

TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO PARA LA TIERRA FULLER CONTAMINADA CON ACEITE DIELECTRICO

ÓSCAR DARÍO BELTRÁN PÉREZ.*
LINDA IVETTE BERRÍO GIRALDO**
ÉDISON ALEXÁNDER AGUDELO***
SANTIAGO ALONSO CARDONA GALLO****

RESUMEN

Desde hace algunos años en Colombia se vienen implementando convenios y normas para el adecuado manejo y disposición final de los residuos peligrosos, debido a que la cantidad generada cada vez va en aumento y al impacto adverso que estos residuos presentan en el ser humano y el medio ambiente. La *tierra Fuller* es un material inorgánico adsorbente (mineral de aluminosilicatos principalmente), utilizado en la industria eléctrica para la regeneración del aceite dieléctrico, un derivado del petróleo empleado como aislante eléctrico y térmico en los transformadores de potencia. Después del proceso de regeneración del aceite, el contenido de hidrocarburos del tipo poliaromáticos (o los PAH por sus siglas en inglés) que presenta la *tierra Fuller* la convierten en un residuo peligroso que requiere de un adecuado tratamiento, para que reduzca su contaminación y permita su reutilización o segura disposición final en un relleno sanitario. Por esto, en este artículo se revisan las tecnologías disponibles para el tratamiento de este tipo de residuo peligroso (*tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico), dividiendo los tratamientos en dos corrientes, las tecnologías fisicoquímicas y las biológicas, explorando las alternativas más apropiadas y eficientes para su tratamiento. La escasa información acerca de los tratamientos existentes para la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico han orientado la revisión en términos de las tecnologías implementadas en suelos contaminados con hidrocarburos siendo válida la analogía debido a las similares características físicas que presenta la *tierra Fuller* con respecto a un suelo de bajo contenido de carbono.

PALABRAS CLAVES: *tierra Fuller*; aceite dieléctrico; tratamiento de suelo contaminado; hidrocarburo; regeneración; residuos peligrosos.

* Ingeniero químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Colombia
Correo electrónico: odbeltranp@unal.edu.co

** Ingeniera química, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Colombia
Correo electrónico: liberrriog@unal.edu.co

*** M.Sc. en Medio Ambiente y Desarrollo, ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Colombia. Correo electrónico: eaagudelo@unal.edu.co

**** Ph.D, M.Sc., ingeniero ambiental. Profesor Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
Correo electrónico: scardona@unal.edu.co

Historia artículo

Artículo recibido 16-XII-2011

Aprobado 01-X-2012

Discusión abierta hasta el 01-VI-2014

TECHNOLOGIES OF TREATMENT FOR THE CONTAMINATED FULLER EARTH WITH DIELECTRIC OIL

ABSTRACT

In recent years, *Colombia* has been implementing agreements and regulations for the proper handling and final disposal of hazardous waste, because the amount generated each time is increasing and the adverse impact that these residues in human health and environment. The *Fuller* earth is an inorganic adsorbent material (mainly aluminosilicate mineral) used in the electrical industry for the regeneration of dielectric oil, a derivative of petroleum used as an electrical and thermal insulation in power transformers. After oil regeneration process, the content of polyaromatic hydrocarbons (or PAH's by its initials in english) that has *Fuller* earth it become a hazardous waste that requires proper treatment to reduce its pollution and allows its reuse or safely dispose in a landfill. This is why in this article reviews the available technologies for treating this type of hazardous waste (*Fuller* earth contaminated with dielectric oil), dividing the treatments into two streams, physic-chemical technologies and biological, exploring alternatives appropriate and effective treatment. The limited information about existing treatments of *Fuller* earth contaminated with dielectric oil have guided the review in terms of the technologies implemented in hydrocarbon contaminated soils being the analogy valid due to the similar physical characteristics presented by *Fuller* earth with respect to a low soil carbon content.

KEYWORDS: *Fuller* earth; dielectric oil; treatment of soil contaminated; hydrocarbon; regeneration; hazardous waste.

TECNOLOGIAS DE TRATAMIENTO PARA A TERRA FULLER CONTAMINADA COM ÓLEO DIELECTRICO

RESUMO

Desde faz em alguns anos em Colômbia vêm-se implementando convênios e normas para o adequado manejo e disposição final dos resíduos perigosos, como a quantidade gerada a cada vez vai em aumento e ao impacto adverso que estes resíduos apresentam no ser humano e o médio ambiente. A terra Fuller é um material inorgânico adsorbente (mineral de aluminosilicatos principalmente), utilizado na indústria elétrica para a regeneração do azeite dielétrico, um derivado do petróleo empregado como isolante elétrico e térmico nos transformadores de potência. Após o processo de regeneração do azeite, o conteúdo de hidrocarburos do tipo poliaromáticos (ou os PAH por suas siglas em inglês) que apresenta a terra Fuller a convertem num resíduo perigoso que requer de um adequado tratamento, para que reduza sua contaminação e permita sua reutilização ou segura disposição final num recheado sanitário. Por isto, neste artigo se revisam as tecnologias disponíveis para o tratamento deste tipo de resíduo perigoso (terra Fuller contaminada com azeite dielétrico), dividindo os tratamentos em duas correntes, as tecnologias fisicoquímicas e as biológicas, explorando as alternativas mais apropriadas e eficientes para seu tratamento. A escassa informação a respeito dos tratamentos existentes para a terra Fuller contaminada com azeite dielétrico têm orientado a revisão em termos das tecnologias implementadas em solos contaminados com hidrocarburos sendo válida a analogia devido às similares características físicas que apresenta a terra Fuller com respeito a um solo de baixo conteúdo de carbono.

PALAVRAS-CÓDIGO: Terra de Fuller; óleo dielétrico contaminado tratamento do solo; resíduos de hidrocarbonetos de regeneração.



1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la intensificación y diversificación de la actividad industrial en los países desarrollados y en vía de desarrollo han incrementado la cantidad y peligrosidad de los residuos generados y han hecho más significativos los impactos sobre la salud de las personas y los ecosistemas (Marín y Arbolada, 2008). El inadecuado manejo y disposición final de estos residuos, especialmente los peligrosos, se ha visto reflejado en los altos niveles de contaminación alcanzados en los suelos, las fuentes de agua, aire y los alimentos convirtiendo esta problemática en una prioridad para los países del primer mundo (Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América) y (MAVDT, 2005b).

Los países desarrollados han reconocido la problemática relacionada con el manejo de los residuos peligrosos y han venido elaborando herramientas de control que permitan evitar desastres ambientales como el ocurrido en Japón durante los años 60, en donde el vertimiento de mercurio en la bahía Minamata dejó severas secuelas en la fauna y flora de esta población (MAVDT, 2005b). En el Reino Unido se establecieron las normas para el manejo de estos residuos a partir de 1972 como consecuencia del hallazgo de tambores con sales de cianuro abandonados en una zona donde jugaban niños. Y en Estados Unidos, desde 1976 se viene trabajando en el tema, debido al vertimiento de residuos peligrosos en las fuentes de agua, e incidentes como el ocurrido en 1989 con el choque del buque petrolero *Exxon Valdez* —en aguas de *Prince William Sound*, Alaska— vertiendo alrededor de 37.000 toneladas de hidrocarburo en estas aguas.

Otros desastres ecológicos como el ocurrido en el año 2002, el hundimiento frente a las costas españolas del *Prestige*, un buque petrolero cargado con 77.000 toneladas de petróleo, produjo una inmensa marea negra que afectó una amplia zona comprendida desde el norte de Portugal hasta la *Landas* de Francia, teniendo especial incidencia en Galicia. Y más recientemente, el accidente ocurrido en la plataforma petrolera *Deepwater Horizon* a cargo de la *British Petroleum* (BP) en el Golfo de México, en donde se estima que la cantidad de crudo vertido puede ser al menos seis veces superior al vertido por el *Exxon Valdez*, son algunas de

las catástrofes medioambientales que evidencian la problemática que existe en cuanto al manejo y gestión de sustancias peligrosas a nivel mundial.

