

ANÁLISIS PRELIMINAR DEL TRATAMIENTO FÍSICOQUÍMICO Y BIOLÓGICO DEL ACEITE DIELECTRICO PRESENTE EN TIERRA FULLER

PRELIMINARY ANALYSES OF THE PHYSIC-CHEMICAL TREATMENT AND BIOLOGICAL OF THE PRESENT DIELECTRIC OIL ON EARTH FULLER

EDISON ALEXANDER AGUDELO

Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. eaagudelo@unalmed.edu.co

SANTIAGO CARDONA GALLO

Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. scardona@unal.edu.co

Recibido para revisar Julio 27 de 2009, aceptado septiembre 15 de 2010, versión final octubre 8 de 2010

RESUMEN: Este estudio evalúa dos tecnologías: una físico-química y otra biológica, que buscan eliminar la contaminación por el aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller, Buscando con ello gestionar de forma ambientalmente adecuada este residuo peligroso. Para la Tecnología físico-química, se usó hexano como solvente y se alcanzó de manera preliminar remociones del aceite dieléctrico del orden del 87% en la tierra Fuller tratada, 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. La calidad del aceite dieléctrico recuperado no es apta para su uso en equipos eléctricos, por su baja rigidez dieléctrica, baja densidad y color desfavorable. La tierra Fuller recuperada alcanzó una densidad aparente de 0.623 gr/ml, una densidad real de 2.231 gr/ml y una porosidad de 72.075 %, lo que indica al menos preliminarmente que dicha tierra está muy cercana en sus características físicas a la tierra fuller limpia. Para la tecnología biológica se trató la tierra contaminada en un reactor biológico de tierra activada, evaluando la velocidad de agitación y el tiempo de degradación necesario para alcanzar niveles de contaminación adecuados que permitan disponer el residuo en un relleno sanitario convencional sin riesgo para la salud de los ecosistemas y el ser humano, esta fase aún se encuentra en experimentación y los resultados dependen del análisis cromatográfico del aceite dieléctrico que permanece en la tierra Fuller tratada, en el cual se hará el seguimiento de 10 especies que son clave dentro de este producto, debido a su cantidad y/o toxicidad, falta comprobar la calidad química de la tierra fuller y del aceite dieléctrico recuperados en el tratamiento físico-químico, y validar el proceso biológico para degradar el aceite dieléctrico.

PALABRAS CLAVE: Extracción, Tierra Fuller, Biodegradación, Gestión Ambiental, Degradación, Transformadores eléctricos, Hidrocarburos, Tierra activada, Aceite Dieléctrico.

ABSTRACT: This paper assesses two technologies: a physical chemistry and other biological, seeking to eliminate pollution by dielectric oil present in the Earth Fuller, finding that manage this hazardous waste in an environmentally appropriate manner. Physicochemical technology, used as solvent hexane and reached preliminary way removals of 87% on Earth-treated, a relationship Fuller dielectric oil land Fuller: solvent 1: 8 w/v, 100 rpm agitation speed and contact 30 minutes time. The quality of the recovered dielectric oil is not suitable for use in electrical equipment by its low dielectric strength, low-density and unfavorable color. The recovered Fuller earth reached an apparent density of 0.623 g/ml, an actual density 2.231 g/ml and porosity 72.075%, which indicates at least preliminary to this land this very close in their physical characteristics to clean fuller earth. Technology biological was land contaminated reactor biological activated, assessing agitation speed and necessary to achieve adequate levels of pollution to dispose of the waste in a landfill conventional without risk to the health of ecosystems and human degradation time land, this stage is still in testing and the results depend on the chromatographic dielectric oil remaining on Earth treated Fuller, which will be 10 species that are within this product, due to their amount or toxicity, lack key chemical land fuller and dielectric oil quality monitoring analysis recovered at the treatment physic-chemical, and validate biological to degrade the dielectric oil process.

