

EVALUACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES E HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO (GASOLINA Y DIESEL) EN UN SUELO: PROCESO DE TRANSPORTE Y BIORREMEDIACIÓN

SAMIA LEISA PÉREZ ROBLES¹

IVETTE CATHERINE SILVA MELO²

GUSTAVO ANTONIO PEÑUELA MESA³

 SANTIAGO ALONSO CARDONA GALLO⁴

RESUMEN

Debido al gran incremento de contaminación de suelos y aguas subterráneas ocasionadas por vertidos de combustibles provenientes de lodos de perforación de tipo inversa y recortes, derrames de tuberías o tanques de almacenamiento corroídos, vertederos de desechos aceitosos semisólidos, sitios contaminados por descargas petroquímicas y refinerías, voladura de ductos, actividades fraudulentas, entre otras, se han desarrollado estudios para realizar de forma más eficiente la descontaminación. La biorremediación es una de las tecnologías más aplicada para la descontaminación de suelos impactados con hidrocarburos. Actualmente la preocupación son los efectos que tienen los aditivos y los biocombustibles en la gasolina y el diesel respectivamente, ya que éstos pueden minimizar las emisiones vehiculares a la atmósfera, pueden ayudar a que la contaminación se presente de forma más rápida debido al aumento de co-solencia de los hidrocarburos en aguas subterráneas, mayor dinámica en suelos y además las inhibiciones hacen que se presente disminución en la degradación de la gasolina y el diesel. El aumento de la pluma de contaminación en un menor tiempo debido a estos compuestos y sus efectos en la biodegradación de gasolina y diesel es el objetivo de la investigación. Con este estudio se quiere obtener el comportamiento dinámico y la biodegradación de algunos de los principales contaminantes del suelo. Se realizaron dos pruebas: 1) Un suelo con una mezcla gasolina-etanol y se observó el efecto que tiene este aditivo sobre el transporte y degradación de la gasolina en el suelo (40 000 ppm de concentración inicial). 2) Un suelo con una mezcla diesel-biodiesel, y de forma similar se observará el efecto del biodiesel sobre el transporte y la degradación del diesel (40 000 ppm de concentración inicial). Las mezclas se compraron en una estación de venta de combustibles. Las dos pruebas se realizaron simultáneamente. Se pudo obtener información sobre el contaminante, en cuánto tiempo podría llegar a un acuífero, y si es necesario remediarlo de forma inmediata. Una contaminación antigua disminuye la velocidad de degradación por microorganismos debido a reacciones de oxidación química que incorporan el contaminante dentro de la materia orgánica, difusión lenta dentro de los poros pequeños y adsorción en las paredes de los mismos, y también la formación de películas sumergidas alrededor de los líquidos en fase no acuosa con una alta resistencia a la transferencia de masa en acuíferos y reactores tipo suspensión.

PALABRAS CLAVES: biocombustibles; gasolina; diesel; biorremediación; procesos de transporte; etanol; riesgo.

¹ Ingeniera química e ingeniera de procesos, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. MSc en Geometalurgia, Geología y Metalurgia, Universidad Católica del Norte, Chile. Grupo de investigación Posgrado de Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos-PARH. Escuela de Geociencias y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

² Ingeniera de procesos, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Grupo de investigación Posgrado de Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos-PARH. Escuela de Geociencias y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

³ Licenciado en Química, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Especialista en Gestión Ambiental Municipal, Universidad Politécnica de Cataluña, España. MSc. en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. PhD. en Química Ambiental, Universidad de Barcelona, España. Docente-Investigador coordinador del Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación, Universidad de Antioquia.

⁴ Ingeniero sanitario, Universidad de Antioquia. MSc. Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México. PhD. Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma de México. Postdoctorado Ingeniería Ambiental, Rice University. Docente-Investigador Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

 *Autor de correspondencia:* Cardona-Gallo, S. A. (Santiago Alonso). Ciudad Universitaria, Cra 30 N. 45-03, Medellín (Colombia). Tel: (574) 425 51 20 / Correo electrónico: scardona@unal.edu.co

Historia del artículo:

Artículo recibido: 14-X-2013 / Aprobado: 29-IX-2014

Disponibilidad online: 30 de octubre de 2014

Discusión abierta hasta diciembre de 2016

EVALUATION OF BIOFUELS AND PETROLEUM HYDROCARBONS (GASOLINE AND DIESEL) IN SOIL: TRANSPORTATION AND BIOREMEDIATION PROCESSES

ABSTRACT

Due to the great increase in soil and ground water contamination as a result of dumping fuels from inverse drilling mud and cuttings, spills from pipelines or corroded storage tanks, semisolid oil waste dumps, sites contaminated by petrochemical discharge and refineries, pipes bursting, fraudulent activities, and other occurrences, studies have been developed to more efficiently perform decontamination. Bioremediation is one of the most widely applied technologies for decontaminating soil affected by hydrocarbons. The current concern is the effects the additives and biofuels will have on gasoline and diesel, respectively, since they can minimize vehicular emissions in the atmosphere and help contamination to be evidenced more quickly due to the increase in co-solvency of hydrocarbons in ground water and a greater dynamic in the soil. In addition, the inhibitions cause a decrease in the degradation of gasoline and diesel. The object of this study is the increase in the contamination plume in a shorter period of time due to these compounds and their effects on gasoline and diesel biodegradation. This study aims to obtain the dynamic behavior and biodegradation of some main soil contaminants. Two tests were performed: 1) Soil with a mix of gasoline - ethanol. The effect this additive has on the transportation and degradation of gasoline in the soil (40,000 ppm initial concentration) was observed. 2) Soil with a mixture of diesel - biodiesel. Similarly, the effect of biodiesel on the transportation and degradation of diesel (40,000 ppm initial concentration) was observed. The mixtures were purchased in a gas station. The two tests were performed simultaneously. The study obtained information about the contaminant regarding how long it would take to reach an aquifer and whether it is necessary to remedy the situation immediately. An old contamination decreases the speed of degradation by microorganisms due to chemical oxidation reactions that incorporate the contaminant into the organic matter, slow diffusion within the small pores and adsorption in the walls of pores, and the formation of submerged films around the liquids in non-aqueous phase with a high resistance to mass transfer in aquifers and suspension reactors.

KEYWORDS: Biofuels; Gasoline; Diesel; Bioremediation; Transport Processes; Ethanol; Risk.

AVALIAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO (GASOLINA E DIESEL) EM UM SOLO: PROCESSO DE TRANSPORTES E BIORREMEDIÇÃO

RESUMO

Devido ao grande aumento da poluição do solo e das águas subterrâneas ocasionadas por derrames de combustível provenientes de lamas de perfuração de tipo invertidos e corte, vazamentos de oleodutos ou tanques de armazenamento corroídos, descargas de detritos oleosos semi-sólidos, locais contaminados por descargas petroquímicas e refinarias, explosão de oleodutos, atividades fraudulentas, entre outras, têm sido desenvolvidos para realizar estudos de forma mais eficiente a descontaminação. A biorremediação é uma das tecnologias mais aplicadas para a descontaminação de solos impactados com os hidrocarbonetos. Atualmente, a preocupação está nos efeitos que tem os aditivos e os biocombustíveis na gasolina e no diesel, respectivamente, e como estes podem minimizar as emissões veiculares para a atmosfera, podem ajudar que a poluição se apresente mais rápido devido ao aumento da co-solvência dos hidrocarbonetos nas águas subterrâneas, maior dinâmica em solos também as inibições faz com que se apresente esta diminuição na degradação da gasolina e do diesel. O aumento da pluma da poluição em menos tempo, devido a estes compostos e os seus efeitos sobre a biodegradação de gasolina e diesel é o objetivo da investigação. Com este estudo pretendemos obter o comportamento

dinâmico e biodegradação de alguns dos principais contaminantes do solo. Foram realizados dois testes: 1) Um chão uma mistura de gasolina - etanol e foi observado o efeito que tem este aditivo sobre o transporte e degradação da gasolina no chão (Concentração inicial de 40.000 ppm). 2) Um solo com uma mistura diesel - biodiesel, e de forma semelhante será notado o efeito de biodiesel sobre o transporte e degradação de diesel (40.000 ppm) concentração inicial. As misturas foram comparadas em um posto de gasolina. Os dois testes foram realizados simultaneamente. Obtiveram-se Informações sobre o poluente, em quanto tempo poderia chegar a um aquífero, e se necessário remediá-la de forma imediata. Uma velha poluição diminui a velocidade de degradação por micro-organismos devido a reações de oxidação química que incorporam o poluente dentro da matéria orgânica, difusão lenta dentro dos poros pequenos e adsorção nas paredes dos mesmos, e também a formação da película submersa em torno dos líquidos em fase não aquosa com uma elevada resistência à transferência de massa em aquíferos e reatores tipo de suspensão.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustíveis; A gasolina; O Diesel; Biorremediação; Processos de transporte; Etanol; Risco.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más importantes que se ha presentado en la explotación petrolera es la contaminación de suelos, agua y aire, ya sea en el lugar de explotación, refinerías, en el transporte (oleoductos) o en el lugar de almacenamiento (tanques subterráneos, debido principalmente a fugas). En muchos países ya se ha impulsado el uso de biocombustibles como aditivos de los combustibles fósiles con el objetivo de atenuar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera; sin embargo, estas mezclas pueden ocasionar otros problemas ambientales tales como el aumento en la dinámica de los contaminantes en el suelo y en el agua, y la posible disminución en la biodegradación de los hidrocarburos contenidos en los combustibles fósiles ya que se presenta inhibición por sustrato. La problemática ambiental actual, ha generado la búsqueda y el uso de energías alternativas tales como los combustibles biodegradables. En la mayoría de países, es común observar el uso de aditivos en la gasolina para minimizar los efectos contaminantes en el medio ambiente, tales como el etanol y biodiesel. Generalmente se piensa en un tratamiento químico para manejar los lugares contaminados ya que es la forma más habitual, pero no por esto siempre adecuado. Debido a esto se han desarrollado nuevas tecnologías con las cuales se realizan tratamientos tanto en agua, aire y suelos. Uno de los tratamientos más utilizados hace algún tiempo en suelos contaminados con hidrocarburos y otros compuestos es la Biorremediación, tratamiento que busca descontaminar el suelo usando microorganismos

como degradadores de compuestos transformándolos en unos menos tóxicos, hasta llegar a la concentración mínima de riesgo que exige la normatividad ambiental. Una de las ventajas de los procesos en fase sólida es que las bajas velocidades de transferencia de materia permiten trabajar a niveles de contaminación que serían críticos para los microorganismos si se realizaran en fase líquida. Por otro lado los sistemas sólidos son capaces de sustentar el crecimiento de microorganismos los cuales no se desarrollan adecuadamente en fase líquida (hongos) y producen complejos enzimáticos capaces de oxidar compuestos recalcitrantes.

En Brasil, desde la crisis del petróleo en la década de 1970, el etanol ha sido usado como aditivo o como sustituto total de la gasolina. Debido a este consumo, también se han presentado contaminación en suelos y aguas subterráneas de gasolina y etanol.

Uno de los aditivos más utilizados es el etanol en gasolina, utilizado mayormente en Brasil, lo cual ocasiona problemas de migración del contaminante. Adam, *et al.* (2002) estudiaron el efecto del alcohol utilizado como aditivo en el movimiento de hidrocarburos del petróleo; concluyen que al adicionar un porcentaje mayor al 5 % se aumenta la capacidad de migración de los hidrocarburos y por tanto se incrementa el riesgo de contaminación de aguas subterráneas; para un porcentaje de 25 % de etanol, disminuye apreciablemente la retención de los hidrocarburos en la matriz del suelo. Österreicher-Cunha, *et al.* (2009) estudiaron el efecto del etanol en la biodegradación de gasolina en un suelo tropical

insaturado y obtuvieron el aumento de la pluma de contaminación y el incremento de la retención de los compuestos de la gasolina en la matriz del suelo. Por otro lado, Österreicher-Cunha, *et al.* (2009), investigaron el efecto del etanol en la biodegradación de gasolina en suelos insaturados, teniendo como efecto una mayor retención de los compuestos Benceno, Tolueno, Exilbenceno y Xilenos (BTEX) en el medio poroso no saturado debido al efecto de co-solvencia generado por el etanol y por consiguiente se da un retraso en la biodegradación, aunque los análisis arrojan mayor actividad enzimática cuando se tiene una mezcla etanol-gasolina, pero suprime las poblaciones bacteriana cultivables (es decir, inhibe el crecimiento bacteriano). Así como el etanol es utilizado como aditivo, otros alcoholes también se utilizan con igual propósito. Gómez y Álvarez (2010) realizaron estudios sobre los efectos de los diferentes alcoholes usados como combustibles en la atenuación natural del benceno; en sus experimentos observaron que estos alcoholes obstaculizan la biodegradación del benceno debido principalmente al agotamiento de los receptores de electrones disponibles (en este caso oxígeno), las interacciones inhibitorias por sustrato lo cual disminuye la tasa de degradación del benceno y la toxicidad microbiana, cerca de la zona de origen. Aunque también concluyeron que algunos alcoholes impiden más la biodegradación que otros, como por ejemplo el propanol y el n-butanol, mientras con el etanol y el isobutanol se observó una menor dificultad para la atenuación natural del benceno.