Colombia cuenta con convenios internacionales ratificados como el Convenio de Basilea y el Convenio de Estocolmo, además, de la política ambiental para la gestión integral de los residuos o desechos peligrosos y el Decreto 4741 “por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generado en el marco de la gestión integral” expedidas por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) con el objetivo de prevenir y regular la generación de residuos peligrosos en el país, protegiendo la salud humana y el medio ambiente (MAVDT, 2005a).

La política de gestión integral impulsada por el MAVDT enmarca el manejo de los residuos peligrosos desde su generación hasta su disposición final a partir de cuatro estrategias fundamentales: el almacenamiento, aprovechamiento, tratamiento y disposición final. En solo el año 2010 se gestionaron un total de 236.519,5 toneladas de residuos peligrosos a nivel nacional, según lo reportado por los establecimientos generadores de residuos o desechos peligrosos (Ramírez, 2011).

La incineración, la estabilización/fijación y la biorremediación son algunas de las técnicas disponibles para la eliminación de residuos peligrosos. Cada una de las técnicas utilizadas ha tenido buenos resultados, pero el factor económico es decisivo y determina la viabilidad de cada una de ellas. Es en este punto, donde los métodos de tratamiento biológicos como la biorremediación toman fuerza, puesto que, el costo de llevar a cabo un tratamiento de este tipo se encuentra entre los 15 y 17 dólares por tonelada, costo muy inferior si se compara con otras técnicas de tratamiento, como la incineración, en donde los costos se encuentran entre los 140 y 150 dólares por tonelada (Riojas *et al.*, 2010). Actualmente se buscan las tecnologías o combinación de tecnologías más eficientes, ambientalmente amigables, y económicamente viables, que permitan el tratamiento de residuos peligrosos.

La industria eléctrica en Colombia utiliza aceite dieléctrico para el aislamiento térmico y eléctrico de los transformadores de potencia y así proteger y aumentar la vida útil de estos equipos. Hace unos años se utilizaban hidrocarburos clorados como aislantes de

estos sistemas debido a su resistencia a la oxidación y alta rigidez dieléctrica, sin embargo estos compuestos fueron prohibidos puesto que representaban un potencial peligro tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Como alternativas al uso de bifenilos policlorados, BPC (o PCB's por sus siglas en inglés) surgieron aceites del tipo vegetal y mineral, al igual que aceites siliconados, estos últimos de gran estabilidad además de sus propiedades como refrigerante y no contaminante (Murillo y Marchena, 2006). La resistencia de los PCB's a la degradación, tanto térmica como química y biológica, los convierte en un contaminante aún latente, a pesar de haberse prohibido su fabricación, procesamiento y distribución desde el año 1980 (Marulanda y Bolaños, 2009).

Después de un tiempo de operación, el aceite contenido en los transformadores se desgasta, perdiendo sus propiedades como aislante. Esto se debe a la reacción de oxidación entre los hidrocarburos y el oxígeno disuelto en el aceite. Los productos de oxidación precipitan y se convierten en lodos que se depositan en los intersticios de la celulosa del papel, los devanados y radiadores del transformador causando el deterioro del equipo (Durán y Contreras, 2006). Aunque actualmente con las tasas de cambio del dólar, el precio de los aceites dieléctricos ha bajado un poco, siguen siendo sustancias relativamente costosas (US 550/55 gal), por ser un derivado de la industria petroquímica, lo que hace que el negocio de la regeneración sea atractivo para el mercado energético, ya que posee equipos eléctricos (transformadores) de hasta 40.000 litros de capacidad. Debido a esto se regenera el aceite dieléctrico para así utilizarlo de nuevo en el transformador. Las similares características del aceite regenerado con respecto al aceite limpio y los menores costos asociados a su reutilización hacen viable este proceso. Para ello se hace pasar el aceite contaminado a través de una columna que contiene por lo regular *tierra Fuller*, material adsorbente usualmente empleado, debido a sus características físicas (Briones, 2005, Agudelo y Cardona, 2011). La *tierra Fuller* siendo una arcilla constituida principalmente por atapulguita, tiene una estructura que le permite la adsorción de diferentes compuestos polares gracias a su elevada porosidad y su superficie que alcanza valores superiores a los 100 m²/g (Briones, 2005).

Después del proceso de regeneración, se obtiene una *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico con un contenido de hidrocarburos superior al 20% en peso y un aceite regenerado en condiciones similares al aceite dieléctrico limpio, lo cual hace posible su reutilización en un transformador. El elevado contenido de hidrocarburos del tipo isoparafínicos, nafténicos y aromáticos, además de las elevadas concentraciones de los PCB que pueden presentar algunos aceites dieléctricos contenidos en los transformadores convierten la *tierra Fuller* en un residuo peligroso que requiere de un adecuado tratamiento donde se reduzca sus niveles de contaminación y permita su reutilización o segura disposición en un relleno sanitario (Durán y Contreras, 2006). En Colombia no existe una norma explícita que fije unos estándares de limpieza para este tipo de residuo, por lo cual se asumirá en la futura investigación que se llevará a cabo donde se estudiarán los lineamientos de limpieza fijados en el "*Manual técnico de análisis de riesgos para sitios de distribución de derivados de hidrocarburos*" del MAVDT (2007), donde se fija una concentración máxima permitida de 5.000 mg/kg de suelo contaminado con hidrocarburo tipo diésel, como parámetro de contaminación aceptable, además se adelantará una prueba de toxicidad aguda como lo recomienda la OECD (*Organization for Economic Co-operation and Development*) con el residuo tratado para verificar su efecto letal sobre la macrofauna de suelo, específicamente sobre la lombriz de tierra *Eisenia foetida*.

Para el tratamiento de la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico, la literatura encontrada ha sido escasa debido —tal vez— al desconocimiento de su peligrosidad. Esto ha generado la inadecuada disposición de este residuo puesto que se ha venido realizando en rellenos sanitarios ordinarios junto con los demás residuos inocuos y sin las respectivas precauciones de seguridad (Durán y Contreras, 2006). La incineración es la técnica más aplicada actualmente, sin embargo, no es el tratamiento más apropiado para este residuo, ya que si no se lleva a cabo una incineración completa se producen sustancias aún más tóxicas que el mismo contaminante, dentro de estas se encuentran las dioxinas y los furanos (Marulanda y Bolaños, 2009). Con base en esto, se establecen las tecnologías para el tratamiento de la *tierra Fuller* contaminada con aceite



dieléctrico en torno a los tratamientos aplicados en suelos contaminados con hidrocarburos, ya que las similares características fisicoquímicas que presenta la *tierra Fuller* con respecto a un suelo con un bajo contenido de materia orgánica, como el pH, los sólidos volátiles y el contenido de algunos minerales, hacen válida la analogía (Agudelo, 2010). Las propiedades de la *tierra Fuller* limpia y un suelo con bajo contenido de materia orgánica se presentan en la tabla 1.

Tabla N° 1. Propiedades de la *tierra Fuller* limpia y un suelo con bajo contenido de materia orgánica

Propiedad	Tierra Fuller limpia	Suelo arenoso*
pH	5,93	5,4
Carbono orgánico % p	0,11	0,08
Contenido de nitrógeno (N) % p	0,11	0,07
Contenido de fósforo (P) mg Kg ⁻¹	380	3
Calcio (Ca) cmolc Kg ⁻¹	10,3	0,86
Magnesio (Mg) cmolc Kg ⁻¹	8,96	0,66
Potasio (K) cmolc Kg ⁻¹	1,40	0,19
Hierro (Fe) mg Kg ⁻¹	17	3
Manganeso (Mn) mg Kg ⁻¹	4	1
Cobre (Cu) mg Kg ⁻¹	1	1
Zinc (Zn) mg Kg ⁻¹	1	0,4
Boro (B) mg Kg ⁻¹	0,11	0,1
Sólidos volátiles % p	4,6%	3,3%

*Muestra de suelo tomada del municipio de Marinilla, finca Las Margaritas Oriente antioqueño.

