

NOTA CIENTÍFICA

Electro bioremediación de fondos de tanques petroleros

Electro bioremediation of oil bottoms tank

Graciela N. Pucci, Adrián J. Acuña y Oscar H. Pucci

Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.
Centro de Estudios e Investigación en Microbiología
Aplicada (CEIMA). Ruta Provincial N° 1, km 4, Comodoro
Rivadavia (CP 9000). Chubut, Argentina.

Email Graciela Pucci: granapu@yahoo.es

Email Adrián Acuña: ajcuna@unpata.edu.ar

Email Oscar Pucci: ceima@unpata.edu.ar

Resumen

El objetivo de este estudio fue utilizar una diferencia de voltaje para aumentar la biodisponibilidad de los hidrocarburos presentes en los sedimentos del fondo de tanques petroleros. El experimento se realizó en una cuba de vidrio con tres compartimento comunicadas por puentes salinos de buffer fosfato que permitieron la diferencia de voltaje y mantener el pH del suelo en valores óptimos para la vida bacteriana. Después de 4 días se aumento en un 18.8% los hidrocarburos biodisponibles en la zona cercana al ánodo y 5.5% en la zona cercana al cátodo.

Palabras claves: tanque de petroleo; electrobioremediación; biodisponibilidad; biorremediación

Abstract

The aim of this study was to use a voltage difference to increase the bioavailability of hydrocarbons presents in the bottom sediments of oil tank. This experiment was carried out in a glass cuba with three compartment communicated by phosphate-buffered saline bridges that allowed the voltage difference and maintained the soil pH at optimum values for bacterial life. After several 4 days the bioavailability of hydrocarbon was increased by 18.8% in the area near the anode and 5.5% in the area near the cathode.

Keywords : Oil tank;electrobioremediation; hydrocarbon bioavailability; bioremediation

Citación:

Pucci G.N., A.J. Acuña & O.H. Pucci. 2013. Electro bioremediación de fondos de tanques petroleros. Rev. peru. biol. 20(2): 199 - 201 (Diciembre 2013)

Introducción

La industria petrolera utiliza tanques de almacenamiento en varias etapas de su industrialización generando un residuo denominado fondos de tanques (bottom tank). El fondo de tanque es el producto acumulado en el sedimento de los tanques de almacenamiento de petróleo. Este residuo es tratado con tensoactivos a temperaturas entre 60 y 80 °C para recuperar el petróleo. Como resultado de este tratamiento se obtiene un residuo sólido formado por fracciones de arena, arcilla, algunos metales pesados como hierro y níquel (Bojes & Pope 2007), mezclado con hidrocarburo. El hidrocarburo se encuentra fuertemente adsorbido a las partículas de suelo que limita su biodisponibilidad. En otras partes del mundo los fondos de tanques se mezclan con suelos para su tratamiento biológico (Riser-Roberts 1998, Speight 2001), ya que la composición de los mismos es compatible con los procesos de biodegradación (Gallego et al. 2007).

El objetivo de este trabajo fue completar el tratamiento de fondos de tanques en una etapa posterior al lavado para reducir las cantidades de hidrocarburo utilizando la técnica de electrobiorremediación.

Materiales y métodos

Se trabajó con fondos de tanques de la industria petrolera que habían sido tratados previamente con lavado, que redujo el contenido de hidrocarburo. Tabla 1.

Experiencia de electrobiorremediación.- El sistema experimental se ensambló según trabajos previos (Acuña et al. 2010, Acuña et al. 2009, Acuña et al. 2012). Las dimensiones de la celda de vidrio utilizada fueron de 58 cm de largo, 15 cm de alto,

Presentado: 14/05/2013
Aceptado: 28/09/2013
Publicado online: 09/12/2013

Tabla 1. Características físico químicas iniciales del fondo de tanque utilizados en el experimento de electro biorremediación. Cap. Ret. Agua: capacidad de retención del agua, % mat. Orgánica: porcentaje de materia orgánica. HC: hidrocarburos totales de petróleo.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	7.96	Cap. Ret. agua	39%
Cl ⁻ (ppm)	1210.8	Densidad real	1.76g/cm ³
Ca ⁺⁺ (ppm)	384.4	Densidad aparente	0.9 g/cm ³
Mg ⁺⁺ (ppm)	155.1	porosidad	0.48
CO ₃ ⁻⁻ (ppm)	0	% mat. orgánica	34
HCO ₃ ⁻ (ppm)	0.1	%mat. inorgánica	66
NO ₂ ⁻ (ppm)	0.6	Conductividad uS/cm	1558
NO ₃ ⁻ (ppm)	5.9	Humedad %	7.04
NH ₄ ⁺ (ppm)	<0.1	% HC soxhlet	5.05
PO ₄ ⁻⁻⁻ (ppm)	<1.5	% ARENA	72.4
SO ₄ ⁻⁻ (ppm)	2099	%LIMO	4.7
Fe ⁺⁺ (ppm)	0.78	%ARCILLA	22.9