KEYWORDS: Extraction, Earth Fuller, biodegradation, environmental management, degradation, electrical transformer, hydrocarbons, activated Earth, oil dielectric.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia, actualmente se generan alrededor de 390 mil ton/año de residuos peligrosos (RESPEL) solamente en el sector industrial, provenientes principalmente de las regiones Bogotá-Soacha,

Medellín-Área Metropolitana, Cali-Valle del Cauca, Barranquilla-Cartagena, de las cuales cerca de 21 mil ton / año de residuos corresponden al sector hospitalario y 25 mil galones / año de residuos del sector Minero y Energético [1] y [2]. De acuerdo al [1], no se cuenta con una adecuada preparación para

la gestión de residuos peligrosos, así como de la casi inexistencia (excepto de uno ubicado en Mosquera – cundinamarca) de vertederos de seguridad adecuados para la disposición final de RESPEL. La tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico, contiene hidrocarburos del tipo isoparafínicos, nafténicos y aromáticos, catalogados como peligrosos de acuerdo a la definición USEPA 40 CFR 260.10, 40 CFR 260.20-260.24 de los Estados Unidos de América [3], la orden MAM 304 de 2002 de la Unión Europea [4] y al anexo I del decreto 4741 de 2005 del MAVDT, dicho aceite puede lixiviarse en el suelo y contaminarlo, o contaminar fuentes de aguas subterráneas. De acuerdo a la *Environment Protection Agency* (EPA), los hidrocarburos aromáticos del tipo poli aromáticos o PAHS, que están presentes en este tipo de residuo pueden producir cáncer en humanos. El objetivo principal de este trabajo es proponer una metodología adecuada a escala de laboratorio, para la disposición final de este tipo de residuo en rellenos sanitarios convencionales, sin que represente riesgo alguno a la salud de las personas y los ecosistemas. El seguimiento del aceite dieléctrico presente en la tierra Fuller, se hará como hidrocarburos totales del petróleo HTP, de acuerdo a la metodología propuesta por *Schwab et al. (1999)*. Esta propuesta de investigación es patrocinada por la empresa ISA- y la UNIVERSIDAD NACIONAL de Colombia Sede Medellín bajo del convenio ISA -UNAL, y contó con la colaboración de empresas como *Hergrill de Colombia*, industrias *Rymel* y Empresas Públicas de Medellín, *EPM*.

1.1 Generación del Residuo

La industria eléctrica utiliza aceite dieléctrico, un derivado del petróleo en el sistema de aislamiento eléctrico y térmico de los transformadores de distribución y de potencia. Su función es elevar la rigidez dieléctrica, y refrigerar y proteger de la corrosión las partes constitutivas de los mismos [5] y [6]. Con el paso del tiempo, en este aceite ocurren una serie de reacciones químicas que forman en él compuestos ácidos, que se depositan en forma de lodo afectando el funcionamiento normal de este tipo de equipos, lo que ocasiona que dicho aceite deba regenerarse y ser tratado para eliminar las impurezas. Para regenerarlo se usa un adsorbente llamado tierra *Fuller*, un mineral rico en silicatos de aluminio con la capacidad de retener moléculas ácidas[7], La tierra *Fuller* se coloca en contacto con el aceite a través de una columna empacada, en la cual se regenera y se retiene el material lodoso, los ácidos contenidos

y restos de agua presentes en el aceite. Al final del proceso queda el aceite regenerado y una tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico con un alto contenido en hidrocarburos, superior al 20% en peso [6]. La cantidad generada actualmente de este residuo es alrededor de 500 toneladas/año (*Hergrill Colombia*). Este residuo recibe como principal medida de gestión la incineración, la cual es problemática por los altos costos que lleva implícito (\$1700/kg de residuo), lo que hace que no todas las empresas generadoras de este tipo de residuo lo gestionen de esta manera, gracias a la laxitud de la autoridad ambiental para hacer cumplir la norma (decreto 1299 de 2008 y al decreto 4741 de 2005 principalmente), es dispuesto en rellenos sanitarios convencionales al lado de los residuos sólidos urbanos sin ningún tipo de tratamiento previo que minimice el riesgo de exposición a este tipo de material [6] y [2].