En este artículo se exploran las tecnologías fisicoquímicas, biológicas y la combinación entre ellas para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos con el fin de definir las tecnologías más adecuadas para el tratamiento de la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico; como un trabajo preliminar al desarrollo de una tecnología apropiada para el tratamiento de este tipo de residuo, tarea que actualmente está desarrollando la Universidad Nacional de Colombia a través de la vicedecanatura de investigación y extensión de la Facultad de Minas de la sede Medellín. En este trabajo no se trató la degradación de los PCB porque actualmente este tema está siendo abordado por varios grupos de investigación a nivel nacional y, además, su posible aparición en este tipo de residuo es limitada, dado que el generador revisa antes de regenerar su aceite la presencia o no de los PCB. La presencia de los PCB en

el equipo obliga al generador a descartar y reportar el equipo ante la autoridad competente.

2. TÉCNICAS DE TRATAMIENTO

Las técnicas de tratamiento para suelos contaminados con hidrocarburos son diversas y pueden ser divididos en dos corrientes principales. La primera de ellas, las tecnologías fisicoquímicas que involucran técnicas como la extracción con solventes y los procesos de oxidación avanzada, y la segunda, las tecnologías biológicas en donde se encuentran la bioaumentación, bioestimulación y el compostaje. La elección de la tecnología o combinación de tecnologías más apropiadas depende de las características del suelo que se esté evaluando, así como del nivel de contaminación que presente.

2.1. Tecnologías fisicoquímicas

2.1.1. Extracción con solventes

Esta técnica se fundamenta —básicamente— en transferir la sustancia de interés desde el sólido hasta el solvente empleado en el lavado, siendo una alternativa de tratamiento económica comparada con otros tratamientos utilizados (Semer y Reddy, 1996). Se han evaluado diferentes solventes en el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, dentro de los cuales se encuentran los solventes orgánicos y surfactantes.

Diferentes aceites vegetales han sido utilizados para la remoción de elevadas concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) presentes en suelos. Bogan *et al.*, (2003) utilizó un aceite polinsaturado (aceite de maíz), un aceite compuesto principalmente por grasas saturadas (aceite de palma) y un aceite monoinsaturado (aceite de oliva) para la remoción de los PAH, no encontrando una marcada diferencia entre las remociones alcanzadas con los tres aceites. Los resultados encontrados muestran que se mejora la efectividad del *Proceso Fenton* (sección 2.1.2.2) realizado después del pretratamiento con los diferentes aceites evaluados, y se aumenta la degradación de los PAH presentes en el suelo contaminado.

Gong *et al.*, (2005) evaluaron tres diferentes aceites vegetales (girasol, soya y colza) obteniendo para

los tres aceites la misma eficiencia de extracción de los PAH. La remoción alcanzada con el aceite de girasol (aceite elegido por su menor costo) es cercana al 100% para suelos con elevadas concentraciones de los PAH determinando además que la relación aceite/suelo no presenta una significativa influencia en la velocidad de remoción de los PAH. Gong *et al.*, (2006) evaluaron la remoción de los PAH en un suelo contaminado de una planta de gas utilizando esta vez aceite de girasol, encontrando que para un suelo contaminado con una concentración de los PAH de 4.721 mgKg⁻¹ fueron necesarios 4 L de aceite de girasol removiendo más del 90% del total de los PAH presentes. En otro experimento, se necesitaron 2 L de aceite de girasol para obtener una eficiencia similar, en un suelo contaminado con una concentración inicial de los PAH de 724 mgKg⁻¹, mostrando la influencia que tiene la concentración de los PAH en la remoción del contaminante.

El uso de aceites vegetales se ha venido implementando debido a sus menores costos, inexistente toxicidad y biodegradabilidad siendo una opción ambientalmente más amigable y eficiente, al obtener resultados comparables a los logrados con otros solventes y surfactantes. Los ácidos grasos presentes en estos aceites actúan de forma similar a los surfactantes sintéticos, permitiendo la fuerte adsorción de compuestos hidrofóbicos como los PAH (Gan *et al.*, 2009).

En uno de los pocos trabajos encontrados acerca del residuo de interés, la tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico, Duran y Contreras (2006), evaluaron como alternativa de tratamiento para la tierra Fuller contaminada lavados con agua a 70 °C y detergente comercial biodegradable a 25 °C y 70 °C, encontrando que la mejor remoción fue alcanzada con el detergente a una temperatura de 70 °C haciendo evidente la influencia que tiene la temperatura en la eficiencia del lavado y la necesidad de una sustancia que ayude a retirar de la tierra Fuller el contaminante. Agudelo y Cardona (2011) realizaron una extracción utilizando como solvente el hexano 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 minutos, alcanzando remociones del orden del 87% en la tierra Fuller contaminada. El producto obtenido después del tratamiento presentó propiedades físicas cercanas a las de la tierra Fuller limpia, no siendo el caso del aceite recuperado,

el cual debido a su baja rigidez eléctrica, baja densidad, y desfavorable color, no podía ser reutilizado en un equipo eléctrico.

Los surfactantes también conocidos como tensoactivos son sustancias químicas utilizadas como solventes en diferentes lavados, estos poseen la capacidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas dependiendo del medio donde se encuentren, presentando en su estructura una parte hidrofóbica o apolar y otra hidrofílica o polar (Mulligan *et al.*, 2000) y (Moráis Da Silva, 2006), lo cual les permite orientarse en un medio con polaridades diferentes y solubilizar compuestos hidrofóbicos. Los biosurfactantes también hacen parte de este grupo de sustancias, los cuales son producidos por diferentes levaduras y bacterias con estructuras químicas que van desde simples ácidos grasos hasta complejas estructuras de glicolípidos, lipopéptidos, lipopolisacáridos y fosfolípidos (Bordoloi y Konwar, 2009). La baja tensión interfacial, la concentración micelar crítica (CMC) y la estabilidad en la temperatura son características de estos compuestos (Wang y Mulligan, 2004).

Una de las principales funciones de los surfactantes, además de disminuir la tensión superficial, es la de aumentar la biodisponibilidad del contaminante favoreciendo la desorción y solubilización del mismo retenido en el sólido. El pH del suelo, las características del suelo, el tamaño de partícula, la permeabilidad y los contaminantes adsorbidos son factores que afectan la remoción de los contaminantes presentes en el suelo (Mulligan *et al.*, 2000). La elección de un adecuado surfactante y su concentración también son factores críticos al momento de implementar esta tecnología en los procesos de remediación, presentando un significativo efecto en la eficiencia y costos del tratamiento (Wang y Mulligan, 2004).

Chu y Kwan, (2003) combinaron el surfactante Brij 35 con trietanolamina removiendo el 99% de 4,4 diclorobifenil presente en un suelo contaminado, siendo esta combinación la más efectiva con respecto a los otros surfactantes y solventes evaluados. El uso de surfactantes para remediar suelos contaminados ha sido una técnica implementada por Urum *et al.*, (2004) y (2005), encontrando que el surfactante biológico ramnolípido y el surfactante sintético dodecil sulfato de sodio, SDS por sus siglas en inglés (*Sodium dodecyl sulfate*) presentan una remoción similar en un suelo



contaminado con hidrocarburos, sin embargo el ramnolípido presenta ventajas con respecto al SDS en cuanto a biodegradabilidad y menor toxicidad, las cuales juegan un papel clave en los procesos de biorremediación con microorganismos (Whang *et al.*, 2008).

Los biosurfactantes se han convertido en una importante alternativa para la remediación de suelos contaminados con compuestos recalcitrantes, debido a sus ventajas con respecto a los sintéticos, en cuanto a biodegradabilidad, biocompatibilidad, sus características multifuncionales, y estabilidad bajo condiciones extremas (elevadas o bajas temperaturas y pH, alta presión y salinidad). Diversas investigaciones han demostrado la efectividad de los biosurfactantes con respecto a los surfactantes sintéticos. Esto lo corroboró Kuyukina *et al.*, (2004) al encontrar que la remoción alcanzada con el biosurfactante producido por el microorganismo *Rhodococcus ruber* es 1,4-2,3 veces mayor que la lograda con un surfactante sintético. Conte *et al.*, (2005) evaluaron dos surfactantes sintéticos, el dodecil sulfato de sodio y el *Triton X-100* y una solución de un surfactante natural, el ácido húmico, alcanzando una remoción de la contaminación presente en el suelo superior al 90% con los diferentes surfactantes. Siendo una mejor alternativa el surfactante natural debido a su capacidad de promover la actividad microbiana en el suelo remediado. Lai *et al.*, (2009) lograron una mayor remoción con los biosurfactantes ramnolípido, surfactin con respecto a los surfactantes sintéticos *Tween 80* y *Triton X-100* determinando además que la eficiencia en la remoción de hidrocarburos totales de petróleo (o TPH por sus siglas en inglés) aumentó con un incremento en la concentración del surfactante.

