta libre de material orgánico, ya que el valor de carbono es inferior incluso al de la tierra *Fuller* limpia, pero su capacidad de intercambio se ha reducido hasta un 34%, esto indica que si se piensa

en reutilizar la tierra Fuller en el mismo tratamiento debe antes ser activada nuevamente si es posible, o usarse en procesos de filtrado menos exigentes como la remoción de color de aguas residuales. Según la norma 1170 del DAMA, la extracción con solventes cumple con el requisito de limpieza exigido, debido a que los hidrocarburos totales de petróleo remanentes en la tierra Fuller tratada fueron de 38420.83 mg/Kg.

Análisis cromatográfico

En las figuras 7 y 8 se presentan los cromatogramas del aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller contaminada y después del tratamiento de extracción con solventes.

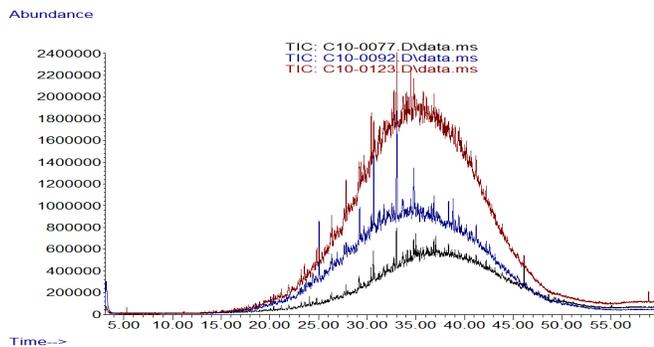


Figura 7. Espectro cromatográfico del aceite dieléctrico puro (rojo), estándar (azul) y aceite dieléctrico recuperado (negro) en la tierra contaminada.

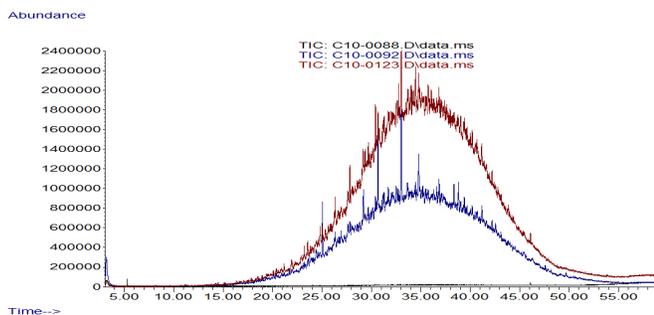


Figura 8. Espectro cromatográfico del aceite dieléctrico puro (rojo), estándar (azul) y aceite dieléctrico recuperado de la tierra Fuller tratada experimento # 4 (negro).

Como se observa en la figura 8, prácticamente no se detecta sustancias por el equipo cromatográfico, lo que muestra el nivel de limpieza alcanzado por el sistema de extracción con solventes.

3.3 Biorremediación

De acuerdo a los autores Levin and Geal, (1997), un biorreactor puede ofrecer las características óptimas de limpieza y de costo por tonelada tratada de un residuo sólido contaminado con sustancias peligrosas, debido a que este podría ser móvil y podría ahorrar una cantidad de dinero importante en transporte de contaminante hasta el sitio de tratamiento, de hecho los autores estiman un costo promedio de \$US 90/tonelada tratada, comparado con \$US 775/tonelada tratada en la incineración y \$US 225/tonelada tratada en el compostaje ex situ.

3.3.1 Tierra de capote: inóculo

Se seleccionó tierra de capote como inóculo debido a que en un gramo de este tipo de tierra en buen estado, se pueden encontrar alrededor de 600 millones de bacterias (Duran y Contreras, 2006), el principal objetivo es conseguir el inóculo apropiado, mediante el favorecimiento de los microorganismos especialistas en degradar este tipo de hidrocarburos (aceite dieléctrico) mediante la técnica de bioestimulación.