1.2 Selección de la tecnología adecuada para el tratamiento de la tierra Fuller

Una tecnología de tratamiento para un residuo contaminante, hace uso de una serie de operaciones básicas unitarias que buscan reducir, eliminar o inmovilizar el contaminante a través de acciones químicas, físicas, biológicas o una combinación de ellas y poder así, disponerlo adecuadamente sin afectar al medio ambiente y a la salud de las personas. La selección de una u otra tecnología de remediación, depende de las características del sitio a tratar, de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo [5]. Las tecnologías de remediación se basan básicamente en 3 principios:

- a) Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías buscan alterar la estructura química del contaminante.
- b) Extracción o separación: Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).
- c) Aislamiento o inmovilización del contaminante: Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos. Los tipos de tratamientos utilizados se basan en los principios de operación de las tecnologías y son: a)

tratamientos biológicos (biorremediación). Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destruir), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos. b) tratamientos fisicoquímicos. Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del

medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. c) tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes. En la Tabla 1 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de los métodos biológicos, fisicoquímicos y térmicos.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación.

TRATAMIENTO BIOLÓGICO		TRATAMIENTOS FISICO QUIMICOS		TRATAMIENTOS TÉRMICOS	
VENTAJAS	DESVENTAJAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Son efectivos en cuanto a costos.	Requieren mayores tiempos de tratamiento.	Son efectivos en cuanto a costos.	Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos.	Permite tiempos rápidos de limpieza.	Es el grupo de tratamientos más costoso.
Son tecnologías más benéficas para el ambiente.	Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos.	Pueden realizarse en periodos cortos.	Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación.		Los costos aumentan en función del empleo de energía y equipo.
Los contaminantes generalmente son destruidos.	No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano.	El equipo es accesible y no se necesita mucha energía ni ingeniería.			Intensivos en mano de obra y capital.
Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior.					

FUENTE: www.ine.gob.mx.

Los aceites dieléctricos son residuos peligrosos, por lo cual muchos trabajos científicos se han enfocado en buscar su eliminación, haciendo uso de tratamientos de biorremediación y físico-químicos, estos tratamientos de acuerdo a la tabla anterior muestran ser más económicos que los tratamientos térmicos y a la vez efectivos. Algunos autores han reportado que la biorremediación (biolabranza) da buenos resultados en reducir la concentración del aceite dieléctrico presente en la tierra fuller, acompañado de un lavado previo con agua caliente [5]. El Environmental Security Technology Certification Program del Departamento de Defensa de los Estados Unidos, concluye que la biorremediación (bioaumentación) es una tecnología promisoría y adecuada para eliminar contaminantes peligrosos, solventes clorinados [5]. [8] concluyeron que el uso de la extracción con solventes para remediar suelos contaminados con hidrocarburos es una tecnología factible y económica para eliminar hidrocarburos aromáticos semivolátiles,

poli aromáticos y parafínicos, que son precisamente del tipo de hidrocarburos a tratar en este trabajo. La EPA [9] y [10] concluyó que los tratamientos físico-químicos dan buen resultado para separar contaminantes peligrosos de tierra, sedimentos y fangos residuales. En este trabajo se probará como tecnología de tratamiento de la tierra fuller contaminada con aceite dieléctrico la extracción con solventes (tratamiento físico-químico) y la biorremediación (tratamiento biológico), ya que ambas tecnologías son más apropiadas a implementar en el país, por sus costos más reducidos frente a los tratamientos térmicos, y su efectividad probada según se cita por varios autores. Se evaluará cuál de ellas es más efectiva para reducir la contaminación o quizás una combinación de ambas que conlleve una reducción de tiempo en el tratamiento, propio de los tratamientos físico-químicos, costos asequibles para la disposición final de los residuos y cero contaminantes residuales, propio de los tratamientos biológicos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

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

2.2 Condiciones Analíticas

El método analítico usado para la cuantificación del contaminante (Aceite dieléctrico) como HTP está basado en el método extracción con agitación –centrifugación (modificado)[11] y el análisis cromatográfico fue basado en el método 1005 de la Comisión de Conservación de Recursos Naturales de Texas (TNRCC) por sus siglas en inglés. El equipo de cromatografía de gases– masas usado fue un Agilent Technologies 6890 N equipado con un detector de masas referencia 5973 N y un inyector 7683 series inyector. Las separaciones fueron realizadas mediante una columna Agilent 123-1632 DB-TPH, columna capilar de 30 metros * 320 μm * 0.25 μm . Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: Una temperatura inicial del horno de 50 °C por 1 min. Seguido por un incremento en la temperatura de 4°C/min, hasta los 125 °C, luego sube a 5°C/min. Hasta