15 cm de ancho. El interior de esta estuvo dividido en tres compartimientos, dos de ellos de 10 cm de largo, 15 cm de alto y 15 cm de ancho, ubicados uno a cada extremo de las cubas donde se colocaron las soluciones buffer. El tercer compartimiento fue el central, de 38 cm de largo, 15 cm de alto y 15 cm de ancho, donde se colocó el suelo para las experiencias de electrobioremediación (EBR) (Fig. 1).

Se utilizó una solución de buffer 1 M (K₂HPO₄/KH₂PO₄) ajustado a pH 7.8 para el compartimiento del ánodo y a pH 5.8 para el del cátodo. En estas soluciones fueron sumergidos los electrodos de platino y el paso de corriente a través del suelo se logró por la unión de éste, con las soluciones buffer, utilizando puentes salinos de fosfato de amonio. La experiencia se prolongó por 9 días, con un voltaje aplicado al suelo fue de 0.5 Vcm⁻¹ con una humedad entre 12 – 15%. Al inicio y al final de la experiencia se realizaron análisis de hidrocarburos libres y recuentos de bacterias.

Análisis del recuento de microorganismo y mineralización de hidrocarburos.- Los recuentos de bacterias heterótrofas y de degradadoras de petróleo se realizaron por la técnica de diseminación utilizando diluciones seriadas en los medios R2A (Reasoner & Geldreich 1985) para bacterias heterótrofas (extracto de levadura 0.5 g; peptona proteasa 0.5 g; casamino ácido 0.5 g; glucosa 0.5 g; almidón 0.5 g; piruvato de sodio 0.3 g; K₂HPO₄ 0.3 g; MgSO₄·7H₂O 0,05 g; agar 15 g; agua destilada 1000 mL); TSA para bacterias totales (tripteína 15 g, peptona de soya 5 g, NaCl 5 g, K₂HPO₄ 2,5 g glucosa 5 g, agar 15 g, agua destilada 1000 mL, pH 7.2) y MM-PGO (Pucci & Pucci 2003) para bacterias degradadoras de hidrocarburos [NaCl 5 g; K₂PO₄H 0.5 g; NH₄PO₄H₂ 0.5 g; (NH₄)₂SO₄ 1 g; MgSO₄ 0.2 g; KNO₃ 3 g; FeSO₄ 0.05 g; SL10B (HCl(25 %) 7.7 mL; FeSO₄·7H₂O 1.5 g; ZnCl₂ 0.07 g; MnCl₂·4H₂O 0.1 g; H₃BO₃ 0.3 g; CoCl₂·6H₂O 0.19 g; CuCl₂·2 H₂O 0.002 g; NiCl₂·6 H₂O 0.024 g; Na₂MoO₄·2H₂O 0.036 g; agar 15 g; agua destilada 1000 mL] adicionado con 30 µL de una mezcla

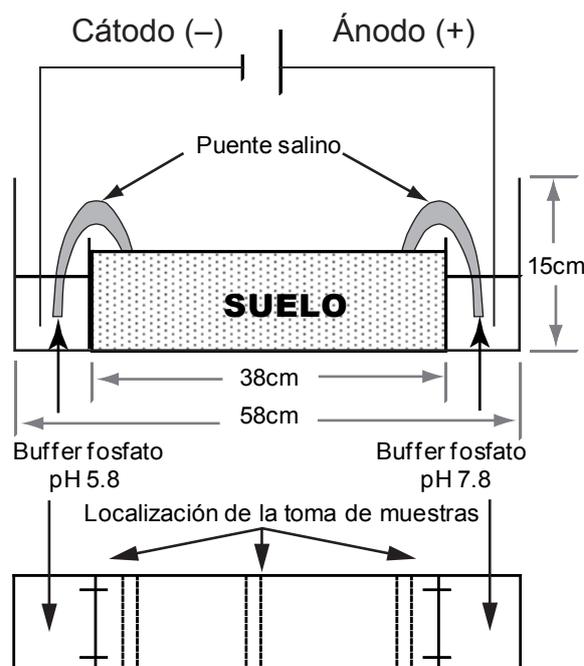


Figura 1. Esquema de la Cuba electroquímica utilizada en el experimento de biorremediación de fondos de tanque.

de petróleo de la cuenca del Golfo San Jorge y gasoil 1:1. La incubación de las placas se realizó en oscuridad durante 20 días a 28 °C. La mineralización se determinó por una modificación de los métodos de Öhlinger (1996) y de Lear et al. (2004), que cuantifican el dióxido de carbono producido por fijación del mismo en NaOH, el cual se titula con HCl.