La cantidad de nutriente alimentado al reactor fue calculada siguiendo la metodología propuesta por Cookson (1995). La fórmula estructural promedio para el aceite dieléctrico es $C_{19}H_{40}$, y de acuerdo a este procedimiento, la dosis de nutriente fue Hidrocarburo: N: P: 100: 4:0.61 estos valores son en porcentaje en peso.

Los resultados obtenidos en las pruebas biológicas (ver: figura 9) muestran que no se alcanzó en ninguna de ellas el nivel de remoción del 85% necesario para cumplir con los requisitos de la resolución 1170 de 1997, ni siquiera en el experimento final (30 rpm y siete (7) semanas de tratamiento) se alcanzó este nivel de remoción. Se superó el nivel de remoción alcanzado en el experimento N° 4 (30 rpm y tres (3) semanas de tratamiento) en 1.69% lo que indica que la mayor remoción se logra a las tres (3) semanas de tratamiento, este resultado es bastante interesante, a pesar de que no se logró los niveles de limpieza, si se logró degradar casi un 50% del hidrocarburo presente en la tierra *Fuller*, sobre todo cuando varios autores consideran que no es posible obtener actividad biológica por encima del 10% en concentración de hidrocarburos, puesto que resulta tóxica para los microorganismos (Levin and Gealt, 1997)

Otros resultados interesantes se encontraron con los valores de pH obtenidos en las pruebas final, el cual tendió naturalmente a un valor de 9, punto en el cual se obtuvo mayor producción de nitratos y mayor numero de bacterias como se observa en las figuras 10, 11, 12.

Figura 9. Niveles de remoción alcanzados en los experimentos biológicos y aceite dieléctrico remanente en la tierra Fuller tratada biológicamente.

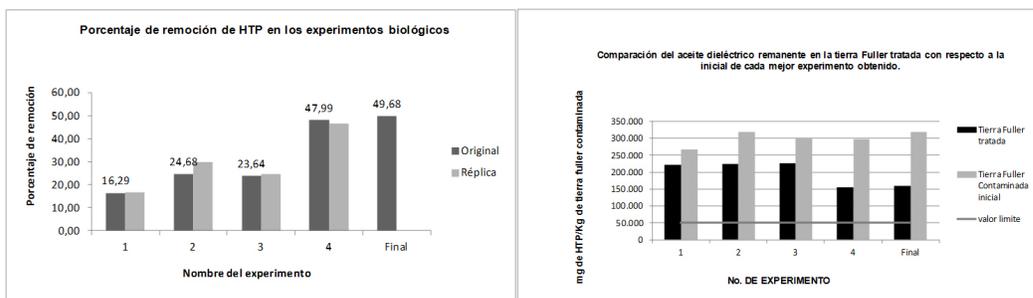


Figura 10. pH en el experimento biológico realizado en el punto óptimo.

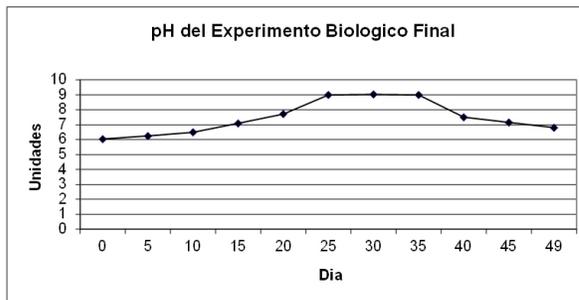
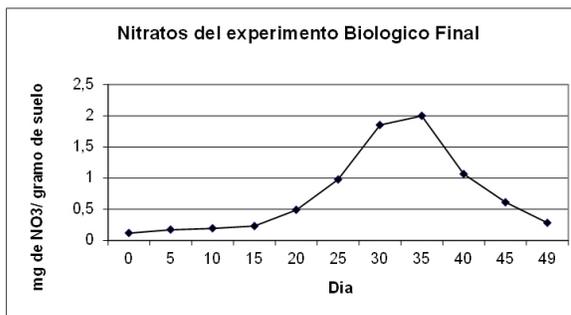