los 250 °C por 2 min, luego a 6 °C/min, hasta los 300 °C por 3 min, tiempo total 60 min. El inyector y el detector de temperatura fueron mantenidos a 300 °C. El gas usado en el análisis cromatográfico fue Helio (1.2 mL/min). La cuantificación del aceite dieléctrico fue basada en la cuantificación de 10 picos característicos tanto en el aceite dieléctrico comercial, como en el estándar. El solvente elegido en el análisis fue el Diclorometano debido a que este no interfería con el proceso de análisis. El volumen inyectado del estándar varió de acuerdo a la concentración de las muestras y osciló entre 0.1 μL hasta 2 μL . Se usó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM -5910 LV Scanning Electrón Microscope el cual proporcionó una caracterización preliminar del residuo y la tierra tratada.

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

La tierra *Fuller* contaminada con aceite dieléctrico fue suministrada por la empresa HERGRILL de Colombia. La tierra de Capote fue adquirida en un vivero local. Las principales propiedades evaluadas a la tierra *Fuller* contaminada y a la tierra de Capote fueron el pH, Nitratos, densidad aparente, densidad real, Humedad, contenido de carbono orgánico, Nitrógeno total, fósforo disponible, Calcio, Magnesio, Potasio, Hierro; Manganeso, Cobre, Zinc.

Tabla 2. Métodos analíticos utilizados para la determinación de las propiedades físico-químicas.

1. Densidad aparente	Método de la probeta [12] y [13]
2. Densidad real	ASTM D0854[14]
3. Contenido de agua	Método de la estufa [13]
4. Fracción de espacios vacíos e, porosidad	Método por diferencia porcentual probeta [15]
5. Potencial hidrógeno, pH	Método de dilución [16]
6. Contenido de HTP (hidrocarburos totales del petróleo)	Extracción con agitación –centrifugación (modificado) [11] Método análisis cromatográfico método 1005 TNRCC.
7. CarbonoorgánicoWalkley-Black [16]	
8. Granulometría	ASTM D0422-63 [17]
9. Fracción de espacios vacíos e, porosidad	Método por diferencia porcentual probeta [15]
10. Contenido de nitrógeno N total.	[16])
11. Contenido de fósforo P	Bray II [16]
12. Respirimetría	[13]

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

2.4 Extracción sólido –líquido

El solvente seleccionado fue el hexano, debido a que presentó buenos resultados en la extracción de hidrocarburos poli aromáticos según lo reportado por [18], aunque la mayor parte de solventes orgánicos

que dan mejores resultados en la extracción de hidrocarburos tales como el diclorometano, acetato de etilo, etc. no se producen en el país y son de uso restringido por la Dirección Nacional de Estupefacientes de Colombia por su uso como precursores químicos en la elaboración de narcóticos; lo que se convierte en un factor altamente restrictivo para seleccionar el solvente de trabajo, además de su costo más elevado debido a la importación. El hexano es un solvente que fabrica actualmente ECOPETROL (Empresa Colombiana de Petróleos) en su planta de Barrancabermeja, y aunque es un solvente medianamente tóxico, su uso está probado en la extracción de aceites de cocina, y

como solvente en empresas de alimentos, por lo cual se seleccionó como solvente de trabajo. Para evaluar la capacidad del hexano para extraer el contaminante, se adoptó un diseño experimental factorial, ya que este permite estudiar el efecto de varios factores: X1 (Relación sólido-solvente), X2 (Tiempo de contacto sólido-solvente), X3 (Velocidad de agitación) sobre la extracción del aceite dieléctrico. Los factores y sus niveles se determinaron de acuerdo a los autores [8] y [19], y ha ensayos preliminares. La extracción se realizó en un reactor de tanque agitado de 5 litros manufacturado por una empresa metalmeccánica local, en acero inoxidable 314 previo diseño.



Figura 1. Reactor de tanque agitado.