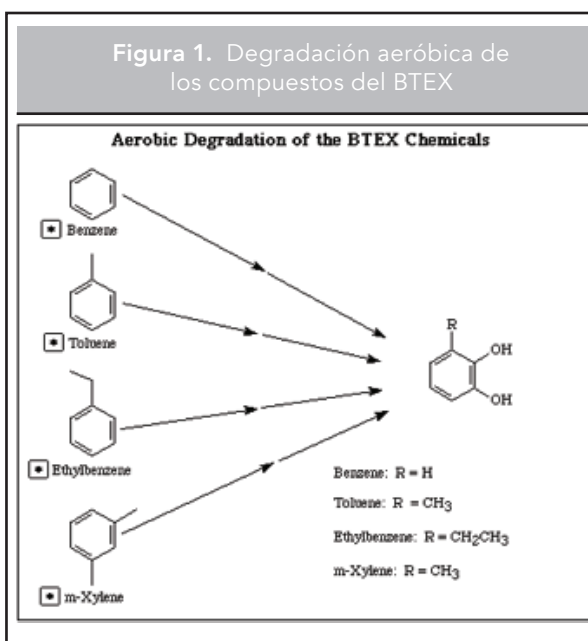
Niven (2005) presentó una revisión sobre los efectos del etanol en gasolina, en el cual examinó los cinco aspectos principales, como son los impactos potenciales en suelos subsuperficiales y aguas subterráneas, teniendo como conclusión, que el etanol usado como aditivo al 10 % incrementa el riesgo de contaminación severamente sobre los suelos y aguas subterráneas, debido a que se incrementa el riesgo por corrosión de los tanques de almacenamiento, la solubilidad del contaminante y la inhibición para realizar la biodegradación, se reduce la tensión interfacial entre el agua y el NAPL. También se basó en modelos y casos de estudio para concluir que en alcance de las plumas de benceno aumentan con E10 (10 % de contenido de etanol en la gasolina) de 7-150 % más que cuando no

se tiene etanol en la gasolina. Los microorganismos encargados de la degradación de los contaminantes, presentan comportamiento similares. Lawrence, *et al.* (2009) investigaron las interacciones entre etanol, BTEX y comunidades microbianas, teniendo como resultados que una contaminación previa por mezclas etanol-BTEX aumenta significativamente la degradación (3-19 veces) comparado con suelos que no han sido contaminados previamente, aunque si se contamina previamente con etanol puro no se observan diferencias en la degradación de BTEX. Finalmente se concluye que para los diferentes porcentajes de etanol se tienen efectos muy diferentes en la degradación de BTEX y también en fosfolípidos de ácidos grasos individuales en condiciones aeróbicas. Una de las técnicas que puede ser más efectiva en biodegradaciones aerobias es el bioventeo ya que se ingresa aire forzado al sistema para estimular el crecimiento y la degradación de los contaminantes. Österreicher-Cunha, *et al.* (2004) realizaron una evaluación de la técnica de bioventeo en un suelo contaminado con una mezcla gasolina-etanol en Río de Janeiro, y observaron que el bioventeo acelera la detoxificación y recuperación de suelos contaminados, aunque el estudio presentó un menor efecto en la degradación de la gasolina. La disminución de componentes de la gasolina se redujo en más de un 98 % usando bioventeo, mientras que sin bioventeo la reducción fue del 74 %. También se observó que el etanol generó grandes cambios en las propiedades eléctricas del suelo.

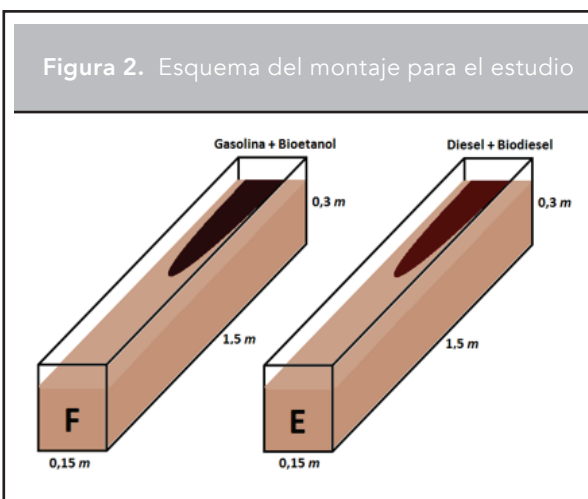
Otro de los aditivos utilizados es el biodiesel, el cual se mezcla generalmente con diesel. Owsianiak, *et al.* (2009) estudiaron la biodegradación de mezclas diesel/biodiesel y los efectos del porcentaje de biodiesel en dichas mezclas. Finalmente observaron que la eficiencia aumenta cuando se pasa de diesel puro a biodiesel puro como fuente de carbono; también observaron que cuando el porcentaje de biodiesel en la mezcla es del 10 % hay una disminución en la biodegradación de la mezcla de 10 %, pero cuando el porcentaje es mayor del 30 % se ve un incremento en la eficiencia global de la biodegradación. Schleicher, *et al.* (2009) investigaron la biodegradación de éster metílico de aceite de colza (RME) puro y en mezcla con diesel. Se observó que una proporción más alta de diesel aumentó la cantidad de bacterias, teniendo

un mayor crecimiento con B20, luego con B5 y RME puro, además que la variedad de microorganismos se da como una función de la cantidad de diesel. Las condiciones también influyeron en el crecimiento de los microorganismos; así los microorganismos de B100 crecen mejor en condiciones anaeróbicas, mientras que en B5 y B20 su crecimiento es mejor aerobicamente. Donde B100, B20 y B5 fue una clasificación utilizada para el estudio. Actualmente Estados Unidos y Canadá estimulan la producción y el uso del etanol, sobre todo en los estados con mayores niveles de contaminación. De igual forma, la Unión Europea, China, India y Japón también han estado utilizando aditivos de la gasolina con el objetivo de disminuir la contaminación, implementando programas para impulsar el uso de combustibles renovables. En Colombia, el incremento de los cultivos para la generación de biocombustibles y los decretos y resoluciones generados por el Ministerio de Minas y Energía indica aumentos en el uso de aditivos

No obstante, la contaminación de suelos y aguas subterráneas ocasionadas por vertidos de tanques de almacenamiento subterráneo de combustibles se da indistintamente del origen del contaminante y, aunque dentro de las formas más eficientes en la descontaminación se encuentra la biorremediación, actualmente la preocupación está en los efectos de los aditivos y los biocombustibles, no obstante aparentemente ayudan a minimizar las emisiones vehiculares a la atmósfera, también ayudan a contaminar de forma más rápida los suelos, aguas subterráneas y acuíferos debido al aumento de co-solubilidad de los hidrocarburos y a la disminución de la degradación por efectos inhibitorios. Todos los compuestos BTEX tienen por lo menos una vía aeróbica, que incluye la degradación de un catecol sustituido. El benceno se degrada a catecol. El tolueno tiene muchas rutas para la biodegradación, algunas de las cuales incluyen 3-metilcatecol como producto intermedio. Muchas rutas también existen para el etilbenceno, que puede ser degradado a 3-etilcatecol. Los xilenos son metabolizados a catecoles mono-metilicos, por ejemplo, m-xileno se degrada a 3-metilcatecol. En cada uno de estos cuatro casos, el anillo aromático del catecol sustituido posteriormente se fracciona a una dioxigenasa. La **Figura 1** esquematiza de forma general la degradación de los compuestos BTEX y presenta el esquema de la degradación aerobia inicial.



Tomado de: http://umbbd.msi.umn.edu/BTEX/BTEX_map.html



No se encontraron investigaciones, bases de datos, artículos, entre otros, donde se obtuviera la ruta metabólica del diesel o de alguno de sus componentes, debido a la complejidad de la mezcla de diesel. Con esta investigación se espera analizar y evaluar el comportamiento y el avance de la pluma de contaminación de dos mezclas de contaminante gasolina-etanol y diesel-biodiesel, así como la incidencia de éstos en el proceso de biorremediación. El desarrollo de este tipo de investigaciones es relevante dado que en Colombia no se han

realizado proyectos al respecto, y además, con el aumento en el uso de aditivos (menos tóxicos, más biodegradables y con un peso molecular menor) en los combustibles fósiles, ayuda a conocer su comportamiento para realizar el tratamiento de una forma más eficiente y también para minimizar a tiempo la expansión de la contaminación de tal forma que no se afecten acuíferos, aguas subterráneas o mayor cantidad de suelo aguas abajo. Además, debido a la alta biodegradabilidad de los aditivos utilizados en los hidrocarburos fósiles, se cree que la contaminación puede disminuir ya que son orgánicos, pero muchas veces no es tenido en cuenta el hecho de que estos aditivos ayudan a que los hidrocarburos no se queden en la matriz del suelo sino que continúen su recorrido hacia aguas abajo; esto lo

que hace es que aumente la contaminación tanto en suelos como en aguas.

2. METODOLOGÍA

El trabajo experimental se lleva a cabo en dos canaletas acrílicas de igual volumen y con una cantidad igual de suelo que ya ha sido previamente caracterizado, cada una con dimensiones de 1,5 metros de longitud, 0,15 metros de ancho y 0,3 metros de profundidad, como se indica en la **Figura 2**. El suelo de caracterizó de acuerdo a Jackson (1982) y Nannipieri (1995).

Las mezclas gasolina-etanol y diesel-biodiesel se compraron en una estación de venta de combustibles, las cuales tienen una proporción de aditivos del 8 % (gasolina con 8 % de etanol y diesel con 8 % biodiesel).

Tabla 1. Distribución e identificación de muestras correspondientes a la dinámica del contaminante

Fecha	Canaleta	Distancia horizontal [m]									Distancia vertical [m]
		0,15	0,25	0,30	0,45	0,50	0,60	0,75	1,00	1,25	
06/09/2010	E	E1	*	E2	E3	*		*	*	*	0,08
	F	F1	*	F2	F3	*	F4	*	*	*	0,08
13/09/2010	E	E4	*	E5	E6	*		*	*	*	0,08
	F	F5	*	F6	F7	*	F8	*	*	*	0,08
20/09/2010	E	E7	*	E10	E9	*		*	*	*	0,08
	F	F9	*	F10	F11	*	F12	F13	*	*	0,08
27/09/2010	E	*	E10	*	*	E13	*	E16	E19	E22	0,04
		*	E11	*	*	E14	*	E17	E20	E23	0,08
		*	E12	*	*	E15	*	E18	E21	E24	0,11
	F	*	F14	*	*	F17	*	F20	F23	F26	0,04
		*	F15	*	*	F18	*	F21	F24	F27	0,08
		*	F16	*	*	F19	*	F22	F25	F28	0,11
04/10/2010	E	*	E25	*	*	E28	*	E31	E34	E37	0,04
		*	E26	*	*	E29	*	E32	E35	E38	0,08
		*	E27	*	*	E30	*	E33	E36	E39	0,11
	F	*	F29	*	*	F32	*	F35	F38	F41	0,04
		*	F30	*	*	F33	*	F36	F39	F42	0,08
		*	F31	*	*	F34	*	F37	F40	F43	0,11

Donde: E: Canaleta E donde se vertió el Diesel B10 / F: Canaleta F donde se vertió la Gasolina E10

Las mezclas se agregaron al suelo de la siguiente forma: Se utilizó recipiente perforado en la parte frontal inferior y se enterró en el suelo de las canaletas, con el objetivo de simular una fuga de las mezclas de un tanque de almacenamiento subterráneo. Las canaletas se etiquetaron como E (diesel-biodiesel) y F (gasolina-bioetanol). El suelo de la canaleta E se impregnó con la mezcla diesel-biodiesel y la canaleta F con la mezcla gasolina-etanol. La concentración inicial para cada mezcla de combustibles fue de 40 000 ppm. Se realizó el cálculo previo de la cantidad de combustible que se agregó a cada una de las canaletas en función de la cantidad de suelo de la canaleta, obteniendo 2,83 litros de diesel (B10) y 3,22 litros de gasolina (E10). Luego de impregnar el suelo, se tomaron muestras representativas del área del suelo para evaluar cada 7 días. Se inició el segundo día después de realizar el montaje de contaminación, con el objeto de que los hidrocarburos se dispersaran y se observó las diferencias significativas en el movimiento dentro de la canaleta. Las muestras fueron tomadas inicialmente a lo largo y ancho de la canaleta, como se indican en la **Tabla 1**.

Debido a que los hidrocarburos presentes en los contaminantes se encuentran en una matriz tan compleja como el suelo no siempre pueden ser medidos fácilmente. Uno de los métodos con mayor eficiencia de extracción es el proceso de extracción Soxhlet. El objetivo de las fue optimizar los tiempos de extracción y cantidad de solvente a utilizar, haciéndolas más económicas y rápidas, con la ventaja de poder procesar más muestras en menor tiempo; tal es el caso de la extracción agitación-centrifugación. La técnica para la extracción de los hidrocarburos del petróleo del suelo se basa en los métodos 3500B y 3540C de la US EPA (1996) y el reportado por Schwab, *et al.* (1999), con algunas modificaciones (Arce, *et al.*, 2004) en cuanto a la velocidad de agitación y volúmenes de solvente por utilizar. El proceso se llevó a cabo tomando muestras de 1 g de suelo impregnado y se agregó con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) usado como deshidratante y diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente en un tubo Falcon; luego se agitó en un vórtex de marca Velp Científica® por un minuto de para que se incorpore adecuadamente el solvente en el suelo. Posteriormente se llevó la mezcla bien agitada a la centrífuga por espacio de 20 minutos y se retiró el sobrenadante con pipeta Pasteur. Se continuó lavando el residuo sólido extraído, hasta obtener aproximadamente

15 ml de sobrenadante (extracto orgánico). Luego se lleva el extracto orgánico a la rotaevaporadora de marca IKARU10 digital, donde se evaporó el disolvente (diclorometano) de los hidrocarburos solubles en diclorometano. Finalmente se adicionó en un vial ámbar moflado con 1,5 ml de diclorometano previamente marcado con la muestra que se utilizó para el procedimiento. Los análisis cromatográficos se realizaron en un equipo marca Agilent equipado con detector de captura de electrones y una columna capilar ZB35HT Inferno Zebron Phenomenex (30 m x 0,25 mm ID and 0,25 μm de película). Los análisis eluidos en la columna capilar son introducidos en el EM. A este extracto le realizó la dilución para observar adecuadamente los hidrocarburos presentes. Para las siguientes extracciones (las muestras del seguimiento del proceso de biorremediación) no se realizó rotaevaporación, solo 3 lavados de 1 ml cada uno realizando el mismo proceso anterior y al finalizar dichos lavados se agregó al vial directamente. Esta primera parte es necesaria para observar la dinámica de cada una de las mezclas contaminantes en el suelo, es decir, se quiere conocer cómo se dispersaron o distribuyeron los combustibles punto a punto en diferentes intervalos de tiempo.