Figura 11. Valor del Nitrato en el experimento biológico en el punto óptimo



Como se observa en estas figuras 10, 11 y 12, a los 35 días y a un valor de pH de 9, se alcanza la mayor actividad de los microorganismos, esto difiere de lo recomendado por diferentes autores (Manilla *et al.*, 2004; Lewandosky y Defillippi, 1998) que recomiendan ajustar el pH entre un valor de 6.5- 7.5, al ajustar el pH en este intervalo la actividad biológica cae abruptamente y prácticamente cesa. Esto se debe tal vez a dos factores, a la naturaleza misma del aceite dieléctrico, debido a que esta constituido principalmente por hidrocarburos de difícil de degradación (anillos bencénicos, grandes cadenas ramificadas, ciclos etc.,) que promueven una selección natural dentro del sistema

de tratamiento, favoreciendo el crecimiento de microorganismos demasiado especializados capaces de degradar este tipo de compuestos, y a la fuente de nitrógeno utilizada (urea). De acuerdo a Levin y Gealt, (1997) y Cookson, (1995) los microorganismos tipo *Alcaligenes* y algunos tipos de *Pseudomonas* son especialistas en degradar hidrocarburos aromáticos de dos, tres y hasta cuatro anillos bencénicos que normalmente son de difícil degradación Cookson, (1995). La fuente nitrógeno utilizada en la experimentación fue urea, pero esta presenta la característica de que solo unos organismos bastante especializados son capaces de aprovecharla como fuente de nitrógeno, debido a que para usarla necesitan la intermediación de una enzima llamada ureasa y solo unos microorganismos específicos la producen y pueden utilizar el nitrógeno del amoniaco para sus funciones celulares. Esto favorece la formación de un buffer con el amoniaco (alrededor de pH 9) que aparece de la hidrólisis de la urea. Algunos de los microorganismos que se favorecen de estas condiciones son las bacterias tipo *Alcaligenes*. Por esto, al tratar de regular el pH a los niveles recomendados (6.5-7.5) Lewandowski y Defilippi (1998) se rompió este buffer y la actividad degradadora de estas bacterias cayó; debido a que el rango de pH para un crecimiento óptimo de ellas está entre 7.75- 8.75 Cookson, (1995). Esto debe validarse en una siguiente etapa de la investigación.

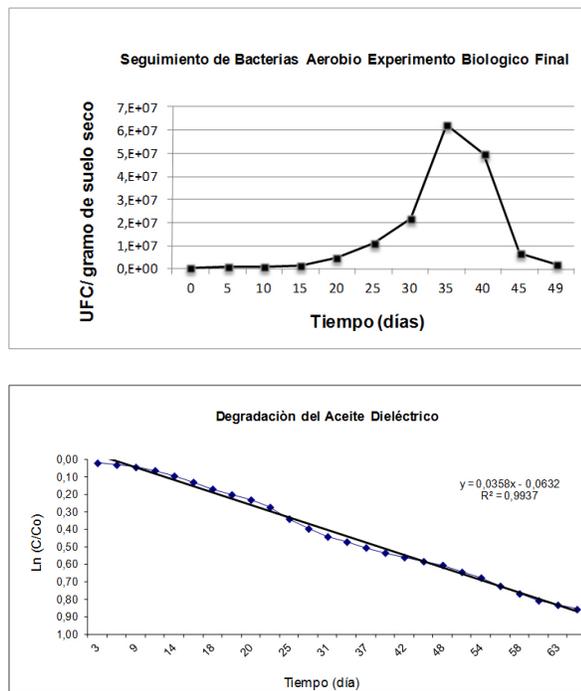


Figura 12. Conteo en Placa de microorganismos aeróbicos en el punto óptimo

Figura 13. Degradación del aceite dieléctrico en la prueba respirométrica en el punto óptimo.