Mulligan y Eftekhari (2003) evaluaron la capacidad de diferentes surfactantes en forma de espuma en la remoción de pentaclorofenol (PCP por sus siglas en inglés) en un suelo contaminado, presentando la más alta remoción el surfactante *Triton X-100*. Al comparar la remoción alcanzada con *Triton X-100* al 1% en forma líquida y espuma, encontraron que la espuma removió más del doble de PCP en todos los casos evaluados. Resultado similar fue encontrado por Couto *et al.* (2009) en la remoción de diésel en suelos arenosos, en donde se reportan eficiencias de remoción superiores al 90% utilizando surfactante en espuma. Esto se debe a que la espuma proporciona un mejor contacto entre el surfac-

tante y el suelo contaminado además de reducir la tensión interfacial entre la fase líquida no acuosa y la fase acuosa.

Peng *et al.* (2011) utilizaron el surfactante *Triton X-100* y el *Tween 80* en el lavado de un suelo contaminado con los PAH, obteniendo una remoción del 83% y 78% respectivamente. El surfactante *Triton X-100* presentó un tiempo de lavado mayor en 30 minutos al logrado con el otro surfactante bajo las mismas condiciones.

Los diferentes lavados han presentado aceptables resultados para diferentes tipos de suelos y contaminantes, sin embargo la remoción no es total en la mayoría de los casos con esta técnica. Debido a esto, desde hace algunos años se han venido explorando y desarrollando los procesos de oxidación como una alternativa que permita obtener mejores resultados a los obtenidos con otras tecnologías.

2.1.2. Oxidación química: procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada, AOP por sus siglas en inglés (*advanced oxidation processes*) es una alternativa de tratamiento para una amplia variedad de compuestos, basada en las reacciones de oxidación a partir del radical hidroxilo. Esta técnica involucra la combinación de ozono con diferentes técnicas como la irradiación UV y la utilización de peróxido de hidrógeno para aumentar la generación de este radical. La irradiación de la molécula contaminante con luz UV provoca la excitación de sus enlaces y posterior fragmentación debido a la energía absorbida. Sin embargo, algunos compuestos no se degradan tan rápidamente con la aplicación de luz UV, por lo cual se hace necesario combinar la por lo cual se hace necesario combinar la fotólisis con luz ultravioleta (UV) y peróxido de hidrógeno, incrementando así la velocidad a la cual se produce la degradación del contaminante. El peróxido adicionado absorbe la luz UV emitida y se fragmenta produciendo los radicales $\cdot\text{OH}$ necesarios para degradar los contaminantes presentes en la muestra y así lograr una mayor remoción.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es una especie con un alto potencial de reducción ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$ comparado con el potencial estandar de hidrógeno) (Villa *et al.*, 2010) y no selectivo, lo cual le permite alcanzar la completa oxidación o mineralización de una amplia variedad de

compuestos orgánicos a unas condiciones de temperatura y presión cercanas a las del ambiente (Matilainen y Sillanpää, 2010).

La generación del radical hidroxilo (radical capaz de degradar diferentes compuestos) es posible a partir de diferentes métodos, los cuales se fundamentan en la reacción química del compuesto a degradar con diferentes oxidantes.

2.1.2.1. Ozono

La oxidación de los compuestos a degradar se puede llevar a cabo de dos formas. El ozono puede reaccionar directamente con los compuestos que se van a oxidar con diferentes velocidades y de forma selectiva. Y de otra forma, el ozono se puede descomponer formando radicales $\cdot\text{OH}$ los cuales son los responsables de la oxidación de los contaminantes. Estos dos mecanismos de reacción generan diferentes productos y presentan diferentes velocidades de reacción (Rosenfeldt *et al.*, 2006) y (Gan *et al.*, 2009).



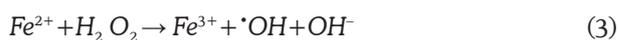
Yao *et al.*, (1998) eliminaron todo el pireno presente en un suelo contaminado con una concentración inicial de 5 mM utilizando una relación estequiométrica de 1,68 mol de ozono por mol de pireno a un pH de 3,7. O'Mahony *et al.*, (2006) establecieron que la humedad del suelo disminuye la efectividad del tratamiento con ozono en la remoción de fenantreno, y concluyen además que, un período de preozonación no mejora la biodegradación en la etapa posterior del tratamiento. Por el contrario, Bernal-Martínez *et al.*, (2007) encontraron que al realizar un pretratamiento con ozono a lodos contaminados con los PAH, aumentó la biodegradabilidad de estos, mejorando la remoción durante un tratamiento posterior (digestión anaerobia). La eficiencia del tratamiento con ozono depende del tiempo de ozonación de la muestra y de factores como el contenido de humedad, el tamaño de partícula y pH (Javorská *et al.*, 2008). Luster-Teasley *et al.*, (2009) remediaron con ozono un suelo contaminado con una concentración de pireno de 300 ppm, alcanzando a un pH de 6 y 8 unidades, una eficiencia de remoción del 95-97% con una dosis de ozono de $2,22 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1}$

de pireno. Siendo afectada la remoción por el pH y el contenido de humedad en el suelo insaturado.

Por otro lado, Rivas *et al.*, (2009) determinaron las variables que más influyeron en la remediación de suelos contaminados con cuatro PAH (acenafteno, fenantreno, antraceno y fluoranteno), determinando que el tiempo de reacción y la concentración de ozono presentan un positivo efecto, lo cual no ocurre con el flujo de gas suministrado, el cual no afecta la eficiencia de remoción. Encontraron además que durante los primeros minutos del proceso se alcanzan los mayores porcentajes de remoción, que para el caso evaluado en este estudio fueron de 50, 70, 60 y 100% para el acenafteno, fenantreno, antraceno y fluoranteno respectivamente, utilizando un flujo de gas entre $30\text{-}50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, concentración de ozono entre 10-30 ppm y un tiempo de reacción de 2-15 minutos.

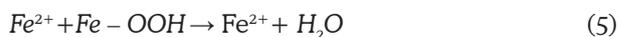
2.1.2.2. Proceso Fenton

En la *Reacción Fenton*, el peróxido de hidrógeno es adicionado junto con una solución de un metal de transición (Fe^{2+}) para propiciar la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y lograr la oxidación de los compuestos difíciles de degradar (Ferrarese *et al.*, 2008). Esta se puede realizar de dos formas, una de ellas es la *Reacción Fenton* estándar, la cual consiste en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe^{2+} en un medio ácido (Villa *et al.*, 2010) y (Yap *et al.*, 2011).



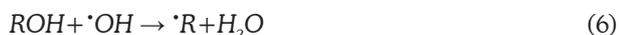
La segunda reacción es conocida como la *Reacción Fenton* modificada, la cual abarca cualquier desviación de la clásica reacción catalizada con el Fe^{2+} (Yap *et al.*, 2011). El radical $\cdot\text{OH}$ producido es la segunda especie química más reactiva solo superada por el flúor capaz de oxidar compuestos como los PAH.