Además a los datos obtenidos del cromatógrafo de gases se le realizaron un modelamiento de las mezclas de hidrocarburos en el *software* BioScreen® para observar la distribución de las concentraciones de los componentes de cada uno de los combustibles.

2.1. Suministro de nutrientes

Los microorganismos toman energía de los desechos para la síntesis celular y el mantenimiento de la vida. Una parte de los desechos es fuente primaria de energía y se convierte en productos finales a través del proceso óxido-reducción y otra parte del carbono orgánico se sintetiza dentro de la célula como material celular. Los microorganismos degradadores de los contaminantes requieren de nutrientes para su metabolismo y movilidad celular que ayuden a ejecutar los procesos biológicos. Para el suministro de los nutrientes se reportan varios métodos: la relación C:N:P de la cual hay muchas posibilidades de aplicación empírica (Zegarra, 2000). La segunda parte es biorremediar este suelo impregnado a partir de un balance de masa para determinar la cantidad de nutrientes (N y P) y oxígeno a agregar para que

la remediación. El modelo propuesto por McCarty (1998) tiene su origen en las reacciones parciales de oxidación de compuestos orgánicos, de aceptor de electrones y de síntesis celular. Las fórmulas química utilizadas para los combustibles se presentan en la **Tabla 2**. El suministro de nutrientes se basó en el balance estequiométrico de reacciones establecidas como las reacciones químicas de óxido-reducción que involucran la producción de biomasa en condiciones aerobias y anaerobias. Se adicionó tierra capote al suelo impregnado; para promover una bioaumentación con el fin de tener mayor cantidad de microorganismos en el suelo.

2.2. Montaje experimental

Debido a su geometría el sistema tuvo un pozo de inyección que suministró aire a lo largo de la canaleta y por su estructura de una barrera acrílica que evita la migración del contaminante a otros lugares. La configuración se muestra en la siguiente **Figura 3**. La configuración fue igual para ambas mezclas.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del suelo

Las características del suelo fueron las siguientes: Porosidad del suelo, permeabilidad como baja permeabilidad, mineralogía como Homogeneidad. El suelo fue secado de forma natural, para posteriormente ser triturado y tamizado. La caracterización se realizó en el Laboratorio de Química de Suelos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Los datos característicos del suelo se encuentran los tabulados en la **Tabla 3**.

3.2. Suministro de nutrientes

Sobre una base neta de rendimiento, se consideró que el 40 % de los electrones equivalentes son usados para síntesis celular y el otro 60 % es usado para energía celular; así, $f_s = 0,4$ y $f_e = 0,6$. A continuación se muestra la reacción global dada en cada canaleta. Donde f_s es el

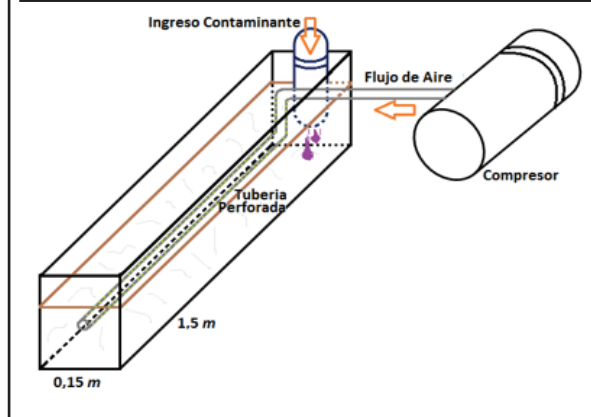
Tabla 2. Fórmula química de combustibles utilizados

Compuesto contaminante	Fórmula
Diesel	$C_{10}H_{20}$
Biodiesel	$C_{12}H_{24}$
Gasolina	C_8H_{18}
Bioetanol	C_2H_6O

Tabla 3. Parámetros de caracterización del suelo

Descripción	Símbolo	Unidad	Valor
Densidad real del suelo	ρ_{Suelo}	$[Kg \text{ Suelo}/m^3 \text{ Suelo}]$	2590
Fracción de carbono orgánico	f_{oc}	$[g \text{ CO}/g \text{ Suelo}]$	0,71
Porosidad del Suelo	ϕ	$[\%]$	55%
Capacidad de campo del suelo	D	$[\%]$	50%
Densidad bacteriana	-	$[UFC/mg]$	1×10^4
pH suelo	pH	-	5,1
Temperatura del suelo	$Temp. \text{ Suelo}$	$[^{\circ}C]$	23
Conductividad hidráulica	K_H	$[m/año]$	1200

Figura 3. Configuración del Sistema de Bioventeo



porcentaje del contaminante que se destina a formar síntesis celular nuevas bacterias y f_e es el porcentaje del contaminante que se destina para uso energético de las bacterias. Con estas reacciones se calculó el balance

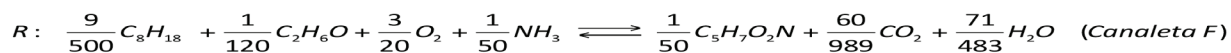


Tabla 4. Balance de masa canaleta E (Diesel+Biodiesel)

Reactivos					Productos						
$C_{10}H_{20}$	$C_{12}H_{24}$	Aire	Na_2HPO_4	$(NH_2)_2CO$	Na^+	H^+	PO_4^{3-}	$C_5H_7O_2N$	CO_2	N_2	H_2O
[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
2,15	0,29	20,89	0,09	0,61	0,03	0,00	0,06	2,31	3,45	15,99	2,15

Tabla 5. Balance de masa canaleta F (Gasolina+Bioetanol)

Reactivos					Productos						
$C_{10}H_{20}$	$C_{12}H_{24}$	Aire	Na_2HPO_4	$(NH_2)_2CO$	Na^+	H^+	PO_4^{3-}	$C_5H_7O_2N$	CO_2	N_2	H_2O
[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
2,31	0,10	23,02	0,10	0,68	0,03	0,00	0,06	2,55	3,50	17,62	2,78

Tabla 6. Parámetros de diseño del modelo de biorremediación

Descripción	Símbolo	Unidad	Diesel B10	Gasolina E10
Concentración de los TPHs	C_s	[ppm]	40 000	40 000
Volumen de suelo impregnado	V_{suelo}	$[m^3]$	0,056	0,056
Profundidad de contaminación	Z	[m]	0,15	0,15
Concentración mínima del contaminante objetivo	C_{min}	[ppm]	2000	2000
Caudal de aire	Q	$[m^3/min]$	0,00688	0,00688
Densidad del contaminante	$\rho_{Contaminante}$	$[Kg/m^3]$	861	756
Presión de vapor a 25 °C	P_{vapor}	[mmHg]	2,25	85
Solubilidad	S	[mg/L]	0,02	1800
Coeficiente de distribución / Partición	K_d / K_p	[ml/g]	0,45	0,49
Coeficiente de octanol agua	K_{ow}	[ml/g]	10000	120,2
Contenido de agua	Θ	$[m^3/m^3]$	0,35	0,53
Coeficiente de Henry	H	$[atm \cdot m^3/mol]$	0,0079	0,00548
Constante de velocidad	K	$[d^{-1}]$	0,0444	0,05
Coeficiente de difusión de oxígeno	D_{O_2}	$[m^2/s]$	0,00009	0,00009
Tasa consumo O_2	r_{O_2}	$[g/m^3h]$	61	61
Materia orgánica en los contaminantes	MO	[%]	83 %	83 %
Capacidad de campo del suelo	D	[%]	50 %	50 %
Remoción contaminante	-	[%]	97,91 %	97,64 %
Conductividad hidráulica	K_H	[m/año]	1200	1200

de masa balance de masa estequiométrico el consumo de oxígeno, los requerimientos de amonio y fosfatos, como también la producción de CO₂ y biomasa.

La **Tabla 3** presenta los requerimientos de urea y fosfatos, producto de la reacción global dada en cada canaleta. Las **Tablas 4 y 5** presentan el balance para cada canaleta.

3.3. Parámetros de diseño

La **Tabla 6** presentan los parámetros para el diseño de biorremediación por la tecnología de bioventeo.

La **Tabla 7** presenta las tasas de consumo de oxígeno para cada mezcla.

Tabla 7. Velocidad de consumo de oxígeno en canaletas			
Ítem	Unidades	Contaminante	
		Gasolina E10	Diesel B10
M_{AT0}	[kg Contaminante]	5,83	5,83
C_{s0}	[kg Contaminante/Kg Suelo]	0,028	0,029
r_{O_2max}	[kg O ₂ /día]	0,51	0,34

Donde M_{AT0} : es la masa inicial del contaminante en todas las fases C_{s0} : es la concentración crítica inicial de los hidrocarburos. r_{O_2max} : tasa de consumo de oxígeno.

La **Tabla 8** presenta la concentración crítica para las mezclas de diesel y gasolina.

Tabla 8. Concentración crítica del contaminante en el sólido			
Ítem	Unidades	Contaminante	
		Gasolina E10	Diesel B10
$C_{sCrítico}$	[kg Contaminante/kg Suelo]	0,15	0,24

Donde $C_{sCrítico}$ = es la concentración del contaminante en el sólido para la cual la velocidad de consumo de oxígeno se iguala al flujo másico de O₂ en el proceso.

La **Tabla 9** presenta las constantes de degradación para las mezclas de diesel y gasolina cuando el oxígeno es reactivo límite.

Tabla 9. Constantes de la degradación del contaminante cuando el oxígeno es reactivo límite			
Ítem	Unidades	Contaminante	
		Gasolina E10	Diesel B10
E_1	[d ⁻¹]	0,06	0,11
$t_{Crítico}$	[d]	-10,53	-10,13

Tabla 10. Constantes de la degradación del contaminante cuando éste es el reactivo límite			
Ítem	Unidades	Contaminante	
		Gasolina E10	Diesel B10
E_2	[d ⁻¹]	0,08	0,12

La **Tabla 10** presenta las constantes de biodegradación de las dos mezclas cuando los hidrocarburos son el reactivo limitante.

La **Tabla 11** presenta los tiempos obtenidos de la biodegradación para cada mezcla.

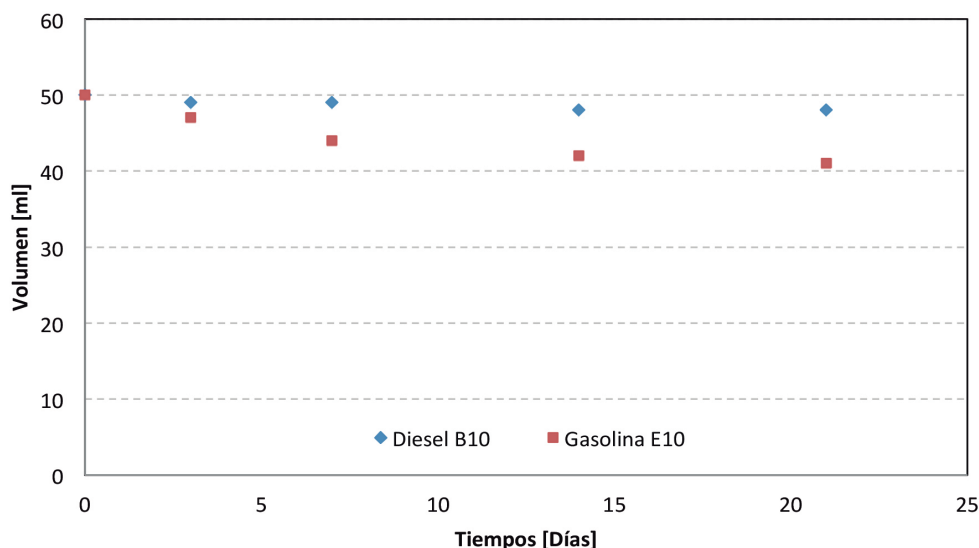
Tabla 11. Tiempo total de biodegradación			
Ítem	Unidades	Contaminante	
		Gasolina E10	Diesel B10
M_{AFinal}	[Kg Contaminante]	0,14	0,12
C_{sf}	[Kg Contaminante/kg Suelo]	$6,64 \times 10^{-4}$	$6,16 \times 10^{-4}$
t_{final}	[días]	69,40	47,65
t_{total}	[días]	58,87	37,52

Donde M_{AFinal} : es la masa final de las mezclas. C_{sf} : es la masa final de las mezclas en la fase sólida o suelo. t_{total} : tiempo final + tiempo crítico de la biodegradación. t_{final} : tiempo final de la biorremediación cuando el oxígeno no es reactivo límite.

3.4. Contaminante que se escapa en la corriente gaseosa

Debido a la alta volatilidad del contaminante fue necesario calcular la masa total de contaminante que se volatiliza para conocer qué proporción del contaminante fue realmente degradada. La **Figura 4** presenta el volumen volatilizado de los TPHs. En la **Figura 4** se observó que la

Figura 4. Volatilización de diesel y gasolina



gasolina pierde más componentes hacia la fase gaseosa que el diesel; esto es importante ya que se puede calcular realmente cuánto contaminante fue degradado.

La cantidad de contaminante volatilizado se muestra en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Cantidad de gasolina y diesel volatilizado

Contaminante	Volatilización (kg)	Porcentaje volatilizado (%)
Gasolina (E10)	1,92	79,5
Diesel (B10)	0,42	11,2

3.4. Tiempos de operación

Las **Tablas 13 y 14** presenta los tiempos de operación para la canaleta E (mezcla de diesel+biodiesel) y para la canaleta F (mezcla de gasolina +bioetanol).