Se hizo seguimiento respirométrico de la degradación hasta los 66 días, y se obtuvo una remoción de hidrocarburos de 57.4%, los resultados se muestran en la figura 13, en donde se observa la línea de ajuste para el logaritmo natural de (C/Co) (concentración actual/concentración inicial de aceite dieléctrico) Vs. día, esta línea presenta un excelente ajuste con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9918, lo que indica que esta cinética de degradación se acerca a una de primer orden y también refrenda el resultado de que la degradación se frena en aproximadamente un 50% de remoción, este valor se alcanza en el biorreactor de tierra activada en aproximadamente 21 días, siendo más rápido en remover hidrocarburos que un sistema convencional tipo compostaje como se comprobó en ensayos preliminares, donde se obtuvieron niveles de remoción del 18.28% en un periodo de 21 días, un resultado bastante cercano a lo obtenido en el experimento No. 3 (figura 9) en donde se manejó el mismo tiempo de degradación veintiún (21) días y el nivel más bajo de agitación 5 r.p.m, obteniéndose una remoción de hidrocarburos del orden del 24.51%. Lo que indica que si comparamos ambas tecnologías de manera preliminar (Compostaje Vs. reactor de tierra activada) ambas tienen desempeños en la remoción muy similares a bajas velocidades de agitación del reactor, pero que se pueden obtener incrementos en la remoción del orden del 100% aproximadamente en el reactor de tierra activada con respecto al compostaje, por el efecto de aumentar el nivel de agitación (mejor oxigenación) del residuo. Esto se observa en los experimentos No. 4 y óptimo (ver: figura 9) en donde se duplica estos niveles de remoción.

Un método para el tratamiento y disposición final adecuada de la tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico, teniendo en cuenta solo el punto de vista técnico es el siguiente:

- Caracterización del residuo: densidad aparente, real, sólidos volátiles, hidrocarburos totales de petróleo.
- Extracción del aceite dieléctrico presente en la tierra *Fuller* por medio de la técnica de extracción con solventes usando una relación sólido-solvente 1:8.43 (P/V), un nivel de agitación de 100 rpm por un tiempo de 30 minutos (Estas condiciones están sujetas a evaluación en la fase piloto).
- Recuperación del solvente mediante la técnica de destilación.
- Caracterización del residuo tratado: densidad aparente, real, sólidos volátiles, hidrocarburos totales de petróleo.
- ¿Cumplimiento de los requerimientos de la norma?
- Disposición en una escombrera o en relleno sanitario convencional.
- Reciclaje de los subproductos que sean posibles en otro proceso.

Esta metodología solo contempla la eficiencia del proceso desde el punto de vista técnico, debe tenerse en cuenta también otros factores importantes como: costo del tratamiento, restricciones legales y/o ambientales del proceso, para fijar definitivamente una metodología de gestión adecuada, esto queda para una fase posterior de la investigación puesto que rebasa el alcance de esta propuesta, que busca evaluar desde el punto de vista técnico la viabilidad de las dos tecnologías para tratar este tipo de residuo. Además hay que tener en cuenta, que para implementar esta medida de tratamiento existen varios inconvenientes legales y que deben ser valorados, por ejemplo la consecución de los permisos necesarios para adquirir el solvente y el montaje de la planta de tratamiento por parte de la autoridad ambiental, ya que la Dirección Nacional de Estupefacientes (DNE) tiene un control estricto sobre este tipo de sustancias. También existe un riesgo inherente de explosión e incendio al tratar con compuestos volátiles, lo que lleva a evaluar las medidas de seguridad que se deben implementar para garantizar al mínimo eventos adversos, esto le atribuye una gran ventaja al proceso biológico que debe ser valorado. Todos estos puntos de vista se deben evaluar en una siguiente fase del proyecto.