Análisis de hidrocarburos por Soxhlet y de hidrocarburos libres.- Los hidrocarburos totales del petróleo (TPH) se midieron por gravimetría (EPA 1664) utilizando extracción en soxhlet mediante hexano como solvente durante 24h. Los hidrocarburos libres se determinaron empleando hexano como solvente y agitándose en un shaker a 80 rpm durante 4h.

Resultados y discusión

La utilización de los puentes salinos mantiene el pH del suelo sin modificaciones (Fig. 2), permitiendo un normal desempeño bacteriano (Acuña et al. 2010). Los valores de los recuentos de bacterias totales en los medios R2A y en TSA permanecen sin modificaciones, los recuentos de bacterias degradadoras de petróleo (MM-PGO) no presentan modificaciones significativas ($p > 0.05$) como se puede observar en la Figura 3. La temperatura solo varió en 1 °C a lo largo de toda la cuba, esto coincide con Lear et al. (2004).

Se detectó modificaciones en la mineralización, en concordancia con Lear et al. (2004), se detectó una mayor actividad en la zona del ánodo y que este valor disminuyó al aumentar la distancia. El valor final de la zona cercana al ánodo es similar al del suelo antes de comenzar con el experimento.

La ventaja de esta técnica es que aumenta la biodisponibilidad de los hidrocarburos que pueden ser utilizados por los microorganismos. Los hidrocarburos adsorbidos por las arcillas se extraen por métodos drásticos como soxhlet que determinan el valor total, pero no es el porcentaje de hidrocarburo que está disponible para las bacterias (Reid et al. 2000), por ello se utiliza algo más simple que es la extracción solo con hexano y agitación

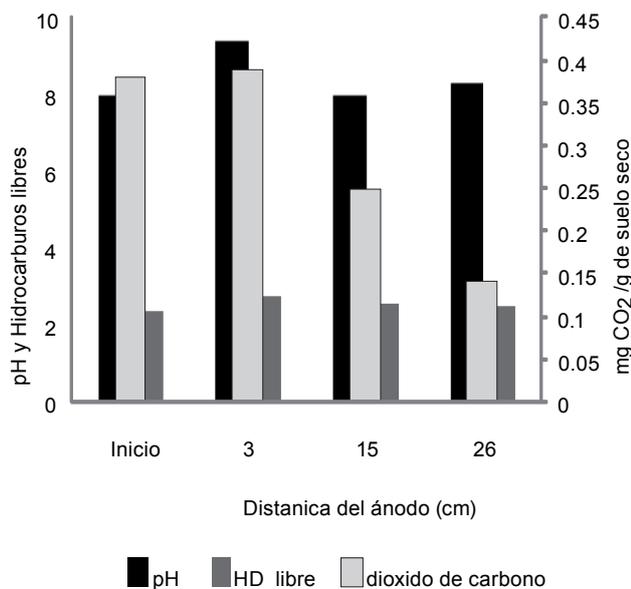


Figura 2. Respiración intrínseca del suelo inicial al final de la experiencia, del valor de pH y del hidrocarburo libre extraído con hexano.

(Tao et al. 2006), de aquí se obtuvo el dato que más importa. La disponibilidad de hidrocarburo aumentó en la zona cercana al ánodo en un 14.8%, en el centro de la cuba (15 cm) fue de 8.4% y en la zona del cátodo (26 cm) en un 5.5% más de lo que poseía el fondo de tanque en el inicio de la experiencia.

La biodegradación de suelos empetrolados en la Patagonia es una técnica ampliamente utilizada (Pucci & Pucci 2003, Acuña et al. 2010) y de buenos resultados, los resultados mejoran mucho cuando la contaminación del suelo es reciente y no antigua dada la composición del petróleo de la zona. La electrobioremediación de suelos empetrolados proporciona buenos resultados (Acuña et al. 2009, Li et al. 2010) produciendo una disminución en todas las fracciones del hidrocarburo y cuando el amperaje y el voltaje se dan en valores bajos no afectan las poblaciones bacterianas presentes en suelo (Wick et al. 2007, Harbottle et al. 2009, Lear et al. 2004).

Los resultados obtenidos para fondos de tanques son prometedores para que su utilización permita un mejor destino, en lugar del almacenaje para siempre de estos sedimentos contaminados en la provincia de Chubut - Argentina.