Teniendo el tiempo total de biodegradación para cada uno de los contaminantes, se calculó la cantidad que se agregó de nutrientes y oxígeno por día. Se realizó el seguimiento al pH, potencial redox, humedad, sólidos volátiles y descontaminación del suelo (presencia de hidrocarburos). Las **Figuras 5, 6 y 7** presentan el com-

Tabla 13. Tiempo total de operación para el proceso de bioventeo canaleta E (diesel)

Etapas	Tiempo (días)
Excavación de pozos	0,167
Instalación de equipos	0,083
Adecuación del terreno	0,125
Biodegradación	38
Desmonte	0,208
Total	38

Tabla 14. Tiempo total de operación para el proceso de bioventeo canaleta F (gasolina)

Etapas	Tiempo (días)
Excavación de pozos	0,17
Instalación de equipos	0,08
Adecuación del terreno	0,13
Biodegradación	58,9
Desmonte	0,21
Total	59

portamiento del REDOX, pH y porcentaje de humedad durante el estudio. La **Tabla 15** presenta la distribución e identificación de muestras correspondientes al período de biodegradación para las dos canaletas. Las muestras sombreadas fueron seleccionadas los análisis degradativos realizados. A las muestras se les realizó un proceso de extracción para luego analizarlos en el cromatógrafo de gases.

Las **Figuras 8 y 9** presentan las cinéticas de biodegradación de los componentes de la gasolina y las cinéticas de Biodegradación de los componentes de la diesel respectivamente.

Obtenidos las concentraciones de las muestras como se observa en la **Tabla 15** por el Método US EPA 8015C; se obtuvieron los perfiles y distribuciones de concentraciones de cada uno de los componente no halogenados volátiles y semivolátiles presentes en la matriz del suelo a través del tiempo luego de iniciado la biorremediación por la técnica de bioventeo. Con los datos obtenidos y el uso de un blanco, fue posible obtener la cinética de biodegradación de cada uno de los componentes de los hidrocarburos usados. Dado que se tenían datos para distintos puntos de muestreo a lo largo de la canaleta

Tabla 15. Distribución e identificación de muestras correspondientes al período de biodegradación

Fecha	Canaleta	Distancia horizontal [m]					
		0,15	0,40	0,65	0,90	1,15	1,40
02/12/2010	E	E1	E2	E3	E4	E5	E6
	F	F1	F2	F3	F4	F5	F6
04/12/2010	E	E7	E10	E9	E10	E11	E12
	F	F7	F8	F9	F10	F11	F12
06/12/2010	E	E13	E14	E15	E16	E17	E18
	F	F13	F14	F15	F16	F17	F18
09/12/2010	E	E19	E20	E21	E22	E23	E24
	F	F19	F20	F21	F22	F23	F24
13/12/2010	E	E25	E26	E27	E28	E29	E30
	F	F25	F26	F27	F28	F29	F30
16/12/2010	E	E31	E32	E33	E34	E35	E36
	F	F31	F32	F33	F34	F35	F36
20/12/2010	E	E37	E38	E39	E40	E41	E42
	F	F37	F38	F39	F40	F41	F42
27/12/2010	E	E43	E44	E45	E46	E47	E48
	F	F43	F44	F45	F46	F47	F48
03/01/2011	E	E49	E50	E51	E52	E53	E54
	F	F49	F50	F51	F52	F53	F54
12/01/2011	E	E55	E56	E57	E58	E59	E60
	F	F55	F56	F57	F58	F59	F60
15/01/2011	E	E61	E62	E63	E64	E65	E66
	F	F61	F62	F63	F64	F65	F66

Figura 5. Tendencia del potencial Redox del suelo en la biodegradación

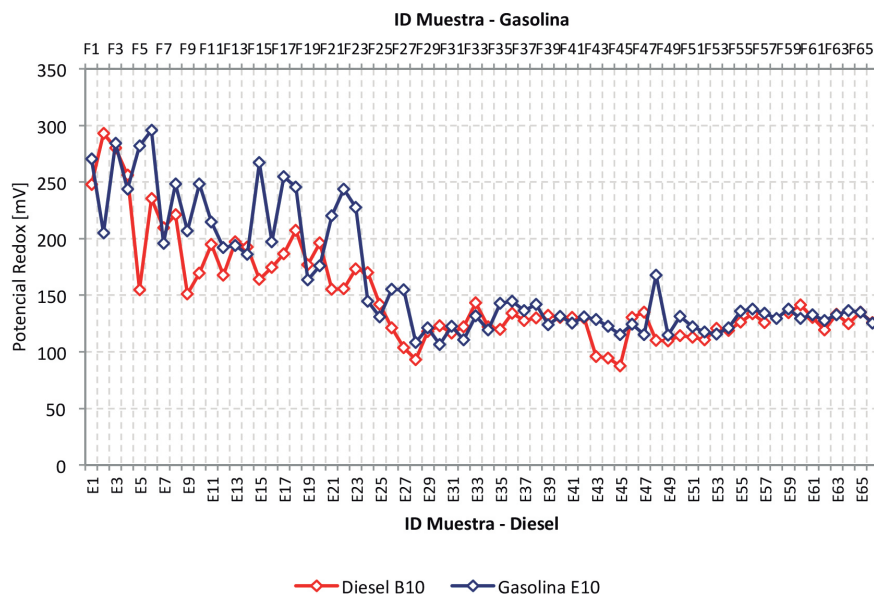


Figura 6. Tendencia del pH del suelo en la biodegradación

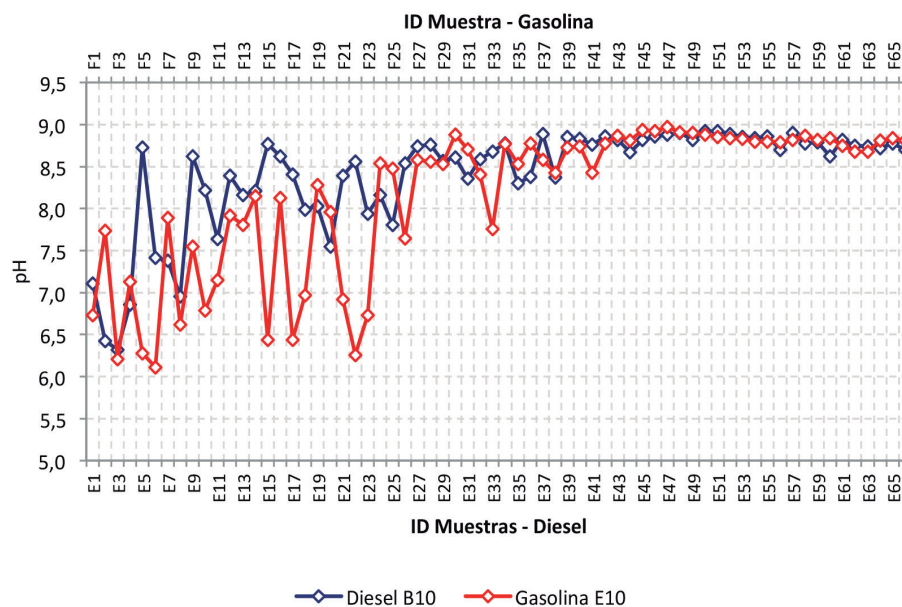


Figura 7. Tendencia de la humedad del suelo en la biodegradación

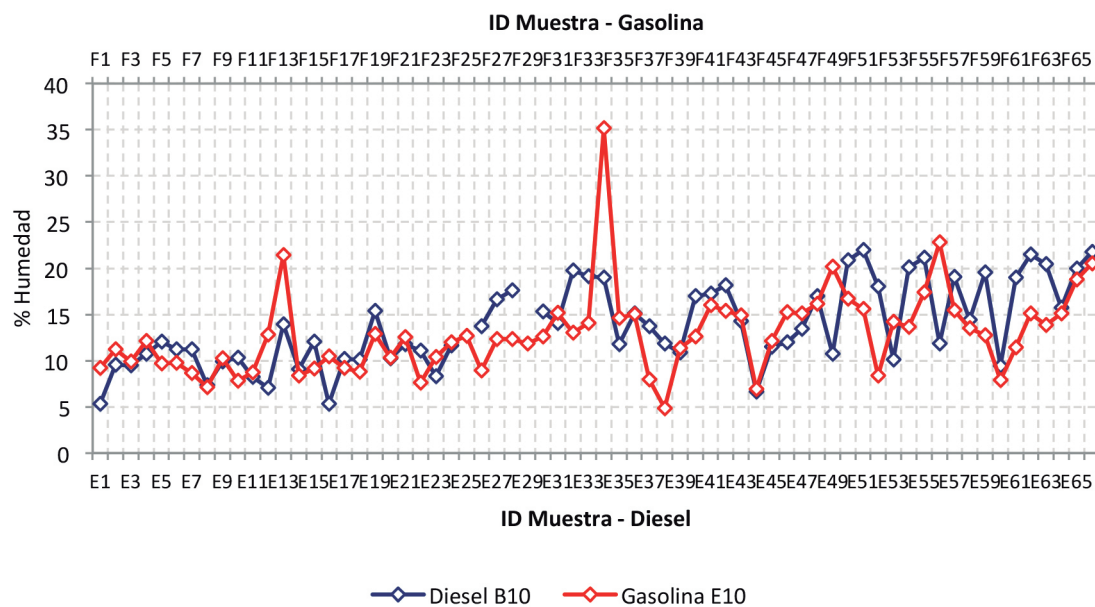
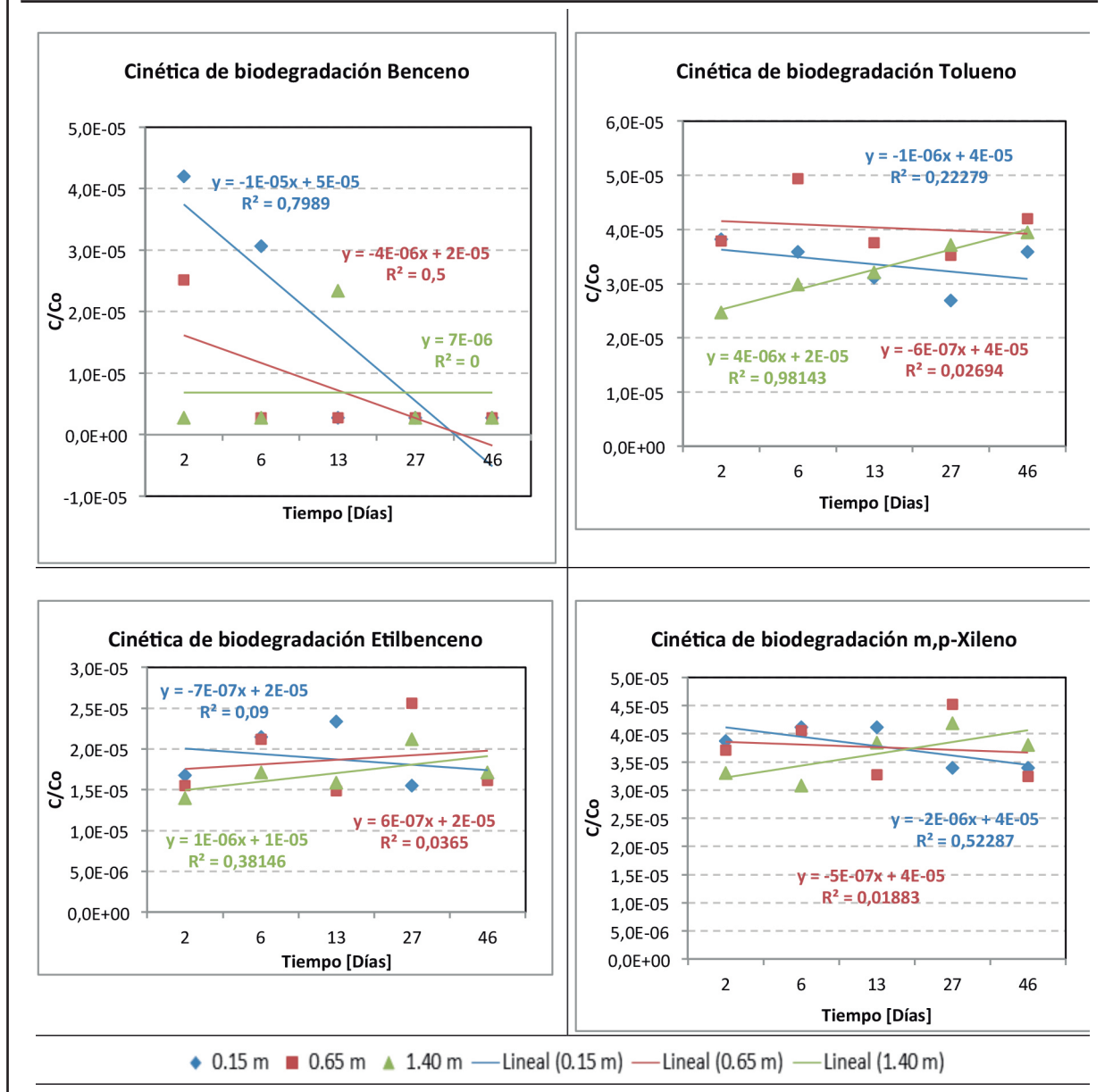


Figura 8. Cinéticas de biodegradación de los componentes de la gasolina E10



a través del tiempo, se eligieron los más representativos, teniendo en cuenta que ellos deberían presentar un comportamiento homogéneo.