4. CONCLUSIONES

La técnica de extracción con solventes orgánicos, es adecuada para bajar los niveles de contaminación por aceite dieléctrico presente en la tierra *Fuller*, de acuerdo a lo dispuesto en la resolución 1170 de 1997 del Departamento Administrativo del Medio Ambiente, DAMA. La técnica de extracción con solventes genera subproductos en el tratamiento, que deben de ser evaluados en sus propiedades físicas y químicas con el fin de buscar la manera más adecuada de disponerlos. Altas velocidades de agitación en el proceso de extracción con solventes, no son necesarias para obtener buenos resultados en el proceso. Propiedades como la densidad aparente, densidad real y sólidos volátiles son adecuadas para hacer un seguimiento rápido a la limpieza alcanzada en la tierra *Fuller*. El montaje de una planta de tratamiento por medio de la técnica de extracción con solventes, requiere de la adquisición de permisos especiales expedidos por la autoridad ambiental competente, que podrían llegar a ser un factor restrictivo para la aplicación de esta tecnología. La técnica de biorremediación "Biorreactor de tierra activada", aunque si reduce la contaminación del aceite dieléctrico presente en la tierra *Fuller*, no alcanza a dar los niveles de limpieza adecuados y requeridos por la resolución 1170 de 1997 del DAMA. Mediante la técnica de biorremediación aplicada, fue posible conseguir biodegradación del contaminante a pesar de que su concentración fue superior a lo recomendado por diferentes autores para este tipo de tratamiento. Los niveles de humedad adecuados para el proceso biológico en el biorreactor de tierra activada, están alrededor del 30%. La medición de parámetros *insitu* como Nitratos, Conteo en placa de bacterias aeróbicas y pH resultaron ser adecuados para hacer un seguimiento del proceso de biorremediación en el reactor de tierra Activada. Un parámetro que tuvo influencia directa en el proceso de biorremediación fue el pH, se encontró un mejor desempeño del biorreactor de tierra activada a valores de pH cercanos a 9, diferente a lo recomendado por distintos autores.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda refrendar las condiciones óptimas encontradas a través del modelo estadístico a escala de laboratorio, a una escala de trabajo mayor para poder extrapolar los resultados. Se recomienda trabajar más sobre los subproductos generados en el proceso de extracción con solventes para evaluar su potencial uso o su descarte de manera segura y económica. Se debe evaluar el biorreactor de tierra activada manteniendo el pH alrededor de 9 y evaluar su desempeño. Evaluar otras alternativas de tratamiento biológico compostaje, biopila aireada y evaluar los costos de proceso y su eficacia para reducir la contaminación. Trabajar sobre el diseño del aspa del biorreactor para mejorar aún más la aireación del residuo y buscar un mejor desempeño de los microorganismos para aumentar la degradación del contaminante. Se recomienda enfatizar más en una segunda etapa sobre los costos de tratamiento y las implicaciones legales de implementar la tecnología seleccionada. Mejorar el diseño del extractor para poder minimizar las pérdidas de solvente, ya que este tiene una incidencia directa en el flujo de costos del tratamiento.

Esta propuesta de investigación fue patrocinada por la empresa ISA y la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, en el marco del convenio ISA -UNAL, y contó con la colaboración de empresas como Hergill de Colombia y Empresas Públicas de Medellín, EPM.

6. REFERENCIAS.

- Aguilera, H. N. & Domínguez, R. L., 1989. Metodología de análisis físico-químicos de suelos. Facultad de Ciencias. UNAM. México.
- AMVA, 1995. Formulación del Plan de Gestión Integral de Residuos Sólidos Regional del Valle de Aburrá. Convenio Área Metropolitana del Valle de Aburrá- Universidad de Antioquia. Marzo de 2006 P. 105.
- Alef, K. & Nannipieri, P., 1995. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press. London.
- American Society of Agronomy and Soil Science of American, 1982. Methods of Analysis. Part, 2, Chemical and Microbiological properties. 2ª Edición. USA.
- Chang B., Lu, Y., Yuan S., Tsao, T. & Wang, M., 2008. Biodegradation of phthalate esters in compost-amended soil. Chemosphere. Science direct.
- Cuevas G., Blanca G., 2008. Remoción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA'S) Utilizando Reactores de Suelo Activado, Inoculado Biológicamente. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. <http://itzana.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/3512/1/REMOCIONDEHIDRO.pdf> consultado el 25 de enero de 2010.
- Dominguez, J. & Schifter, I., s.f. Las arcillas: el barro noble. <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/arcillas.html> consultado el 16 de abril de 2009.
- Duran, M. & Contreras, N., 2006. Alternativa de tratamiento para tierras Fuller contaminadas con aceite dieléctrico. Scientia et Technica, N° 32, Diciembre de 2006. Pp. 419- 424.
- Environmental Protection Agency, EPA, 1995. Selected alternative and innovative treatment technologies for corrective action and site remediation. EPA.
- Environmental Protection Agency, EPA, 1994. Physical/chemical treatment technology resource guide, EPA.
- Environmental Protection Agency, EPA, 1966. Organismo para la protección del medio ambiente. *Guía del ciudadano: La extracción con solventes*. Desechos sólidos y respuesta en situaciones de emergencia (5102G) EPA 542-F-96-019.
- Environmental Protection Agency, EPA, 2003. Agencia de protección ambiental. Manejando sus residuos peligrosos: una guía para pequeñas empresas. Washington, DC. EPA530-K-01-005S.