La reducción del Fe^{3+} permite regenerar el Fe^{2+} a partir de las reacciones (4) y (5)

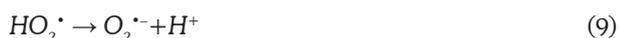




La reacción de degradación puede llevarse a cabo al retirar el hidrógeno o por la adición del radical hidroxilo, reacciones (6) y (7)



Una alta concentración de peróxido puede generar complejas reacciones, en donde se obtienen además de radicales hidroxilo ($\cdot OH$), radicales de hidropéroxido ($HO_2\cdot$), aniones de superóxido (O_2^-) y aniones de hidropéroxido (HO_2^-)



Estos radicales pueden aumentar la eficiencia del tratamiento, sin embargo una alta concentración de peróxido podría reducir las especies oxidantes presentes al ser consumidas por el mismo radical (Ferrarese *et al.*, 2008).

La *Reacción Fenton* es utilizada para la remediación de suelos contaminados con diversos contaminantes orgánicos, en donde la generación de radicales $\cdot OH$ es capaz de lograr una oxidación degradativa de numerosos hidrocarburos (Bogan *et al.*, 2003). Kang y Hua, (2005) utilizaron el *Proceso Fenton* para eliminar benceno, tolueno, etilbenceno y xileno alcanzando el 97% de su eliminación en tres horas en presencia de 300 mM H_2O_2 y 10 mM Fe(III). Se mejoró la velocidad de eliminación de estos compuestos combinando Fe(III), N-(2-hidroxietil) ácido iminoacético y 300 mM H_2O_2 .

Flotron *et al.*, (2005) determinaron que la eficiencia del *Proceso Fenton* depende de las características de la matriz (como el contenido de carbono orgánico) y del nivel de contaminación. Los autores sugieren la aplicación del *Proceso Fenton* para el tratamiento de matrices sólidas contaminadas con los PAH. Lundstedt *et al.*, (2006) realizaron un pretratamiento con etanol para mejorar la reducción de los PAH en el suelo y facilitar su desorción, sin embargo la oxidación total lograda en esta investigación fue muy baja. De Souza e Silva *et al.*, (2009) determinaron el efecto de oxidar

fenantreno y pireno en suelos contaminados, así como los más importantes factores del proceso, el tiempo de reacción, la irradiación UV emitida, la concentración de Fe^{2+} , H_2O_2 y el pH, siendo esta última la variable menos significativa.

Lu *et al.*, (2010a) utilizaron el *Proceso Fenton modificado* para la degradación de residuos de biorremediación en suelos contaminados con hidrocarburos, encontrando la óptima relación molar de peróxido de hidrógeno: hierro de 200:1 a un pH de 7. La reducción de hidrocarburos totales de petróleo en suelos contaminados con diésel e hidrocarburos, utilizando el *Proceso Fenton* catalizado con cenizas básicas de horno alcanzó una remoción aproximada del 96% y 76% respectivamente, adicionando 15% de peróxido de hidrógeno y 100 $g \cdot Kg^{-1}$ de catalizador después de 40 horas de reacción. El catalizador utilizado, compuesto principalmente por óxidos de FeO , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 se convierte en una fuente continua de hierro suministrando el hierro que requiere la reacción para que sea más eficiente (Tsai y Kao, 2009).

2.1.2.3. Otros oxidantes

El peróxido de hidrógeno, el persulfato de sodio activado, el permanganato de potasio y la combinación entre estos constituyen los agentes oxidantes más utilizados en la remediación de diferentes matrices sólidas (Brown *et al.*, 2002) y (Yen *et al.*, 2011).

Ferrarese *et al.*, (2008) evaluaron la remediación de sedimentos contaminados con los PAH a partir de diferentes agentes oxidantes, removiendo en todos los casos el 95% de los PAH presentes en el suelo con una concentración remanente por debajo de 100 $mg \cdot Kg^{-1}$ en el suelo tratado.

La remediación de suelos contaminados con aceite aislante es difícil debido a la naturaleza del contaminante y las elevadas concentraciones a las que por lo regular se encuentra presente. La oxidación química con peróxido de hidrógeno a un pH de 7,5 alcanzó la más alta remoción (24%) de aceite aislante con respecto al 5% removido con otros agentes oxidantes como el óxido de calcio CaO_2 sólido y el permanganato de potasio. Las condiciones óptimas de oxidación del aceite aislante a un pH neutro fueron obtenidas usando Fe(II) como catalizador y repetidas adiciones de peróxido

de hidrógeno, alcanzando una remoción del 46%. Un posterior tratamiento biológico es posible para remediar el aceite residual (Jinlan *et al.*, 2011).

Los procesos de oxidación avanzada se convierten en una alternativa viable de tratamiento para los suelos contaminados con hidrocarburos, siendo una tecnología eficiente que requiere de menores tiempos de tratamiento que las otras técnicas utilizadas.

2.2. Tecnologías biológicas

La biorremediación es una técnica ampliamente usada en la recuperación de suelos contaminados con hidrocarburos debido a su simplicidad, aplicable a grandes áreas contaminadas con unos costos no muy elevados y una eficiencia comprobada. Dentro de las técnicas que se han desarrollado para el tratamiento de suelos contaminados se encuentran la estimulación de los microorganismos autóctonos del suelo, adicionando nutrientes y oxígeno al suelo (bioestimulación) o a través de la inoculación de microorganismos exógenos para acelerar el proceso, al incrementar la población de bacterias en el suelo capaces de biodegradar los contaminantes (bioaumentación) (Menezes *et al.*, 2003) y (Lin *et al.*, 2010). Los procesos de biorremediación buscan incrementar la actividad microbiana para descomponer o transformar el contaminante en estructuras menos complejas (agua, CO₂, metano, sales inorgánicas, biomasa) optimizando las condiciones de biodegradación a partir de la aireación, la adición de nutrientes y el control de pH, la humedad y la temperatura (Molina-Barahona *et al.*, 2004), (Haritash y Kaushik, 2009), (Lors *et al.*, 2010) y (Lu *et al.*, 2010b); siendo la degradación fuertemente afectada por estos parámetros. A pesar de las ventajas de la biorremediación como estrategia de tratamiento, la velocidad a la cual se llevan a cabo estos procesos biológicos es lenta, siendo necesario acoplar el procedimiento biológico a un pretratamiento físico-químico para lograr una mejor velocidad de remoción (Haritash y Kaushik, 2009).

Namkoong *et al.*, (2002) obtuvo la mayor degradación de TPH y n-alcanos con una relación de 1:0,5 de base seca de suelo contaminado a enmiendas orgánicas (Lodo o *compost*) en un suelo contaminado con diésel (10.000 mg*Kg⁻¹ de muestra en base seca). La bioaumentación alcanzó la mejor degradación de la fracción

ligera (C12-C23) con el 72,7% y de la fracción pesada (C24-C40) fue 75,2%, siendo la atenuación natural una técnica más efectiva que la bioestimulación en un suelo contaminado con diésel (Menezes *et al.*, 2003). Sarkar *et al.*, (2005) evaluaron dos métodos de bioaumentación (uno con fertilizante inorgánico y el otro con adición de biosólidos), degradando aproximadamente el 96% de TPH después de ocho semanas de incubación. La atenuación natural degradó el 93,8% de TPH, siendo una estrategia válida para suelos con un bajo contenido de carbono y una alta población microbiana.

La temperatura y el tiempo que requieren los procesos biológicos para degradar diferentes contaminantes representan, dos de los más relevantes factores a considerar, al momento de llevar a cabo uno de estos tratamientos. Antizar-Ladislao *et al.*, (2005) definieron como temperatura óptima 38 °C, debido a que a esta se alcanzó la más alta remoción de los PAH en los sistemas evaluados. Por su parte, Ros *et al.*, (2010) después de ocho meses de tratamiento de un suelo contaminado con hidrocarburos, reportaron como la más alta remoción la alcanzada con lodo fresco (46%), presentando además la más alta población de hongos y bacterias. La remoción después del cuarto mes solo aumentó un 1%. Utilizando hongos de podredumbre blanca, Borràs *et al.*, (2010) reportaron una remoción con *Trametes versicolor* de 1,5 veces, 5,8 veces y 1,8 veces la alcanzada con *Irpex lacteus* para 2-3 anillos, 4 anillos y 5-6 anillos respectivamente.