Obtenidos las concentraciones de la muestras, se obtuvieron los perfiles y distribuciones de concentraciones de cada uno de los componente no halogenados volátiles y semivolátiles presentes

en la matriz del suelo a través del tiempo luego de iniciado la biorremediación por la técnica de bioventeó. A continuación se presentan gráficamente, usando el programa de simulación BioScreen® y para su ilustración el programa estadístico Minitab®. Las Figuras 10, 11, 12 y 13 presentan las simulaciones por el programa BioScreen® para las dos

Figura 9. Cinéticas de biodegradación de los componentes de la diesel B10

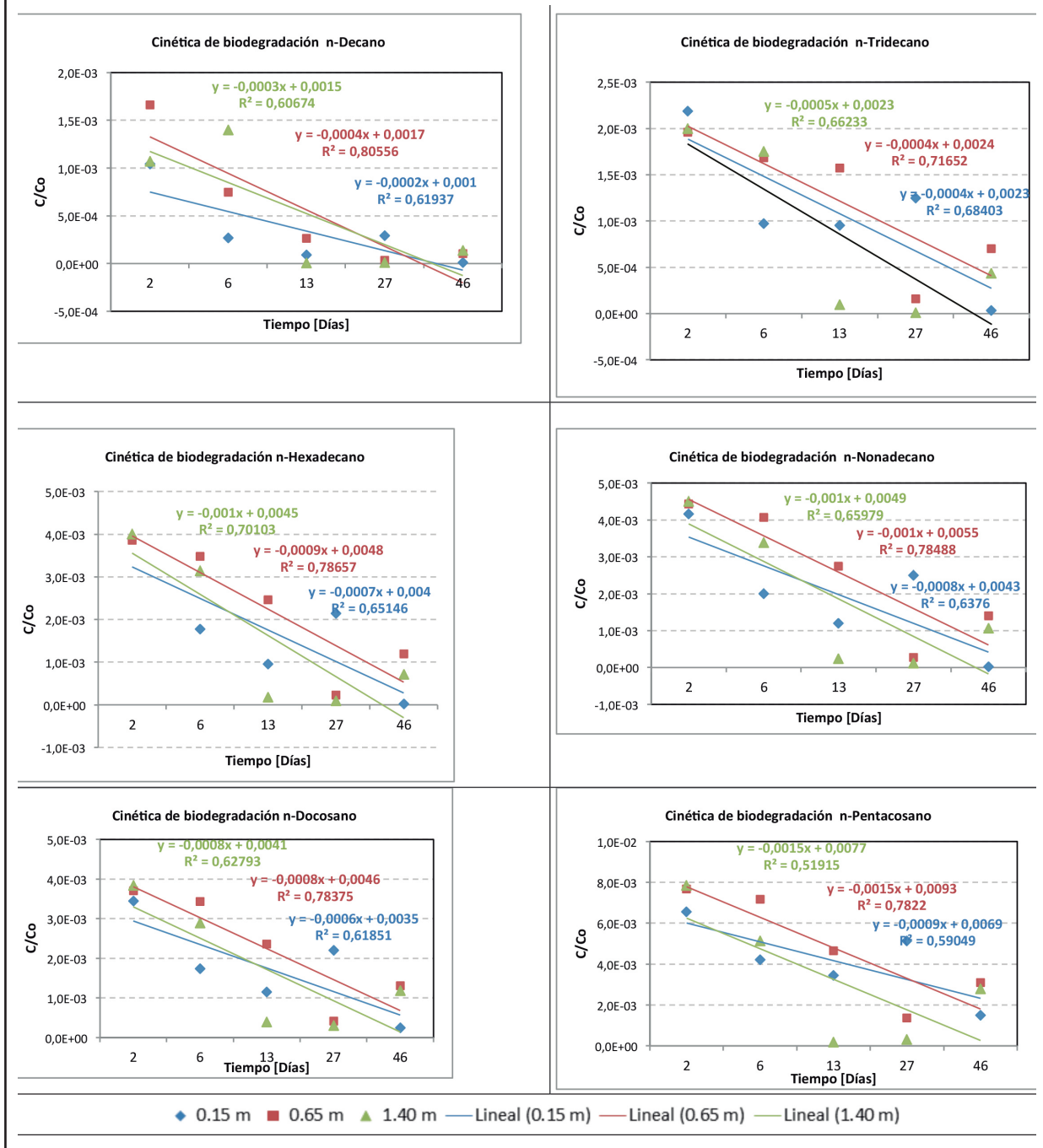
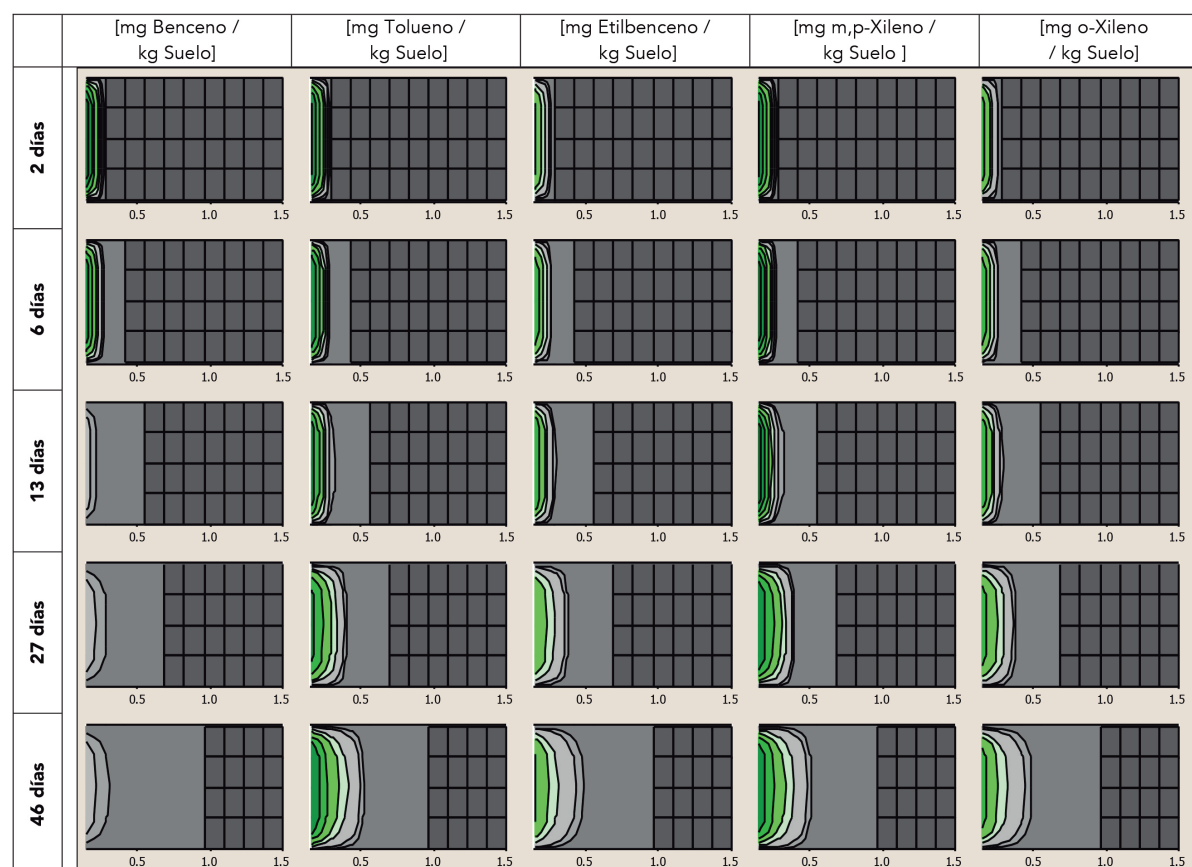


Figura 10. Distribución de concentración a través del tiempo de los componentes de la Gasolina E10 durante el proceso de biorremediación



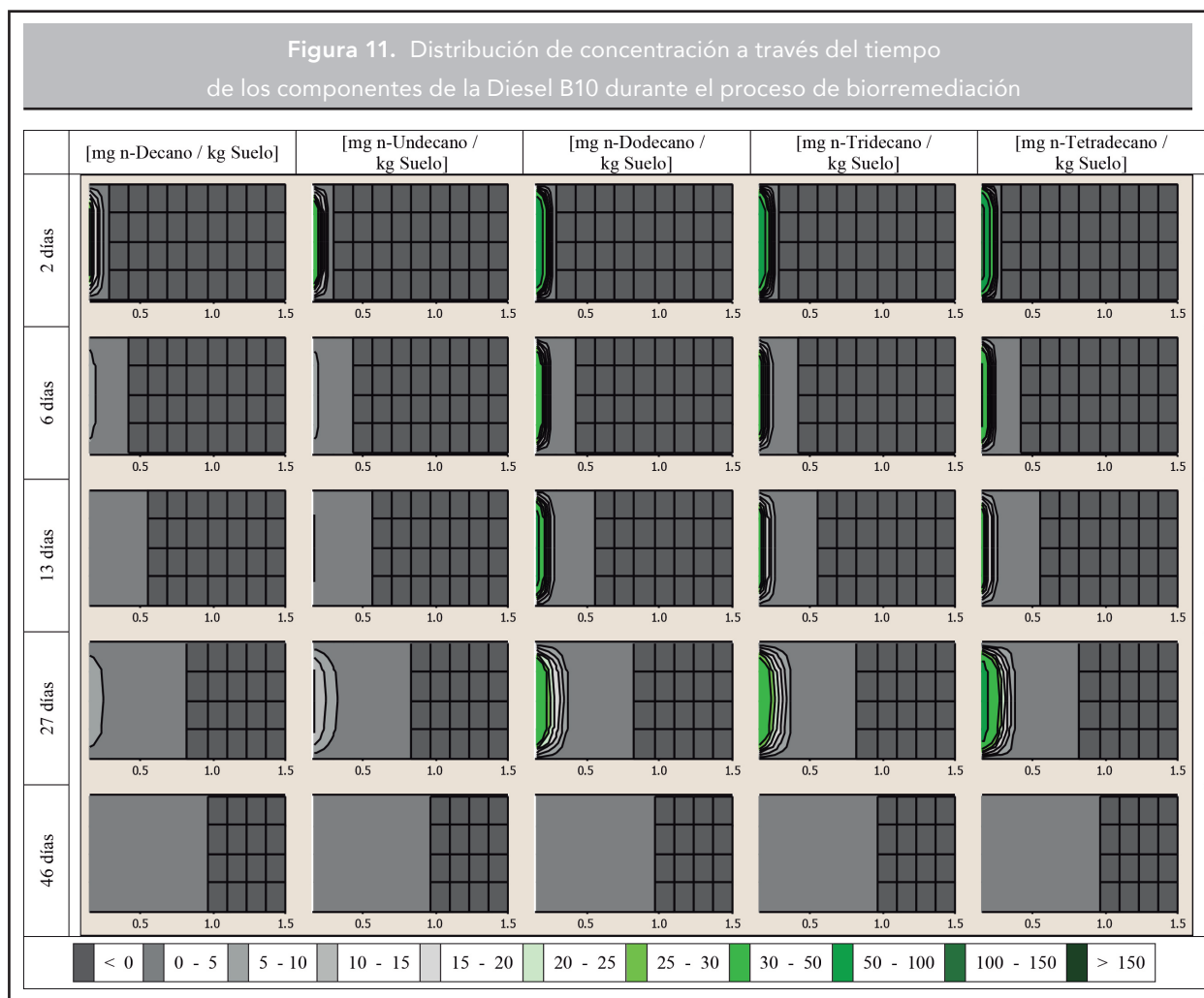
mezclas de hidrocarburos. Se obtuvo el porcentaje de biodegradación, lo cual indica qué tanto se degradó de los contaminantes en el suelo, teniendo en cuenta el porcentaje de volatilización para cada uno de los contaminantes. En la **Tabla 16** se encuentra el cálculo

del porcentaje de biodegradación experimental para cada uno de los contaminantes gasolina y diesel.

Se presentan las gráficas obtenidas con BioScreen®, para la distribución de las concentraciones de los componentes de la gasolina adicionada a la

Tabla 16. Porcentaje de biodegradación de gasolina y diesel

Contaminante	Concentración Inicial [mg/kg]	Concentración Final [mg/kg]	Porcentaje Degradado (%)
Gasolina E10	40000	1,5	99,99
Diesel B10	40000	60	99,85



canaleta F, en diferentes puntos, luego de haber transcurrido 9, 16, 23, 30 y 37 días posteriores al inicio de la contaminación. Se observó en la distribución de las concentraciones una gama de colores desde verde a grises, donde el verde más oscuro indica mayor concentración de los componentes de la mezcla de gasolina en ese punto y el gris más claro indica menor cantidad de contaminante. Las **Figuras 14 y 15** presenta la distribución de la gasolina+bioetanol en la canaleta.