Literatura citada

- Acuña A.J., O.H. Pucci & G.N. Pucci. 2012. Electrobioremediation of hydrocarbon contaminated soil from Patagonia Argentina. *Oil Industry Intech* pp 29-48. DOI: 10.5772/50872
- Acuña A.J., G.N. Pucci, M.J. Morales, et al. 2010. Biodegradation of petroleum and its derivatives by the bacterial community in the soil of the Argentinean Patagonia. *Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología* 30: 29-36.
- Acuña A.J., N.L. Tonín, G.N. Pucci GN, et al. 2010. Electrobioremediation of an unsaturated soil contaminated with hydrocarbon after landfarming treatment. *Portugaliae Electrochimica Acta* 28: 253-263. DOI: 10.4152/pea.201004253
- Bojes H.K., P.G. Pope. 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 47 288-295. DOI: 10.1016/j.yrtph.2006.11.007

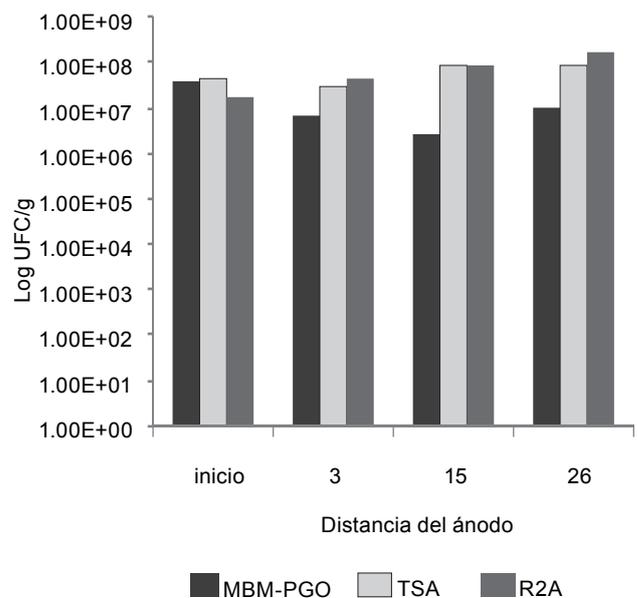


Figura 3. Recuento de las bacterias al inicio y al final del experimento, los datos del final son de la distancia en que se tomó la muestra utilizando como referencia el ánodo.

- Gallego J.L., M.J. García-Martínez, J.F. Llamas, et al. 2007. Biodegradation of oil tank bottom sludge using microbial consortia. *Biodegradation* 18:269-281. DOI: 10.1007/s10532-006-9061-y
- Harbottle M.J, G. Lear, G.C. Sills, et al. 2009. Enhanced biodegradation of pentachlorophenol in unsaturated soil using reversed field electrokinetics. *Journal of Environmental Management* 90: 1893-1900. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.12.012
- Lear G., M.J. Harbottle, C.J. van der Gast, et al. 2004. The effect of electrokinetics on soil microbial communities. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 1751-1760. DOI: 10.1016/j.soilbio.2004.04.032
- Li T., S. Guo, B. Wu, et al. 2010. Effect of electric intensity on the microbial degradation of petroleum pollutants in soil. *Journal of Environmental Sciences* 22: 1381-1386. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60265-5
- Öhlinger R. 1996. Soil respiration by titration. In: Schinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R. (Eds.), *Methods in Soil Biology*. Springer, London, pp. 95-98.
- Pucci G.N. & O.P. Pucci OH. 2003. Biodegradabilidad de componentes de mezclas naturales de hidrocarburo previamente sometidas a Landfarming. *Revista Argentina de Microbiología* 35:62-68.
- Reasoner D.J. & E.E. Geldreich. 1985. A New Medium for the Enumeration and Subculture of Bacteria from Potable Water. *Applied and Environmental Microbiology* 49:1-7.
- Reid B.J., J.D. Stokes, K.C Jones, et al. 2000. Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3174-3179. DOI: 10.1021/es990946c
- Riser-Roberts E. 1998. *Remediation of petroleum contaminated soils*. CRC Press, Lewis Publishers, New York pp 35
- Speight J.G. 2001. *Handbook of petroleum analysis*. John Wiley, Sons, New York pp 45
- Tao S., F. Xu, W. Liu, et al. 2006. A Chemical Extraction Method for Mimicking Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Wheat Grown in Soils Containing Various Amounts of Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 40: 2219-2224. DOI: 10.1021/es051967b
- Wick L.Y., L. Shi & H. Harms. 2007. Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants: A review of fundamental interactions. *Electrochimica Acta* 52: 3441-3448. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.117