La biorremediación de suelo contaminado con petróleo y/o los PAH ha sido evaluada a partir de tres diferentes técnicas. La primera técnica evaluada por Karamalidis *et al.*, (2010) fue la bioestimulación de microorganismos autóctonos del suelo, la segunda fue la combinación entre la bioestimulación y bioaumentación por inoculación de *Pseudomonas aeruginosa*, y en el tercer procedimiento, se encapsuló el inóculo. La reducción de n-alcanos y de los PAH fue del 94 y 79% respectivamente después de 191 días de tratamiento. Realizando una dilución del suelo la degradación pasó a ser del 89% para n-alcanos y del 79% para los PAH. A pesar de la facultad de la *Pseudomonas aeruginosa* para degradar petróleo, la bioaumentación con estas células libres o encapsuladas en y/o suelo diluido no presentó un significativo efecto en la biodegradación.



Sayara *et al.*, (2011) evaluaron la degradación de los PAH fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorentano, pireno, benzo(a)antraceno y criseno, usando bioaumentación con el hongo de podredumbre blanca *Trametes versicolor* y bioestimulación. La degradación de los PAH lograda a partir de la bioaumentación no fue significativa. Sin embargo, la bioestimulación degradó el 89% del total de los PAH presente inicialmente (1 g de los PAH *Kg⁻¹ de suelo seco) después de un período de 30 días, siendo mayor a la alcanzada por los microorganismos autóctonos del suelo sin ningún tipo de cosustrato (29,5%).

Lebkowska *et al.*, (2011) encontraron para un suelo contaminado con diésel y combustible de avión, que la eficiencia de la biorremediación incrementó en un 50%, utilizando múltiples inóculos de una bacteria autóctona del suelo evaluado, en comparación con el suelo no inoculado (control) y un 30% con respecto a un suelo inoculado una sola vez. La múltiple inoculación con microorganismos del suelo contaminado con diésel y del suelo contaminado con combustible de avión obtuvo una remoción del 80 y 98% de TPH presentes respectivamente.

Los largos períodos de tiempo requeridos en este tipo de tratamientos se convierten en el factor limitante de esta tecnología.

2.3. Otras tecnologías

Para la eliminación de diversos contaminantes se emplea usualmente la incineración. Esta alternativa a pesar de no ser la más eficiente, es la única tecnología de tratamiento aceptada internacionalmente para la eliminación de los PCB (Marulanda y Bolaños, 2009). Esta técnica de tratamiento presenta múltiples inconvenientes, entre ellos los elevados costos de operación y la combustión incompleta de los PCB, la cual genera dioxinas y dibenzofuranos clorados además de gases con trazas de HCl, CO y NOx. Como alternativa para el tratamiento de este tipo de compuestos han surgido técnicas como la pirólisis reductiva, la cual ha alcanzado eficiencias del 99,99% con períodos de residencia menores a 7 minutos y una temperatura de 1000 °C, la oxidación con agua en estado supercrítico en la cual se eliminan los PCB en suelos contaminados hasta concentraciones inferiores a 10 ppm y la deshalogenación a

baja temperatura en donde se lleva a cabo un proceso de descomposición catalizada por una base, reduciendo con esta técnica la concentración de los PCB por debajo de 2 ppm (López, Díez y Ordóñez, 2001). Los costos asociados a estas tecnologías de nuevo se convierten en el factor decisivo y restrictivo de estas técnicas.

2.4. Tecnologías integradas

Las diferentes tecnologías para la remediación de suelos contaminados, en ocasiones no logran por sí solas alcanzar los niveles de remoción requeridos para recuperar totalmente estos suelos. Siendo las combinaciones de las tecnologías antes presentadas una promisoriosa alternativa de remediación.

Kulik *et al.*, (2005) determinaron que la eficiencia del proceso de ozonación depende del contenido de humedad de la muestra de suelo y que el tratamiento a partir del proceso *Fenton* depende de la relación de peso H₂O₂/suelo aplicada y la adición de iones de hierro. Se estableció que a partir de la preoxidación de los PAH se obtienen productos de la oxidación más solubles en agua y, de esta forma, más apropiados para los microorganismos, siendo la biodegradación con preozonación la mejor tecnología para la remoción de los PAH. El tratamiento *Fenton* seguido por biorremediación también presentó una alta remoción de los PAH en el suelo contaminado.

Jung *et al.*, (2005) lograron una rápida disminución de los TPH presentes en un suelo contaminado después de 60 minutos de haber inyectado el ozono, una vez transcurrido este tiempo, se observó cómo la concentración de TPH decrece asintóticamente con el tiempo de ozonación. Las muestras se ozonaron por 180 minutos mostrando la más baja concentración de TPH y la más alta velocidad de crecimiento de la población de microorganismos después de nueve semanas de incubación. El flujo de gas utilizado fue de 300 mL*min⁻¹ a una concentración de ozono 30 mg*L⁻¹ y una temperatura constante de 25 ± 2 °C. La Remoción alcanzada fue del 50% de TPH después de 900 minutos de ozonación.

Haapea y Tuhkanen (2006), evaluaron tres diferentes métodos de tratamiento para la remoción de los PAH presentes en un suelo contaminado, alcanzando una remoción del 90% al realizar un lavado y aplicar ozono en pequeñas dosis, incrementando

la biodegradabilidad del suelo para un posterior tratamiento biológico. El consumo de ozono fue 5-10 veces menor en el tratamiento integrado que en el realizado sin prelavado, sin embargo el prelavado no mejoró la degradación de los PAH durante la etapa de ozonación. Derudi *et al.*, (2007) concluyeron que la mejor degradación de los PAH y fenol fue lograda con un tratamiento que integró biodegradación y oxidación química con ozono, aplicando la ozonación después de pocos días del tratamiento biológico.

Lu *et al.*, (2010b) combinaron un pretratamiento con *Fenton* modificado y la biodegradación para reducir la toxicidad y los contaminantes presentes en un suelo contaminado con hidrocarburos. La relación molar óptima encontrada para el peróxido de hidrógeno y Fe^{3+} fue de 300/1 removiendo $2.370 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Al final del tratamiento de oxidación, se removió el 33% de la contaminación inicial presente en el suelo (32.400 al $21.800 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de suelo). La menor toxicidad del suelo después del proceso de oxidación permitió aplicar un tratamiento biológico con microorganismos y como resultado se obtuvo la reducción de la contaminación del suelo de 21.800 a $5.360 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de suelo.

Villa *et al.*, (2010) combinaron el lavado con el surfactante *Triton X-100* y el proceso *foto-Fenton*, logrando para uno de los suelos evaluados una remoción del 100% del diésel presente en dicho suelo, mostrando así que la combinación de estas tecnologías resulta una opción viable para la remediación de suelos contaminados.

Las tecnologías integradas se convierten en la alternativa de tratamiento más apropiada para suelos contaminados debido a que reúnen las ventajas que ofrecen tanto las tecnologías fisicoquímicas como biológicas.

3. CONCLUSIONES

Las similares características que presenta la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico con respecto a un suelo contaminado con hidrocarburos y los elevados porcentajes de remoción alcanzados en este tipo de suelos, convierten las tecnologías fisicoquímicas, biológicas y la combinación entre ellas, abordadas en este artículo, en el tratamiento más adecuado para la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico.

La elección del tipo de tratamiento que se va a realizar se establece al balancear los largos tiempos que requieren los procesos biológicos y sus menores costos contra los reducidos tiempos que implican los tratamientos fisicoquímicos y su mayor inversión. El balance entre estas dos tecnologías se logra con los tratamientos integrados, en donde se plantea combinar tanto procesos fisicoquímicos como biológicos, aprovechando las ventajas que ofrecen estos dos métodos. De esta forma la combinación de tecnologías es la alternativa más promisoriosa no solo para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, como lo presentaron algunos autores, sino también, para el tratamiento del residuo de interés de este artículo, la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico.