- Environmental Protection Agency, EPA, 2005. U.S. Reference Guide to non-combustion technologies for remediation of persistent organic pollutants in stockpiles and soil. Solid waste EPA-542-R-05-006 and Emergency Response. (5102G) <http://www.clu-in.org/POPs> Internet Address (URL) <http://www.epa.gov>.
- Formaselect, 2008. Gestión de residuos industriales. Gestión de residuos urbanos, especiales e industriales. Formaselect, Madrid. Pp. 29-39
- Ferhat, M. A., Tigrine-Kordjani, N., Chemat, S., Meklati B. Y. & Chemat, F., 2007. Rapid extraction of volatile compounds using a new simultaneous microwave distillation: solvent extraction device. *Cromatographia*. 65, 217-222.
- Gallo, E., 2005. Diagnóstico y mantenimiento de transformadores en campo. *Transequipos*, p.105.
- Instituto Nacional de Ecología, 2008. Tecnologías de Remediación. www.ine.gov.mx, México
- Jackson, M., 1984. Análisis químico del suelo. Barcelona, España. Ed. Omega
- Kiely, G., 2003. Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Ed. Mc Graw Hill.
- Levin, M. & Gealt, M., 1997. Biotratamiento de Residuos Tóxicos y Peligrosos. MC Graw Hill, España.
- Lewandowski, G. & Defilippi, L., 1998. Biological treatment of hazardous wastes. Ed. Jhon Wiley and sons, Inc. U.S.A.
- Manilla, E., Poggi-Varaldo, H., Chávez, B., Esparza, F. & Barrera, J., 2004. Evaluación del funcionamiento de un tambor rotatorio aplicado a la biorremediación de un suelo contaminado con hidrocarburos. *INTERCIENCIA*, Vol. 29, N° 9. Pp. 515-520.
- Ministerio del Medio Ambiente, 1997. Política Nacional de Producción Más Limpia. Bogotá.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005. Política Ambiental para la Gestión Integral de Residuos o Desechos Peligrosos. Bogotá, Colombia.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005. Decreto 4741. Bogotá. Colombia. http://www.car.gov.co/documentos/11_20_2007_4_53_59_PM_Dec%204741-05.pdf
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2008. Decreto 1299. Bogotá, Colombia.
- Montgomery, D., 2006. Diseño y análisis de experimentos. Ed. Limusa-Wiley, México.
- Rodríguez, H. & Rodríguez J., 2002. Métodos de análisis de suelos y plantas. Ed. Trillas. México.
- Silva, A, Delerue-Matos, C. & Fiúza, A., 2005. Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *Journal of hazardous materials*, B 124. Pp. 224-229.
- Schwab, A.P., Wetzel, J., Pekarek, S. & Banks, K., 1999. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environ. Sci. Technology*, 33. Pp. 1940-1945.
- Treybal, R., 1994. Operaciones de transferencia de masa. Mc Graw Hill. 2ª ed. México.