2.5 Biorremediación

De acuerdo a los autores [20], un biorreactor puede ofrecer las características óptimas de limpieza y de costo por tonelada tratada de un residuo sólido contaminado con sustancias peligrosas, debido a que este podría ser móvil y podría ahorrar una cantidad de dinero importante en transporte de contaminante hasta el sitio de tratamiento, de hecho los autores estiman un costo promedio de \$US 90/tonelada tratada, comparado con \$US 775/tonelada tratada en la incineración y \$US 225/tonelada tratada en el compostaje ex situ. En este trabajo se evaluará la eficiencia de remoción del aceite dieléctrico usando un biorreactor de tierra activada. Para el proceso de biorremediación los factores seleccionados fueron la velocidad de agitación (X1), y el tiempo

de residencia (X2), estos factores se determinaron de acuerdo a lo reportado por [21], [22], y [20], y ha ensayos preliminares. Se determinará la eficiencia de remoción de HTP. Este proceso se desarrollará con un contenido de humedad del 40% que fue el valor reportado por los autores y una relación de tierra *Fuller* contaminada y tierra de Capote de 1:0.1 como inóculo para evitar dilución del contaminante, de acuerdo a lo trabajado por [23]. Se evaluará pH, contenido de humedad, nitratos. Se analizarán muestras cada dos o tres días dependiendo de la duración del experimento, para hacerle seguimiento a la biodegradabilidad del aceite dieléctrico por medio de análisis cromatográfico. La biorremediación se realizó en un reactor de tornillo Helicoidal de 5 litros manufacturado por una empresa metalmeccánica local, en acero inoxidable 314 previo diseño.



Figura 2. Biorreactor de tanque agitado Helicoidal.

3. Resultados y discusión

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

3.1 Caracterización de la tierra *Fuller*

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

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

3.2 Extracción con solventes

Para la extracción se hicieron varias corridas siguiendo un diseño experimental factorial, del cual se seleccionó la mejor combinación de variables que proporcionan el nivel de limpieza adecuado para la tierra *Fuller* de

acuerdo al modelo de regresión y su superficie de respuesta. En este punto de la experimentación solo puede hablarse de una tendencia en los resultados, debido a que en este momento aún se encuentra en fase experimental. Los resultados de las corridas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultado de la extracción con solventes para la tierra Fuller contaminada.

No. de experimento	Relación de variables	Densidad aparente gr/ml	Densidad Real gr/ml	Fracción de espacios vacíos %	HTP mg/Kg presente en la tierra tratada	Eficiencia de remoción %
Tierra contaminada inicial		0.788	1.575	50	316704.8	-
1	X1: 1:1, X2: 5 min, X3: 100 rpm.	0.751	1.878	60.011	166103.64	47.55
2	X1: 1:8, X2: 5 min, X3: 100 rpm.	0.633	2.296	72.430	124091.81	60.82
3	X1: 1:1, X2: 30 min, X3: 100 rpm.	0.728	1.897	61.624	163473.17	48.39
4	X1: 1:8, X2: 30min, X3: 100 rpm.	0.641	2.313	72.287	38420.83	87.87
5	X1: 1:1, X2: 5min, X3: 200 rpm.	0.746	1.850	59.676	174925	44.77
6	X1: 1:8, X2: 5min, X3: 200 rpm.	0.623	2.231	72.075	65665.25	79.27
7	X1: 1:1, X2: 30 min, X3: 200 rpm.	0.730	1.905	61.680	167497.25	47.11
8	X1: 1:8, X2: 30 min, X3: 200 rpm.	0.636	2.215	71.287	56739.02	82.09

Como puede verse en la tabla anterior, el experimento #4 con una relación sólido: solvente 1:8 p/V, 30 minutos de contacto y 100 rpm de velocidad de agitación, presentó una remoción de contaminante del orden del 88%, en experimentos preliminares se obtuvieron resultados similares en remoción del aceite dieléctrico con una relación sólido: solvente 1:4 p/V, y un tiempo de contacto de 20 minutos, se espera que resultados similares se encuentren aplicando el modelo experimental. La densidad relativa es una medida de la cantidad de contaminante que está inmerso en los poros del sólido, comparando los resultados obtenidos,

en algunos experimentos se obtuvieron valores muy cercanos a la densidad relativa de la tierra Fuller limpia, lo que es un indicativo del grado de limpieza obtenido en la tierra Fuller tratada, lo mismo ocurre con la porosidad la cual tiene un valor de 76.36% en la tierra limpia, y luego del tratamiento se alcanzaron valores superiores al 72%, lo que es un buen indicio de la limpieza alcanzada en el residuo. Esto lo confirma el análisis hecho en el microscopio electrónico de barrido, en donde se analizaron muestras de tierra Fuller limpia, Contaminada y tratada (experimento #4).