Con base en lo referenciado por los diferentes autores a lo largo de esta revisión, esta investigación propone llevar a cabo el tratamiento de la *tierra Fuller* contaminada con aceite dieléctrico de forma secuencial. Inicialmente se plantea evaluar una extracción con solventes y surfactantes. Evaluando como solventes, el hexano y el etanol; y como surfactantes, el *Triton X-100*, el *Tween 80* y el *Makon 9*. Una vez definido el sistema bajo el cual se obtienen los mejores resultados, se continúa el tratamiento, esta vez a partir de procesos de oxidación avanzada evaluando la respuesta de la *tierra Fuller* contaminada ante aplicación de ozono, el *Proceso Fenton* y la irradiación UV. Una vez definidas las mejores condiciones bajo las cuales se remueve la mayor cantidad de aceite de la *tierra Fuller*, se propone un tratamiento biológico a partir de bioestimulación. Se espera que solo la extracción con solventes sea necesaria para alcanzar la remoción de aceite requerida por la normativa colombiana, y así disponer la *tierra Fuller* tratada en un relleno sanitario o plantear su reutilización como material adsorbente.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó con el apoyo de la vicedecanatura de investigación y extensión de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín y de la dirección de investigación de la sede DIME, a través de la convocatoria DIME 2012 financiación de proyectos de investigación, proyecto código QUIPU 201010011038.



REFERENCIAS

- Agudelo, Edison A. *Un método de gestión ambiental adecuado para el tratamiento y la disposición final de un residuo peligroso. Caso: Tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico*. Tesis de Maestría en Medio Ambiente y Desarrollo. Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2010. 200 p.
- Agudelo, Edison A. y Cardona Gallo, Santiago (2011). "Análisis preliminar del tratamiento fisicoquímico y biológico del aceite dieléctrico presente en tierra Fuller". *Dyna*, vol. 78, No. 167 (junio), pp. 193-202.
- Antizar-Ladislao, Blanca; Lopez-Real, Joseph and Beck, Angus J. (2005). "Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting". *Waste Management*, vol. 25, No. 3 (February), pp. 281-289.
- Bernal-Martínez, Arodi; Carrère, Hélène; Patureau, Dominique and Delgenès, Jean-Philippe (2007). "Ozone pre-treatment as improver of PAH removal during anaerobic digestion of urban sludge". *Chemosphere*, vol. 68, No. 6 (June), pp. 1013-1019.
- Bogan, Bill W; Trbovic, Vesna and Paterek, J. Robert (2003). "Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils". *Chemosphere*, vol. 50, No. 1 (January), pp. 15-21.
- Bordoloi, N. K. and Konwar, B. K. (2009). "Bacterial biosurfactant in enhancing solubility and metabolism of petroleum hydrocarbons". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, No. 1 (October), pp. 495-505.
- Borràs, Eduard; Caminal, Gloria; Sarrà, Montserrat and Novotný, Čenek (2010). "Effect of soil bacteria on the ability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by *Trametes versicolor* and *Irpex lacteus* from contaminated soil". *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 42, No. 12 (December), pp. 2087-2093.
- Briones Martínez, María G. *Análisis técnico y económico de la recuperación de los aceites dieléctricos con tierra Fuller y desludificación de bobinados en transformadores*. Tesis de Grado en Ingeniería Eléctrica. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil-Ecuador, 2005.
- Brown, G. S.; Barton, L. L. and Thomson, B. M. (2002). "Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons". *Waste Management*, vol. 23, No. 8 (December), pp. 737-740.
- Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte America, A. C. *Generación de residuos peligrosos*. Ciudad de México.
- Chu, W. and Kwan, C. Y. (2003). "Remediation of contaminates soil by a solvent/surfactant system". *Chemosphere*, vol. 53, No. 1 (October), pp. 9-15.
- Conte, Pellegrino; Agretto, Anna; Spaccini, Riccardo and Piccolo, Alessandro (2005). "Soil Remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils". *Environmental Pollution*, vol. 135, No. 3 (June), pp. 515-522.
- Couto, Hudson J. B.; Massarani, Guilio; Biscaia Jr., Evaristo C. and Sant'Anna Jr., Geraldo L. (2009). "Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, No. 2-3 (May), pp. 1325-1334.
- De Souza e Silva, Paula T.; Da Silva, Valdinete L.; De Barros Neto, Benício and Simonnot, Marie-Odile (2009). "Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, No. 2-3 (January), pp. 967-973.
- Derudi, Marco; Venturini, Gianluca; Lombardi, Giorgio; Nano, Giuseppe and Rota, Renato (2007). "Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils". *European Journal of Soil Biology*, vol. 43, No. 5-6 (November-December), pp. 297-303.
- Durán Rincón, Melvin y Contreras C., Nelson (2006). "Alternativa de tratamiento para tierras Fuller contaminada con aceite dieléctrico". *Scientia et Technica*, vol. 12, No. 32 (Diciembre), pp. 419-424.
- Ferrarese, Elisa; Andreottola, Gianni and Oprea, Irina A. (2008). "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, No. 1 (March), pp. 128-139.
- Flotron, Vanina; Delteil, Corine; Padellec, Yann and Camel, Valérie (2005). "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process". *Chemosphere*, vol. 59, No. 10 (June), pp. 1427-1437.
- Gan, S.; Lau, E. V. and Ng, H. K. (2009). "Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, No. 2-3 (December), pp. 532-549.
- Gong, Zongqiang; Alef, Kassem; Wilke, B. and Li, Peijun (2005). "Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil". *Chemosphere*, vol. 58, No. 3 (January), pp. 291-298.
- Gong, Zongqiang; Alef, Kassem; Wilke, B; Li, Peijun and Zhou, Qixing (2006). "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments". *Chemosphere*, vol. 62, No. 5 (February), pp. 780-787.
- Haapea, Pia and Tuhkanen, Tuula (2006). "Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment". *Journal of*

- Hazardous Materials*, vol. 136, No. 2 (August), pp. 244-250.
- Haritash, A. K. and Kaushik, C. P. (2009). "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): A review". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, No. 1-3 (September), pp. 1-15.
- Javorská, Hana; Tlustoš, Pavel; Komárek, Michael; Leštan, Domen; Kaliszová, Regina and Száková, Jiřina (2008). "Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, No. 2-3 (January), 1202-1207.
- Jinlan, Xu; Pancras, Tessa and Grotenhuis, Tim (2011). "Chemical oxidation of cable insulating oil contaminated soil". *Chemosphere*, vol. 84, No. 2 (June), pp. 272-277.
- Jung, Haeryong; Ahn, Yeonghee; Choi, Heechul and Kim, In S. (2005). "Effects of in-situ ozonation on indigenous microorganisms in diesel contaminated soil: Survival and regrowth". *Chemosphere*, vol. 61, No. 7 (November), pp. 923-932.
- Kang, Namgoo and Hua, Inez. (2005). "Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems". *Chemosphere*, vol. 61, No. 7 (November), pp. 909-922.
- Karamalidis, A. K.; Evangelou, A. C.; Karabika, E.; Koukkou, A. I.; Drainas, C. and Voudrias, E. A. (2010). "Laboratory scale bioremediation of petroleum-contaminated soil by indigenous microorganisms and added *Pseudomonas aeruginosa* strain Spet". *Bioresource Technology*, vol. 101, No. 16 (August), pp. 6545-6552.
- Kulik, Niina; Goi, Anna; Trapido, Marina and Tuhkanen, Tuula (2005). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil". *Journal of Environmental Management*, vol. 78, No. 4 (March), pp. 382-391.
- Kuyukina, María S.; Ivshina, Irene B.; Makarov, Sergey O.; Litvinenko, Ludmila V.; Cunningham, Colin J. and Philp, James C. (2004). "Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system". *Environment International*, vol. 31, No. 2 (February), pp. 155-161.
- Lai, Chin-Chi; Huang, Yi-Chien; Wei, Yu-Hong and Chang, Jo-Shu (2009). "Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, No. 1-3 (August), pp. 609-614.
- Łebkowska, María; Zborowska, Ewa; Karwowska, Ewa; Miałkiewicz-Pęska, Ewa; Muszyński, Adam; Tabernacka, Agnieszka; Naumczyk, Jeremi and Jęczalik, Maciej. (2011). "Bioremediation of soil polluted with fuels by sequential multiple injection of native microorganisms: Field-scale processes in Poland". *Ecological Engineering*, vol. 37, No. 11 (November), pp.1895-1900.
- Lin, Ta-Chen; Pan, Po-Tsen and Cheng, Sheng-Shung (2010). "Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, No. 1-3 (April), pp. 27-34.
- López, E; Díez, F. V. y Ordóñez, S. (2001). *Contaminación con bifenilos policlorados – Problemática mediambiental y tratamiento*. Ingeniería Química.
- Lors, Christine; Ryngaert, Annemie; Périé, Frédéric; Diels, Ludo and Damidot, Denis. (2010). "Evolution of bacterial community during bioremediation of PAH in a coal tar contaminated soil". *Chemosphere*, vol. 81, No. 10 (November), pp. 1263-1271.
- Lu, Mang; Zhang, Zhongzhi; Qiao, Wei; Guan, Yueming; Xiao, Meng and Peng, Chong. (2010a). "Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, No. 1-3 (July), pp. 604-611.
- Lu, Mang; Zhang, Zhongzhi; Qiao, Wei; Wei, Xiaofang; Guan, Yueming; Ma, Qingxia and Guan, Yingchun. (2010b). "Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation". *Bioresource Technology*, vol. 101, No. 7 (April), pp. 2106-2113.
- Lundstedt, Staffan; Persson, Yiva and Öberg, Lars (2006). "Transformation of PAH during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil". *Chemosphere*, vol. 65, No. 8 (November), pp. 1288-1294.
- Luster-Teasley, S.; Ubaka-Blackmoore, N. and Masten, S. J. (2009). "Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, No. 1-3 (August), pp. 701-706.
- Marín, Doris H. y Arboleda, Natalia A. (2008). *Gestión de residuos peligrosos industriales en el Valle de Aburrá en los últimos diez años (1997-2007): Un estado del arte*. Especialización en Gestión Ambiental. Colombia: Universidad de Antioquia.
- Marulanda, Víctor F. y Bolaños, Gustavo A. (2009). "Destrucción de aceites dieléctricos mediante oxidación en agua supercrítica: hacia una alternativa de proceso para tratamiento de bifenilos policlorados (PCB)". *Ingeniería y Competitividad*, vol. 11, No. 2 (Diciembre), pp. 107-115.
- Matilainen, Anu and Sillanpää, Mika (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by