3.5. Distribución del diesel+biodiesel en la canaleta

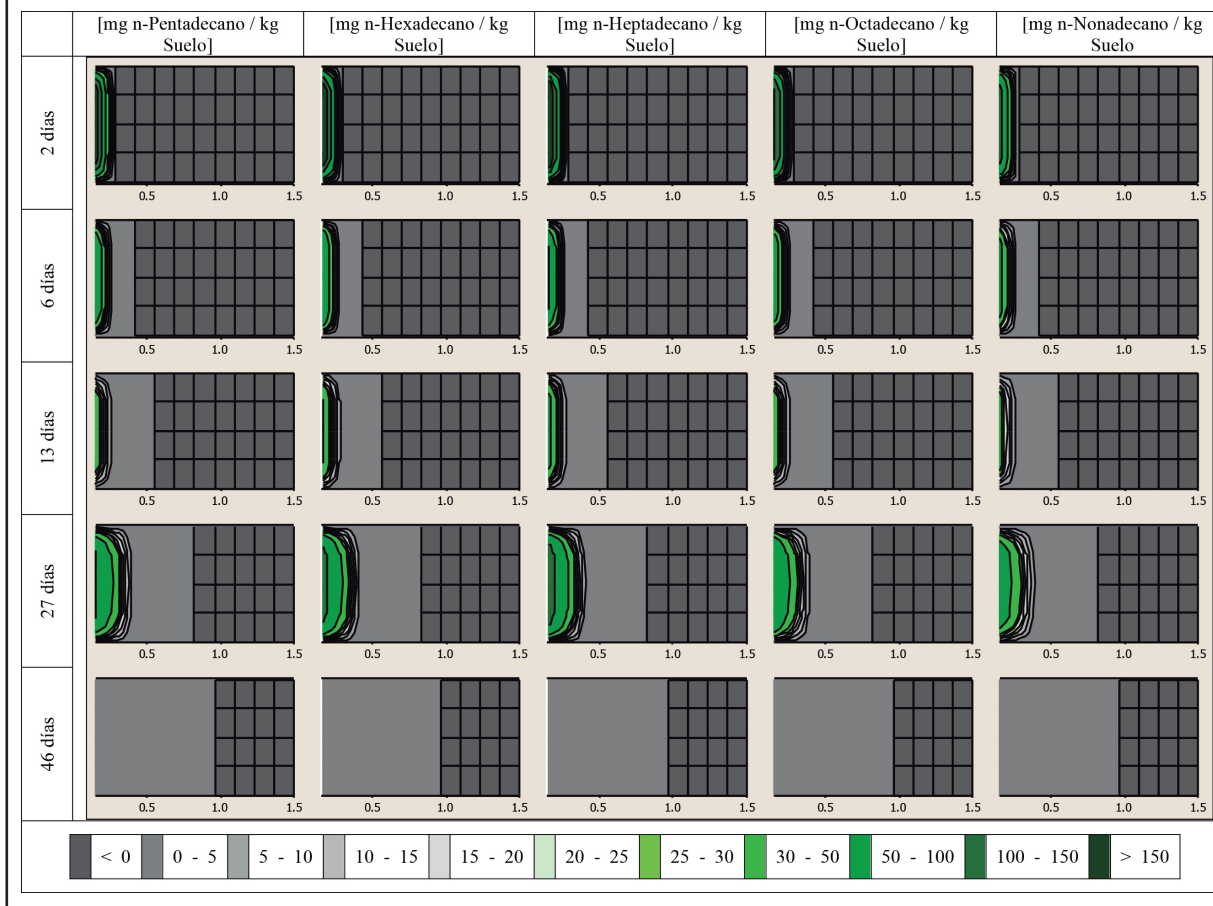
Se presentan las gráficas obtenidas con BioScreen®, para el avance de la pluma de la mezcla de diesel (B10) adicionado a la canaleta E, en función de

la concentración de los diferentes componentes, luego de haber transcurrido 9, 16, 23 y 30 días posteriores al inicio de la contaminación. La intensidad de los colores y su respectiva concentración indican que el color el verde más oscuro indica mayor concentración de los componentes de la mezcla de diesel y el gris más claro indica menor cantidad de contaminante. Las **Figuras 16, 17, 18, 19, 20 y 21** presentan la distribución del diesel +biodiesel en la canaleta.

4. ANÁLISIS RESULTADOS

En las **Figura 9 y 10** en las dos primeras semanas se da una distribución esperada de concentración de los componentes de gasolina E10. Luego de 16 días de contaminación se observó una disminución en las concentraciones de los componentes debido

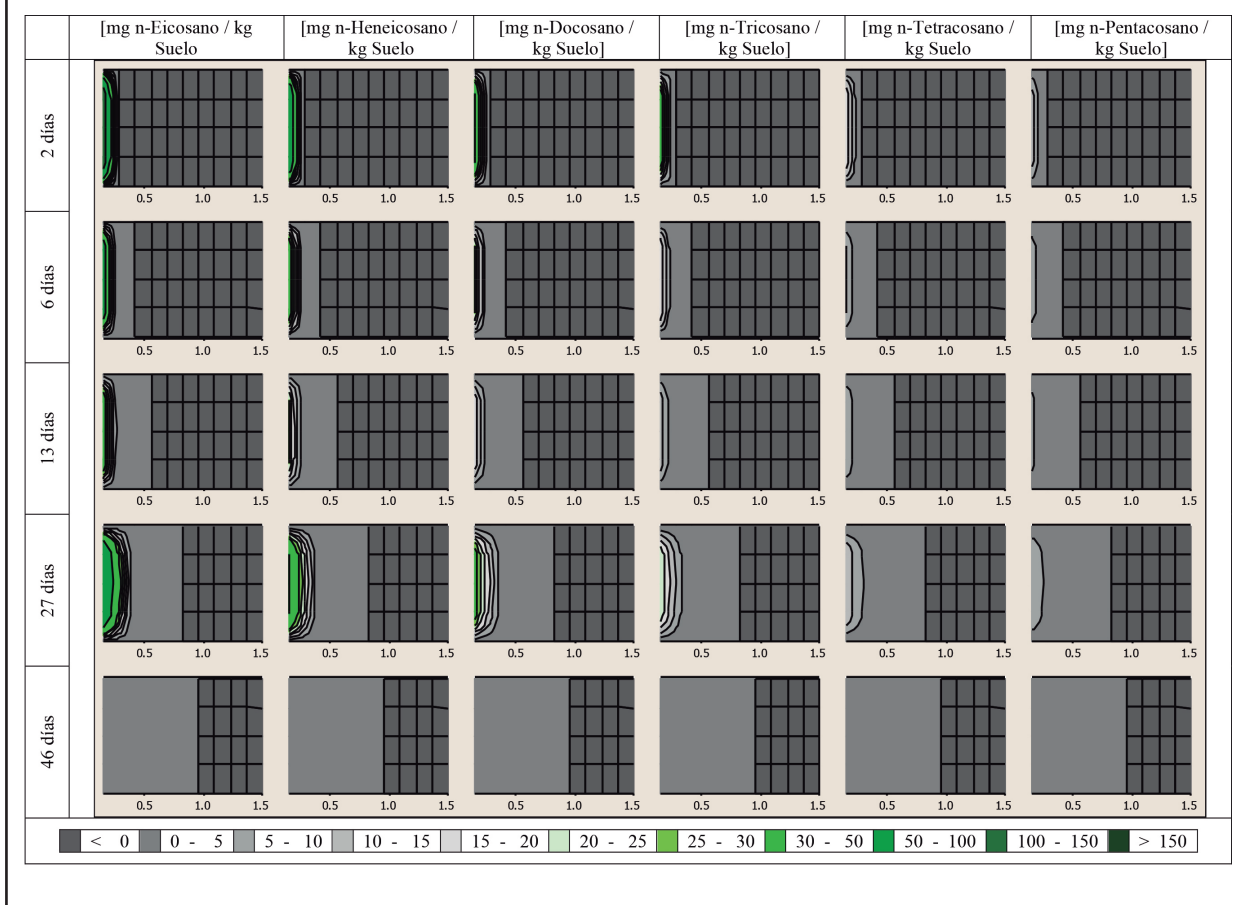
Figura 12. Distribución de concentración a través del tiempo de los componentes de la Diesel B10 durante el proceso de biorremediación. (Cont).



principalmente a la alta volatilidad de estos, sobre todo del etilbenceno que es el más volátil y se aprecia una menor cantidad de este componente en el suelo. El componente «menos volátil» es el o-Xileno, ya que no hay gran pérdida de concentración en el tiempo. La gráfica de volatilidad como se observa en la **Figura 13** también muestra el comportamiento de la gasolina E10 en donde se confirma lo anterior. La **Figura 17** presenta la degradación de la mezcla de gasolina, donde se observó una disminución apreciable en la concentración de los compuestos de la gasolina, ya que se redujo el rango de concentraciones con respecto a la dinámica, con una reducción entre un rango de 0-60 ppm a 0-2 ppm. Comparando las **Figuras 10 y 14** de la dinámica de la gasolina con la **Figura 8** y la **Figura 15** de la degradación, se observó que sí

presentó un tratamiento eficiente de remediación en el suelo. Lo anterior se confirma con el cálculo realizado del porcentaje de biodegradación mostrado en la **Tabla 16**, donde se tuvo en cuenta las cantidades perdidas por volatilización, para conocer la cantidad real de contaminante degradado. La distribución de p-Xileno y m-Xileno se articularon en una sola gráfica, demostrando que tienen una tendencia degradativa similar. El estudio presentó un comportamiento similar como el reportado por Niven (2005) donde se puede deducir que el etanol influye en gran manera en la movilidad de los componentes de la gasolina ya que reduce la tensión superficial entre estos y el agua, posibilitando que la mezcla etanol-gasolina penetre más fácilmente en poros pequeños con el fin de llegar al nivel freático, ya que corroen las tuberías o tanques

Figura 13. Distribución de concentración a través del tiempo de los componentes de la Diesel B10 durante el proceso de biorremediación. (Cont.)

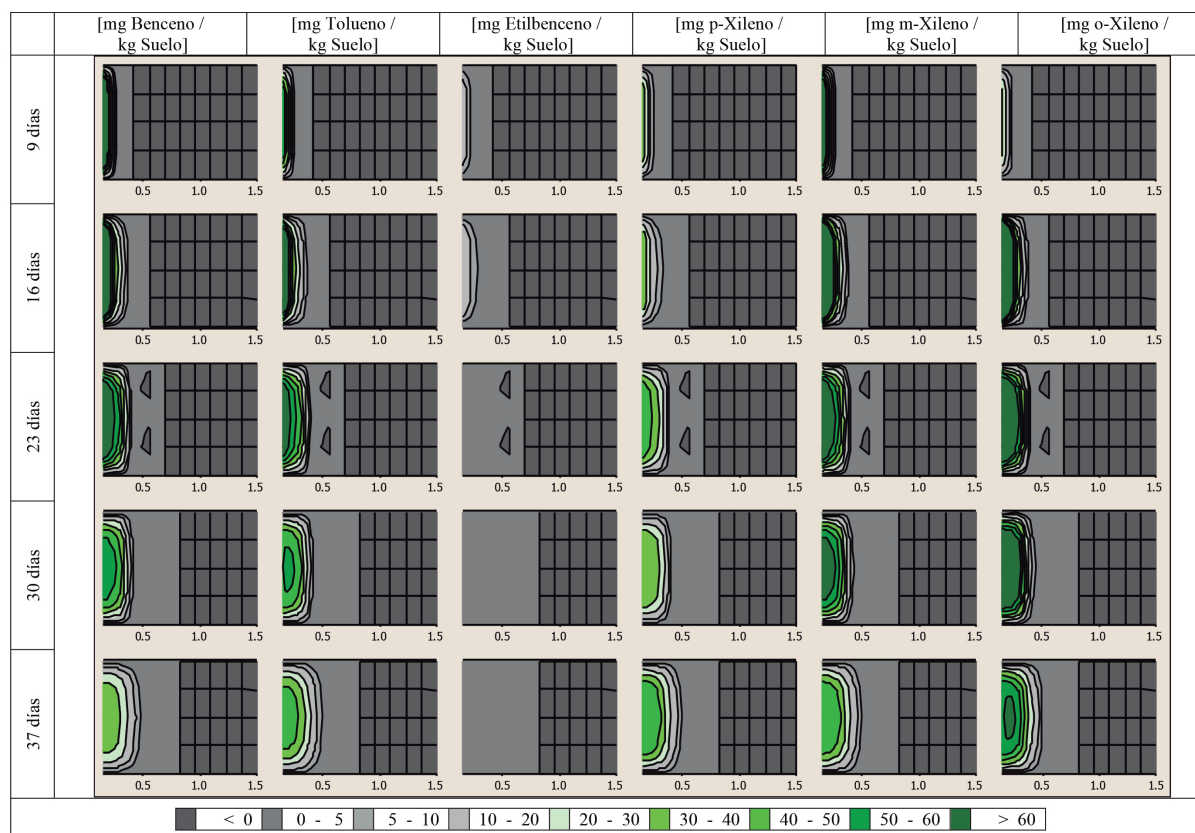


Con los datos obtenidos y el uso de un blanco, fue posible conocer la cinética de biodegradación de cada uno de los componentes de los contaminantes usados. Dado que se tenían datos para distintos puntos de muestreo a lo largo de la canaleta a través del tiempo, teniendo en cuenta que ellos deberían presentar un comportamiento homogéneo.

de almacenamiento debido a su conductividad eléctrica, además que el etanol aumenta la permeabilidad de los suelos arcillosos. Debido a lo anterior en la **Figura 17** se observó que la distribución de los componentes de la gasolina fue mayor de la esperada, teniendo en cuenta la baja humedad del suelo. Gómez y Álvarez (2010) también analizaron los efectos de los alcoholes mezclados con gasolina, entre ellos el etanol. Concluyeron que el etanol es uno de los combustibles naturales que menos obstaculiza (pero no por ello deja

de retrasar la biodegradación) la atenuación natural de los componentes de la gasolina y además que hace que principalmente el benceno fluya de forma más rápida en el suelo. En el proceso de biorremediación, se aprecia que la mayoría de los componentes de la gasolina se degradan significativamente, quedando cantidades mínimas de éstos en el suelo. De aquí se puede afirmar que el proceso de bioventeo elegido para descontaminar el suelo fue una adecuada elección y que la estimulación dada a los microorganismos por medio de nutrientes

Figura 14. Comportamiento dinámico de los componentes de la Gasolina E10 a través del tiempo en el suelo