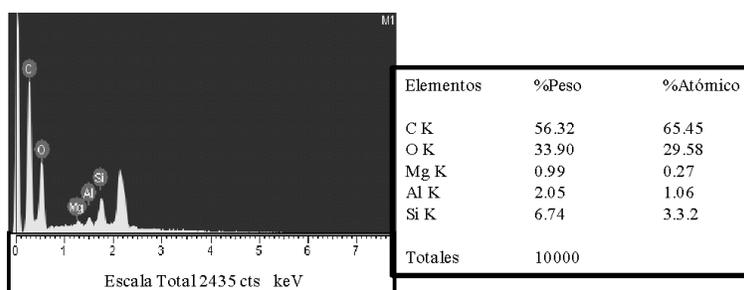


Figura 3. Espectro de masas del contenido elemental de la tierra Fuller limpia.

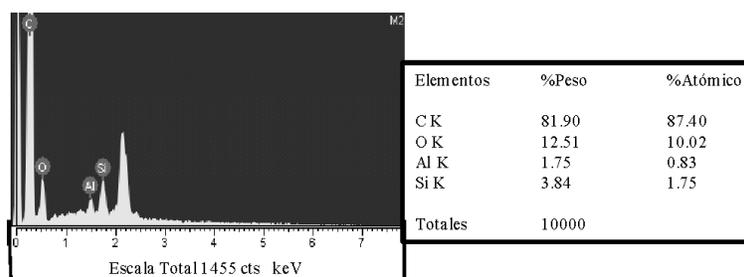


Figura 4. Espectro de masas del contenido elemental de la Tierra Fuller Contaminada.

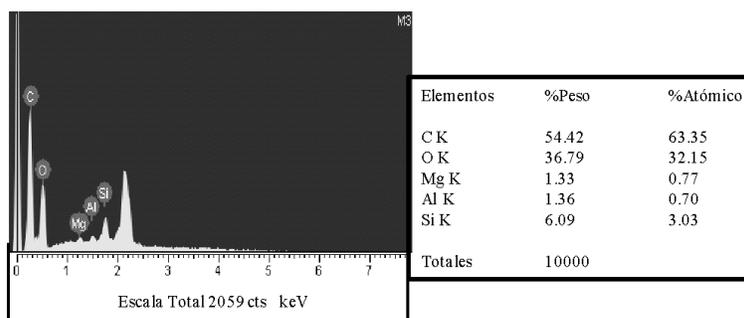


Figura 5. Espectro de masas del contenido elemental de la tierra Fuller Tratada (experimento #4).

Una excelente propiedad de los aluminosilicatos como la tierra Fuller, es su posibilidad de sustituir el átomo de silicio (Si), por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en la molécula, para lo cual necesita atraer a otros

cationes para compensarse, por ejemplo Na, K y Ca, etc. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico [24], esto sugiere que un seguimiento al contenido del átomo de aluminio en la tierra Fuller puede ser una medida de su calidad.