- advanced oxidation processes". *Chemosphere*, vol. 80, No. 4 (June), pp. 351-365.
- MAVDT. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2005a). *Decreto Numero 4741*. Bogota.
- MAVDT. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2005b). *Política ambiental para la gestión integral de residuos o desechos peligrosos*. Bogota.
- Menezes Bento, Fátima; De Oliveira Camargo, Flávio A.; Okeke, Benedict and Frankenberger-Júnior, William T. (2003). "Bioremediation of soil contaminated by diesel oil". *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 34, No. 1 (November), pp. 65-68.
- Molina-Barahona, L.; Rodríguez-Vásquez, R.; Hernández-Velasco, M.; Vega-Jarquín, C.; Zapata-Pérez, O.; Mendoza-Cantú, A. and Albores, A. (2004). "Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues". *Applied Soil Ecology*, vol. 27, No. 2 (October), pp. 165-175.
- Moráis Da Silva, Ana C. (2006). *Microemulsiones aplicadas al tratamiento de aceites aislantes*. Tesis de doctorado en Ingeniería Química. Brasil: Universidad Federal del Río Grande del Norte.
- Mulligan, Catherine N. and Eftekhari, Farzad (2003). "Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil". *Engineering Geology*, vol. 70, No. 3-4 (November), pp. 269-279.
- Mulligan, C. N.; Yong, R. N. and Gibbs, B. F. (2000). "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review". *Engineering Geology*, vol. 60, No. 1-4 (June), pp. 371-380.
- Murillo, Jorge E. y Marchena, Verny J. (2006). *Estudio básico de contaminación de aceites dieléctricos mediante láser*. Universidad de Costa Rica.
- Namkoong, Wan; Hwang, Eui-Young; Park, Joon-Seok and Choi, Jung-Young (2002). "Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting". *Environmental Pollution*, vol. 119, No. 1 (August), pp. 23-31.
- O'Mahony, Mark M.; Dobson, Alan D. W.; Barnes, Jeremy D. and Singleton, Ian (2006). "The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil". *Chemosphere*, vol. 63, No. 2 (April), pp. 307-314.
- Peng, Sheng; Wu, Wei and Chen, Jiajun (2011). "Removal of PAH with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness". *Chemosphere*, vol. 82, No. 8 (February), pp. 1173-1177.
- Ramírez Henríquez, Jaime E. (2011). *Avances y principales resultados en la implementación del registro de generadores de residuos o desechos peligrosos*. Exporesiduos 2011 - IV Feria y seminario internacional Gestión Integral de Residuos Sólidos y Peligrosos. Medellín.
- Riojas González, Héctor H.; Torres Bustillos, Luis G.; Mondaca Fernández, Iram; Balderas Cortés, José de Jesús y Gortáres Moroyoqui, Pablo (2010). "Efectos de los surfactantes en la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos". *Química Viva*, vol. 9, No. 3 (Diciembre), pp. 120-145.
- Rivas, Javier; Gimeno, Olga; De la Calle, Ruth G. and Beltrán, Fernando J. (2009). "Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, No. 1-3 (September), pp. 509-515.
- Ros, M.; Rodríguez, I.; García, C. and Hernández, T. (2010). "Microbial communities involved in the bioremediation of an aged recalcitrant hydrocarbon polluted soil by using organic amendments". *Bioresource Technology*, vol. 101, No. 18 (September), pp. 6916-6923.
- Rosenfeldt, Erik J.; Linden, Karl G.; Canonica, Silvio and Von Gunten, Urs (2006). "Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 ". *Water Research*, vol. 40, No. 20 (December), pp. 3695-3704.
- Sarkar, Dibyendu; Ferguson, Michael; Datta, Rupali and Birnbaum, Stuart (2005). "Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation". *Environmental Pollution*, vol. 136, No. 1 (July), pp. 187-195.
- Sayara, Tahseen; Borràs, Eduard; Caminal, Gloria; Sarrà, Montserrat and Sánchez, Antoni (2011). "Bioremediation of PAH-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation". *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 65, No. 6 (September), pp. 859-865.
- Semer, Robin and Reddy, Krishna R. (1996). "Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from sandy loam". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 45, No. 1 (January), pp. 45-57.
- Tsai, T. T. and Kao, C. M. (2009). "Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, No. 1 (October), pp. 466-472.
- Urum, Kingsley; Grigson, Steve; Pekdemir, Turgay and McMenamy, Sean. (2005). "A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils". *Chemosphere*, vol. 62, No. 9 (March), pp. 1403-1410.

- Urum, Kingsley; Pekdemir, Turgay and Çopur, Mehmet (2004). "Surfactants treatment of crude oil contaminated soils". *Journal of Colloid and interface Science*, vol. 276, No. 2 (August), pp. 456-464.
- Villa, Ricardo D.; Trovó, Alam G. and Pupo Nogueira, Raquel F. (2010). "Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, No. 1-3 (February), pp. 770-775.
- Wang, Suiling and Mulligan, Catherine N. (2004). "An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil". *Chemosphere*, vol. 57, No. 9 (December), pp. 1079-1089.
- Whang, Liang-Ming; Liu, Pao-Wen G.; Ma, Chih-Chung and Cheng, Sheng-Shung (2008). "Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, No. 1 (February), pp. 155-163.
- Yao, Jehng-Jyun; Huang, Zhi-Heng and Masten, Susan J. (1998). "The ozonation of pyrene: Pathway and product identification". *Water Research*, vol. 32, No. 10 (October), pp. 3001-3012.
- Yap, Chiew Lin; Gan, Suyin and Ng, Hoon Kiat. (2011). "Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils". *Chemosphere*, vol. 83, No. 11 (June), pp. 1414-1430.
- Yen, Chia-Hsien; Chen, Ku-Fan; Kao, Chih-Ming; Liang, Shu-Hao and Chen, Ting-Yu (2011). "Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, No. 2-3 (February), pp. 2097-2102.