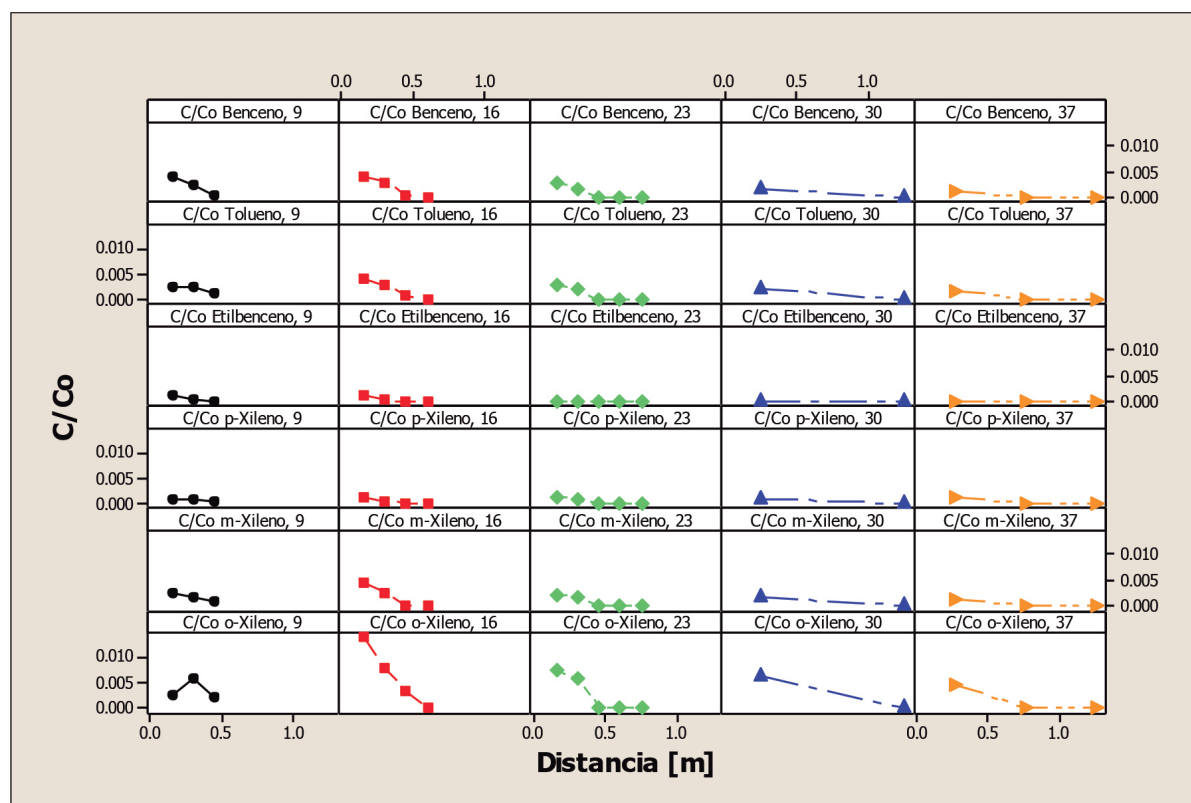


contribuyó en gran medida para lograr este objetivo. El hecho de que la gasolina se encuentre mezclada con un porcentaje de etanol, pudo ocasionar que la degradación de todos los componentes de la gasolina no se presentó de la misma forma ya que, ya que como se presentó, el etanol es un sustrato inhibitor, es decir, ocasiona un retraso en la degradación de los componentes de la gasolina. También en el estudio reportado por Niven (2005) afirmó que el etanol inhibe la biodegradación de los componentes BTEX por preferencia a la degradación de etanol, consumiendo nutrientes y aceptores de electrones a favor de la degradación de éste. Igualmente en la investigación de Österreicher-Cunha, *et al.* (2009) donde mostraron los efectos inhibidores del etanol mezclado con gasolina en el suelo; así que las actividades microbianas son más lentas y perdurables en suelos

que contienen la mezcla, porque suprime el cultivo de poblaciones bacterianas, contrariamente de mejorar la actividad enzimática microbiana. Asimismo en el reporte de Lawrence, *et al.* (2009) encontraron que la degradación de E10 es más lenta comparado con la de E50 y E90, por lo tanto los efectos del etanol sobre la degradación de la gasolina dependen de la cantidad de etanol, lo cual es similar a lo reportado por el presente estudio. La tecnología de bioventeo, tiene un efecto apreciable en suelos impregnados con mezclas de gasolina – etanol, ya que en las primeras 2 semanas no es apreciable la degradación debido a la presencia de etanol, luego se aprecia una reducción significativa en las concentraciones de los componentes de la gasolina; esto también fue observado en la investigación realizada por Österreicher-Cunha, *et al.* (2004). Los

En las siguientes gráficas se observa la distribución de las concentraciones del contaminante en el tiempo, en donde se observa un comportamiento muy similar en cada uno de los tiempos para los componentes de la gasolina.

Figura 15. Variación de la distribución de concentración de compuestos de la Gasolina E10 en el tiempo

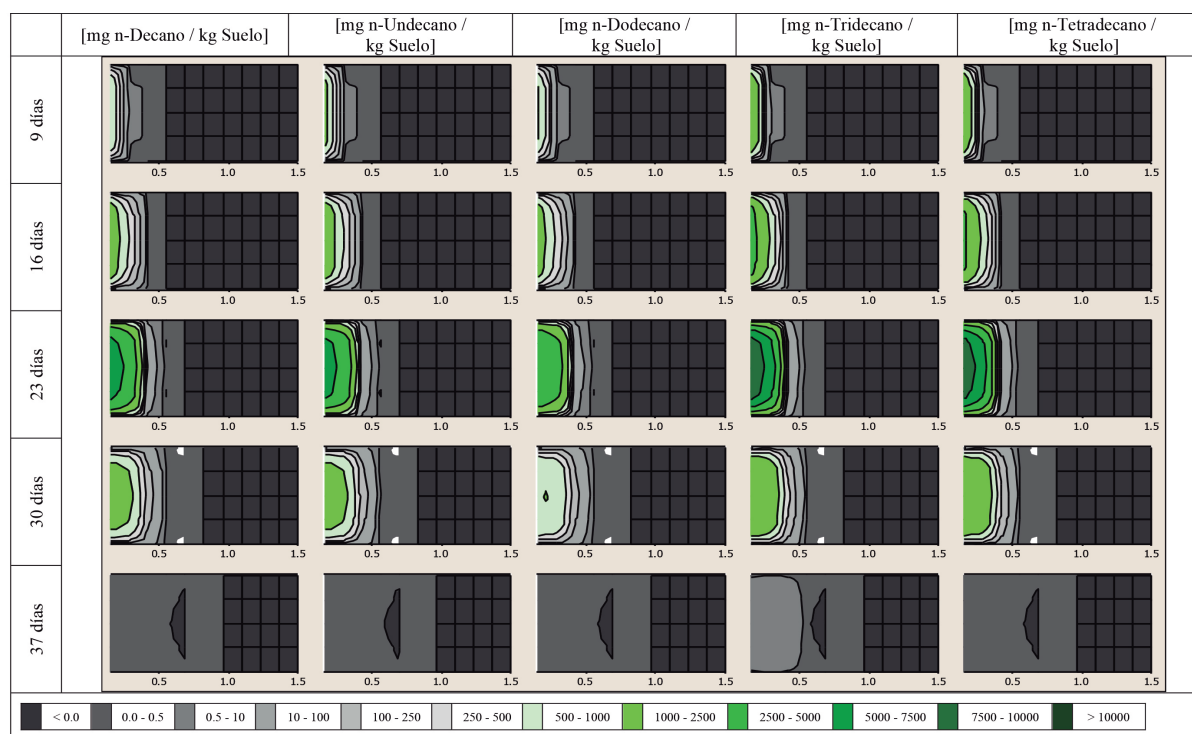


componentes de la gasolina se dispersan mucho más fáciles que el diesel, ya que el diesel es más denso que la gasolina: También influye el contenido de etanol en gasolina, lo que le da mayor movilidad. El biodiesel al tener una densidad similar al diesel no afecta mucho su dinámica. En efecto, esto también se observó en las canaletas que contenían cada uno de los contaminantes, donde el recipiente que contenía la gasolina se drenó en tres días y el del diesel en aproximadamente dos semanas.

El comportamiento de los componentes de la mezcla diesel que se observó en las **Figuras 11, 12, 13, 16, 17, 18, 20 y 21**, se puede reafirmar lo que se

presentó anteriormente sobre la lentitud en la distribución de concentración de estos componentes, ya que el aumento de la concentración se presentó hasta la tercera semana, en el cual se observó un máximo de concentración en todos los componentes. Esto pudo ocurrir por la acumulación de contaminante debido a su alta densidad y se refleja en la tercera semana, porque los componentes del diesel tardaron más tiempo en salir del recipiente. También se observó que no hay pérdida de concentración apreciable en los componentes de la mezcla de diesel, debido a su baja volatilidad como se puede observar en la **Figura 13**. No se han reportado investigaciones recientes ni antiguas sobre los efectos

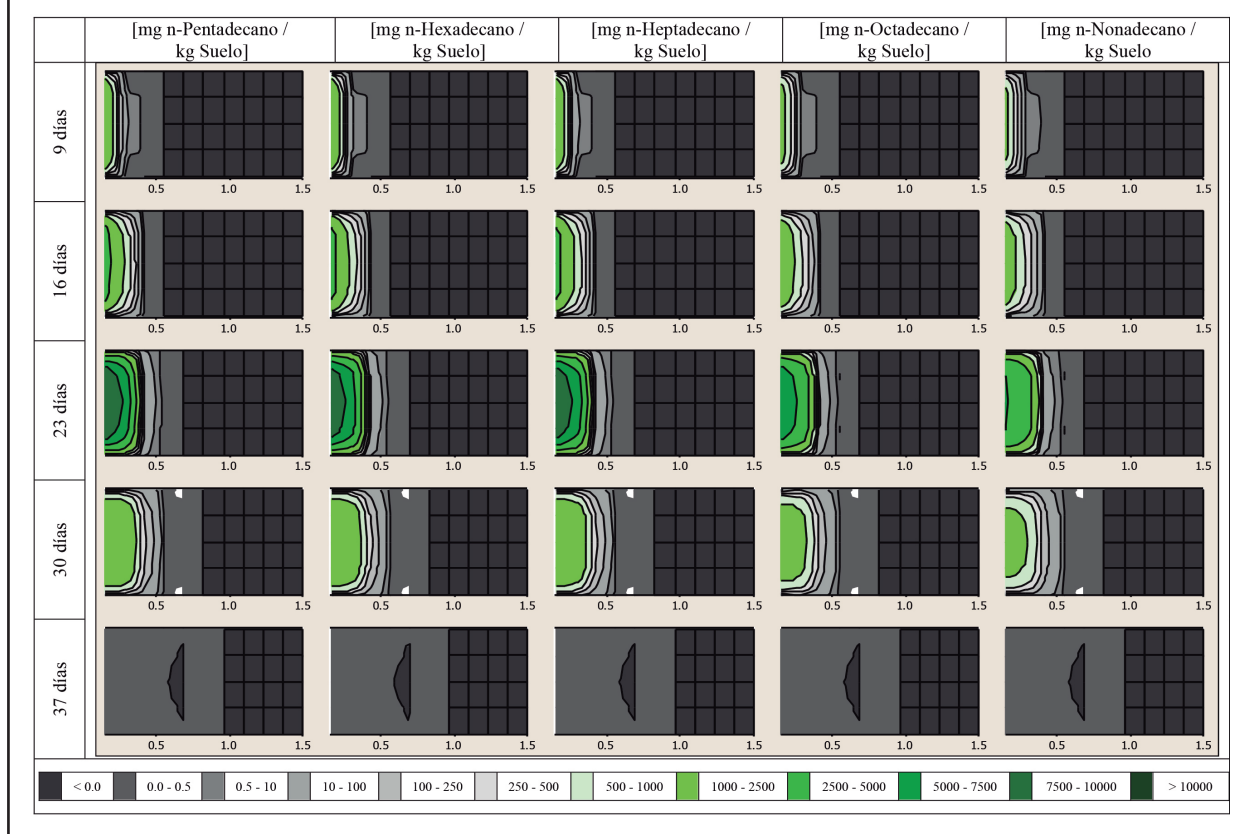
Figura 16. Comportamiento dinámico de los componentes de la Diesel B10 a través del tiempo en el suelo



del biodiesel en la dinámica del diesel tanto en suelo como en agua. En la degradación del diesel, también se aprecia una disminución significativa en el rango de concentraciones con respecto a la dinámica (disminuye de un rango de 0-10 000 ppm a 0-150 ppm). De lo anterior se puede inferir que también hubo una remediación eficiente de los componentes del diesel. Esto se corroboró con el porcentaje de remediación, el cual fue de 99,85 % aproximadamente como se observa en la **Tabla 16**. Se observó una mayor degradación en los componentes del diesel que en los de la gasolina, lo anterior puede ser por el efecto del biodiesel y del etanol respectivamente; el biodiesel ayuda a la degradación del diesel, mientras que el etanol inhibe la degradación de la gasolina, similar a lo presentado por Owsianiak, *et al.* (2009) quienes concluyeron que a bajas concentraciones de biodiesel se puede lograr un aumento en la biodegradación del diesel. Bucker, *et al.* (2011) y Pasqualino, *et al.* (2006) asimismo confirmaron que la biodegradabilidad del diesel aumenta por adición del biodiesel, ya que se pre-

senta cometabolismo. La cinética de biodegradación de los contaminantes diesel B10 y gasolina E10 se acoplan de manera acertada a una cinética de primer orden, y esto se corrobora con el exceso de oxígeno que define la misma cinética. Se debe considerar que en la cinética que hubo un tiempo que no se consideró, ya que entre la finalización del seguimiento de la dinámica de transporte y la iniciación del proceso de biorremediación, hubo un tiempo de casi un mes, tiempo en el que no se realizó nada en el suelo experimental. En este tiempo no considerado, se pudo haber biodegradación por atenuación natural, lo cual no se tiene en cuenta en la investigación. De las **Figuras 8, 9, 15, 19, 20 y 21** se aprecia que la constante de velocidad obtenida de forma experimental de cada uno de los componentes de gasolina E10 y diesel B10 respectivamente, tiene similar tendencia en cada uno de los contaminantes, y de hecho también tienen valores de la constante de velocidad similares.

Figura 17. Comportamiento dinámico de los componentes de la Diesel B10 a través del tiempo en el suelo (Cont.)