La tierra Fuller limpia presenta un contenido en peso de aluminio de 2.05% y un contenido de carbono de 56.32% figura 3, luego de la regeneración del aceite dieléctrico, el contenido de carbono es de 81.90% y el aluminio desciende a 1.75 % figura 4, este aumento en el contenido de carbono (cerca al 25%) es consecuente con el análisis químico realizado al residuo, en este punto el contenido de aluminio se ha reducido en un 15%, lo que indica que potencialmente esta tierra aún posee capacidad de intercambio iónica y de neutralizar acidez. Luego del tratamiento el nivel de carbono en la tierra tratada alcanza un valor de 54.42% y el aluminio un valor de 1.36% figura 5, lo que significa que la tierra *Fuller* prácticamente está libre de material orgánico, ya que el valor de carbono es inferior incluso al de la tierra Fuller limpia, pero su capacidad de intercambio se ha reducido hasta un 34%, esto indica que si se piensa en reutilizar la tierra Fuller en el mismo tratamiento, debe antes ser activada nuevamente si es posible, o usarse en procesos menos exigentes o como tratamiento preliminar de limpieza ahorrando dinero de en material virgen. En Colombia no existe una norma específica que reglamente los niveles máximos permisibles de aceite dieléctrico en residuos contaminados, pero la resolución 1170 de 1997 del DAMA (Departamento Administrativo del Medio Ambiente de Bogotá) en su artículo 40 presenta unos niveles de limpieza para suelos expuestos a hidrocarburos en estaciones de servicio, en dicha norma se permite hasta 50000 mg/Kg de hidrocarburos tipo Diesel en sitios de bajo riesgo de contaminación de acuíferos, y baja presencia de volátiles como es el caso del aceite dieléctrico. Según esta norma, la extracción con solventes cumple con el requisito exigido, debido a que se alcanza un nivel de remoción de 38420.83 mg/Kg después del tratamiento. Los resultados aquí expresados hablan sobre una tendencia, en ningún caso estos resultados son categóricos debido a que la experimentación aún está en marcha.

3.3 Biorremediación

Al igual que en el proceso de extracción con solventes, en esta fase se propuso un diseño factorial para poder validar los datos obtenidos, basados en un modelo de regresión y su superficie de respuesta. El diseño contempla variar dos factores: el nivel de agitación, X1 (rpm) y el tiempo del tratamiento biológico, X2 (semanas) para luego encontrar el punto más adecuado para realizar la validación del proceso biológico a partir de los resultados que arroje el modelo.

3.3.1 Caracterización de la Tierra de Capote: inóculo

Se seleccionó tierra de capote como inóculo debido a que en un gramo de suelo del tipo tierra de capote en buen estado, se pueden encontrar alrededor de 600 millones de bacterias, las cuales se pueden agrupar en 15 o 20 mil especies distintas [6], el principal objetivo es conseguir un inóculo que esté formado por microorganismos especialistas en degradar este tipo de hidrocarburos (aceite dieléctrico) para utilizarlo en futuros tratamientos. La cantidad de nutriente alimentado al reactor fue calculada siguiendo la metodología propuesta por [25]. La fórmula estructural promedio para el aceite dieléctrico es $C_{19}H_{40}$, y de acuerdo a este procedimiento, la dosis de nutriente fue Hidrocarburo: N: P: 100: 15:2.5 estos valores son en peso. Las características físicas y químicas de la Tierra de Capote de presentan en la tabla 5. El proceso de biodegradación en el reactor de tierra activada aún continua, debido a que las dos réplicas del experimento toman cerca de cuatro meses, actualmente solo se poseen datos preliminares que hablan al igual que en el caso anterior de una tendencia, pero en este caso los niveles de limpieza de la tierra *Fuller* se seguirán por métodos cromatográficos, haciendo el seguimiento de 10 compuestos (Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-, [1R-(1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)]-, 2-Dodecen-1-yl(-) succinic anhydride, Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl, Dodecane, 2,6,11-trimethyl, 1-Octadecanethiol, 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-, 1-Hexacosene, Cyclohexane, (2-ethyl-1-methylbutylidene)-, Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene) los cuales mostraron ser representativos del aceite dieléctrico por su cantidad y toxicidad. Estos se seleccionaron de acuerdo a los análisis cromatográficos preliminares de muestras de aceite dieléctrico limpio y su estándar ver figura 6.