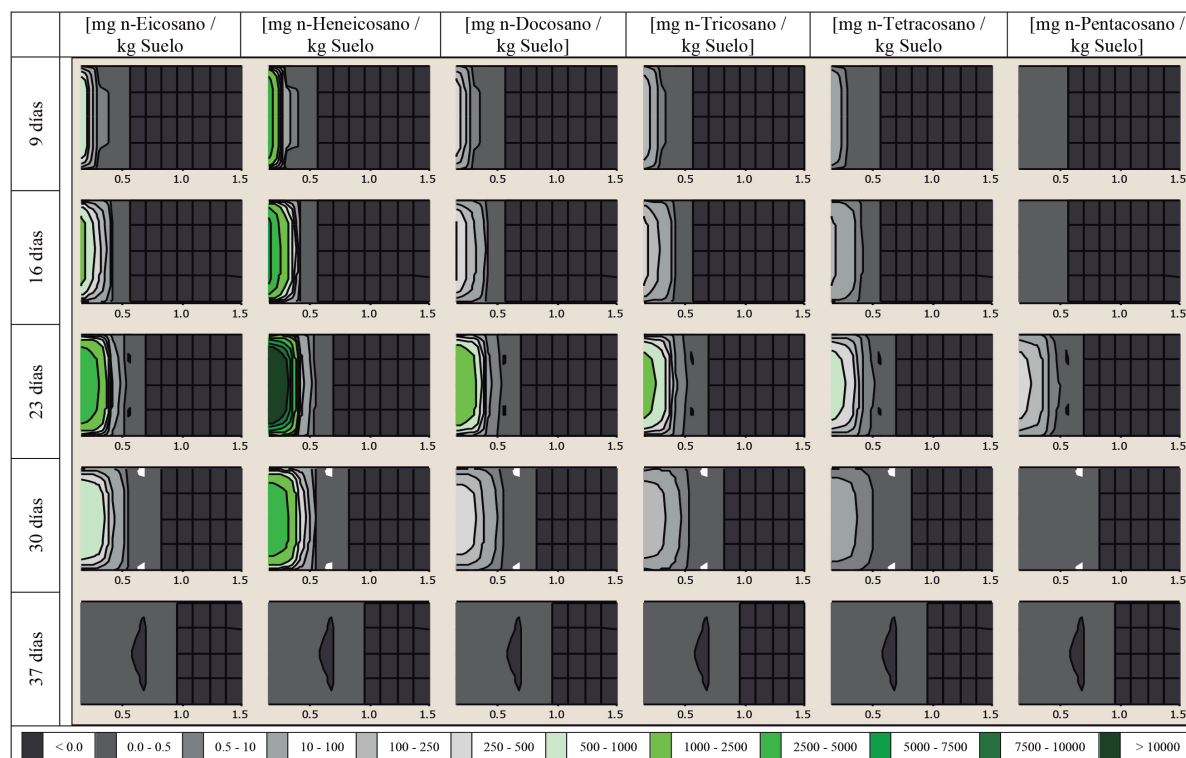
El potencial redox para las reacciones aerobias debe ser mayor de 100 mV, donde este estudio mostró que el proceso de biodegradación del diesel y de la gasolina presentaron un comportamiento aeróbico, estabilizándose finalmente en un rango de valores entre 100–150 mV, como se muestra en la **Figura 5**. El pH del suelo utilizado para la experimentación antes agregar los combustibles tenía un pH de 5,1; por lo tanto, en la **Figura 6** se puede observar un aumento significativo del pH en el proceso de biorremediación debido a que hubo formación de carbonatos de sodio y otros carbonatos posibles, lo cual provocó que el suelo se alcalinizara. A pesar de esta alcalinidad, no se observaron efectos negativos en la degradación del contaminante, ya que se trabajó con el pH alcalino sin modificarlo. También se observó una estabilización del pH en el transcurso del proceso de biorremediación entre un rango de 8,5–9. Además se apreció que el

proceso estuvo muy cercano al rango de pH óptimo para biodegradación, el cual es entre 6 y 8 (Eweis, *et al.*, 1999). Otros estudios han reportado actividad biodegradativa en rangos de pH de 8 a 9 (Agudelo, 2010). La humedad del suelo fue realmente variable como lo presenta la **Figura 7**, lo anterior se presentó posiblemente por el tipo de suelo utilizado ya que era en su mayoría arcilloso, y en es conocido que en este tipo de suelos se ocasiona apelmazamiento, grietas y muestra tendencia a inundar, ya que no deja pasar fácilmente el agua.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la biodegradación de la gasolina, se considera que el etanol retrasa la degradación de la gasolina, debido a que es un sustrato inhibitorio. La biodegradación del diesel se ve mejorada por la adición de biodiesel (por el efecto cometabolismo) esto también se observó en los resul-

Figura 18. Comportamiento dinámico de los componentes de la Diesel B10 a través del tiempo en el suelo. (Cont.)



Las siguientes gráficas muestran la tendencia de las concentraciones de los componentes del diesel en el tiempo, donde se puede observar que también tiene un comportamiento similar en el tiempo de cada uno de los componentes.

Figura 19. Distribución de concentración de compuestos del Diesel B10 en el tiempo

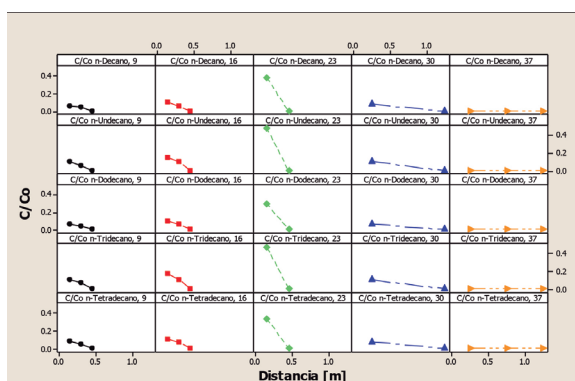


Figura 20. Distribución de concentración de compuestos del Diesel B10 en el tiempo. (Cont.)

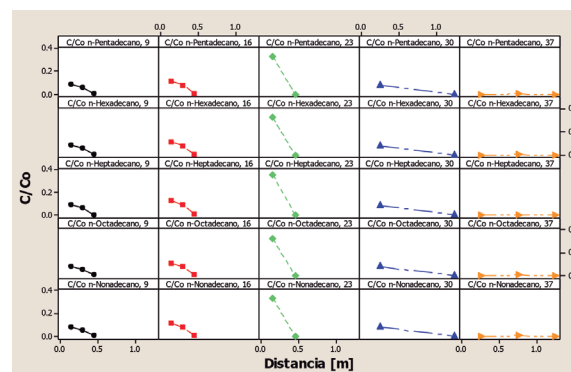
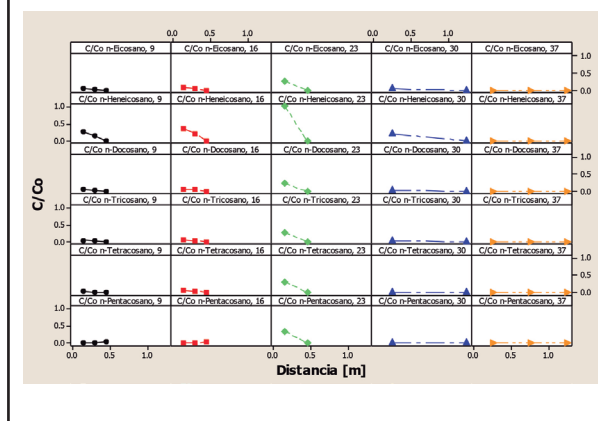


Figura 21. Distribución de concentración de compuestos del Diesel B10 en el tiempo



tados obtenidos. Este estudio presenta al etanol como elemento que retrasa la degradación de la gasolina en el suelo, pero no permite concluir acerca de invalidarlo en su uso como aditivo de los gasolinas, a pesar de que hace que se contaminen más fácilmente suelos, aguas subterráneas y acuíferos. La técnica de bioventeo aplicó de forma adecuada para la remediación de hidrocarburos del petróleo en el suelo ya que la degradación aeróbica se utiliza generalmente para este tipo de contaminantes xenobióticos a bioestimulación por medio de nutrientes estimuló el crecimiento microbiano y la degradación. Los componentes de la gasolina son mucho más volátiles que los componentes del diesel. El diesel no ve afectada su movilidad en el suelo por la adición del biodiesel, pues tienen densidades similares.

6. RECOMENDACIONES

Realizar la caracterización del contaminante y del suelo impregnado, y definir de forma apropiada los parámetros de diseño con el fin de elegir acertadamente la técnica más eficiente y económica para la remediación. La técnica de bioventeo, considerando que es eficiente, no aplica siempre para remediar cualquier tipo de contaminante en el suelo. Por esta razón es importante realizar primero la caracterización del contaminante y del suelo, y documentarse para tomar la mejor decisión al momento de elegir una de las técnicas. Agregar los nutrientes y el agua al suelo a tratar por pulsos, ya que si se ingresa toda la cantidad en un solo

pulso puede ocasionar inhibición por nitritos, pues no alcanzan a pasar a nitratos; además el agua puede no drenar de forma adecuada y causar encharcamiento en un suelo arcilloso como el trabajado.

REFERENCIAS

- Agudelo, E. (2010). Gestión ambiental; Residuos Peligrosos; Biodegradación de residuos peligrosos; Tratamiento de residuos; Residuos del Petróleo - Tratamiento electroquímico. Tesis de Maestría. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
- Adam, G.; Gamoh, K.; Morris, D. G.; Duncan, H. (2002). Effect of Alcohol Addition on the Movement of Petroleum Hydrocarbon Fuels in Soil. *Science of the Total Environment*, 286 (1-3), marzo, pp. 15-25.
- Borrás-Carnero, G. Efectos de los hidrocarburos en la salud humana. CETMAR. Disponible en: http://webs.uvigo.es/h06/webh06/tsfp/es-en/efectos_es.html.
- Bücker, F.; Aguiar-Santestevan, N.; Roesch, L. F.; Seminotti-Jacques, R. J.; Ruaro-Peralba, M. Do C.; De Oliveira-Camargo, F. A.; Menezes-Bento, F. (2011). *Impact of Biodiesel on Biodeterioration of Stored Brazilian Diesel Oil*. 2011.
- Ercoli, E.; Gálvez, J.; Di Paola, M.; Cantero, J.; Videla, S.; Medaura, M.; Bauzá, J. (2001). Análisis y evaluación de parámetros críticos en biodegradación de hidrocarburos en suelo. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina. Documento en línea. Disponible: <http://www.eco2site.com/informes/biorremediacion.asp>.
- Eweis, J. B.; Ergas, S. J.; Chang, D. P. Y.; Schroeder, E. D. (1999). *Principios de Biorrecuperación: Tratamientos para la descontaminación y regeneración de suelos y aguas subterráneas mediante procesos biológicos y fisicoquímicos*, Madrid, España: Mc Graw Hill / Interamericana de España, 327 pp.
- Gómez, D. E.; Álvarez, P. J. J. (2010). Comparing the Effects of Various Fuel Alcohols on the Natural Attenuation of Benzene Plumes Using a General Substrate Interaction Model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 113, pp.66-76
- Jackson, A. M. (1982). *Análisis químico de suelos*. 4ª edición, Barcelona, España: Ediciones Omega.

- Kassem, A.; Nannipieri, P. eds. (1995). *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press, 576 p.
- Lawrence, A.; Jonsson, S.; Börjesson, G. (2009). Ethanol, BTEX and Microbial Community Interactions in E-blend Contaminated Soil Slurry, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63 (6), pp. 654-666
- Nápoles-Álvarez, J.; Ábalos-Rodríguez, A. Biorremediación de ecosistemas impregnados con xenobióticos. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.
- Newell, C. J.; McLeod, R. K.; Gonzales, J. R.; Wilson, J. T. BioScreen®, Natural Attenuation Decision Support System. User's manual version 1.3. National risk management research laboratory Office of research and development U.S. environmental protection agency Cincinnati, Ohio 45268.
- Niven, R. K. (2005). Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(6), December 5, pp. 535-555.
- Österreicher-Cunha, P.; Vargas, E. do A. Jr.; Davée Guimarães, J. R.; Paiva-Lago, G.; Dos Santos-Antunes, F.; Da Silva-Pais, M. I. (2009). Effect of Ethanol on the Biodegradation of Gasoline in an Unsaturated Tropical Soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, pp. 208-216.
- Österreicher-Cunha, P.; Vargas-Amaral, E. Jr.; Davée Guimarães, J. R.; Pereira De Campos, T. M.; Ferreira-Nunes, C. M.; Costa, A.; Dos Santos-Antunes, F.; Pais-Da Silva, M. I.; Mano, D. M. (2004). Evaluation of Bioventing on a Gasoline-Etanol Contaminated Undisturbed Residual Soil, *Journal of Hazardous Materials*, 110(1), pp. 63-76.
- Owsianiak, M.; Chrzanowski, Ł.; Szulc, A.; Staniewski, J.; Olszanowski, A.; Olejnik-Schmidt, A. K.; Heipieper, H. J. (2009). Biodegradation of Diesel/Biodiesel Blends by a Consortium of Hydrocarbon Degradors: Effect of the Type of Blend and the Addition of Biosurfactants, *Bioresource Technology*, 100(3), Feb, pp. 497-500.
- Pasqualino, J. C.; Montané, D.; Salvadó, J. (2006). Synergic Effects Of Biodiesel In The Biodegradability Of Fossil-Derived Fuels, *Biomass & Bioenergy*, 30, pp. 874-879.
- Rittmann, B. E. & McCarty, P. L. (2001). *Environmental Biotechnology. Principles and Applications*, McGraw-Hill, 754 p.
- Schleicher, T.; Werkmeister, R.; Russ, W.; Meyer-Pittroff, R. (2009). Microbiological Stability Of Biodiesel-Diesel-Mixtures, *Bioresource Technology*, 100(2), Jan, pp. 724-30.
- Sampedro, A.; Urruzola, J.; Etxebarria, J.; Susaeta, I. Herramientas de software en la remediación de suelos y aguas subterráneas. Aplicaciones en atenuación natural. Gaiker Centro Tecnológico. Disponible en: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/425/16ARTICULOJUN.pdf>
- Volke-Sepúlveda, T.; Velasco-Trejo, J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos impregnados*, México: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT) .
- Zegarra, H. (2000). Optimización de la biodegradación del diesel industrial en un suelo impregnado mediante la metodología de superficie de respuesta. Tesis de Maestría Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /

Pérez-Robles, S.L.; Silva-Melo, I.C.; Peñuela-Mesa, G.A.; Cardona-Gallo, S.A. (2015). Evaluación de biocombustibles e hidrocarburos del petróleo (gasolina y diesel) en un suelo: proceso de transporte y biorremediación. *Revista EIA*, 12(E2) junio, pp. E21-E46. [Online]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2015.12.E2.21-46>