Tabla 5. Características físico-químicas de la tierra de Capote

Características de la tierra <i>Capote</i>			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
pH	5.92	Carbono Orgánico.	6.88
Humedad % Base seca.	92.58	Fósforo disponible mg/kg	2.5
Densidad aparente gr/ml.	0.838	Hierro mg/kg	34.5
Densidad real gr/ml	1.635	Manganeso mg/kg	11
Nitrógeno total % p	0.5	Cobre mg/kg	3

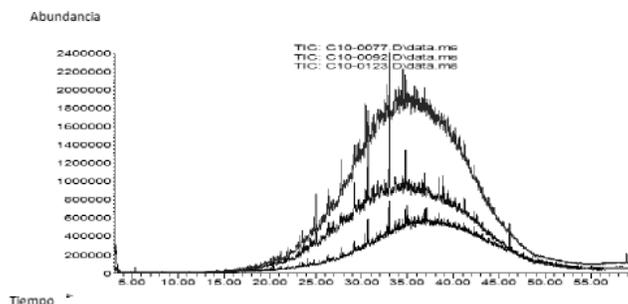


Figura 6. Espectro cromatográfico del aceite dieléctrico puro (rojo), estándar (azul) y aceite dieléctrico recuperado (negro).

En la figura anterior, puede verse que existen compuestos comunes a los 25 min, 30min, 31 min, 33 min, 34 min, 36 min, 38min y 42 min aproximadamente en las tres muestras, estos compuestos corresponden a (Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-, [1R-(1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)]-, 2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride, Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl, Dodecane, 2,6,11-trimethyl, 1-Octadecanethiol, 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-, 1-Hexacosene, Cyclohexane, (2-ethyl-1-methylbutylidene)-, Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene). Para el seguimiento de la biodegradabilidad, se hará una trazabilidad de estos compuestos, conociendo su concentración en la muestra a través del tiempo, y conociendo el/los compuestos remanentes y su

toxicidad. Se analizaron por medio del microscopio electrónico de barrido, muestras de tratamientos biológicos preliminares realizados a la Tierra Fuller ver figura 7. En esta figura puede verse que el carbono de la tierra fuller tratada biológicamente descendió de su valor inicial de 81.90 % (tierra Fuller contaminada) hasta 67.21% (tierra Fuller tratada), lo que indica preliminarmente una reducción del carbono suponiendo que este exceso solo se deba al aceite dieléctrico (hay que tener en cuenta que se adicionó 10% de tierra de capote que también aporta carbono) del 57% aproximadamente, en un periodo de tratamiento de 15 días, tiempo que es consistente con lo, esto muestra que el tratamiento biológico aeróbico es adecuado para degradar hidrocarburos de alto peso molecular.

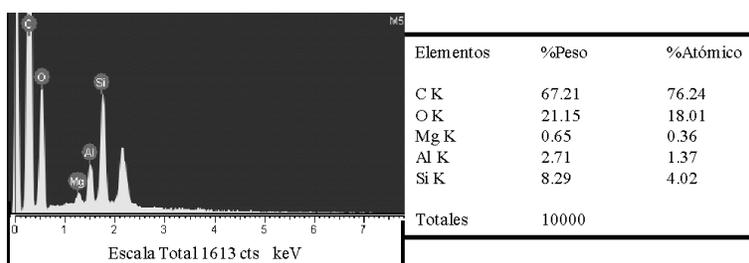


Figura 7. Espectro de masas del contenido elemental de la tierra Fuller Tratada biológicamente.

De acuerdo a [20], dosis por encima del 10% en hidrocarburos son de difícil degradación, puesto que generan condiciones tóxicas para los microorganismos, esto podría explicar que no hubiese existido un mejor nivel de degradación del aceite dieléctrico. Faltaría correlacionar los resultados obtenidos en el biorreactor de tierra activada. De manera preliminar ambas tecnologías parecen adecuadas para reducir la contaminación por aceite dieléctrico en la tierra Fuller, pero presentan limitantes para alcanzar los niveles de limpieza exigidos en la Norma (resolución 1170 de 1997) debido a que en el proceso de extracción con solventes se obtiene el nivel de limpieza adecuado, pero se debe evaluar los costos energéticos y de solvente implicados, y en el caso del tratamiento

biológico parece mostrar dificultad para llegar a los niveles de limpieza requeridos. Nuevamente quiero aclarar que estos son resultados preliminares basados en las tendencias iniciales de los tratamientos hasta ahora efectuados, se debe esperar a tener los resultados del tratamiento biológico y correlacionarlos ambos con su análisis económico.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento físico-químico (extracción con solventes) es adecuado para reducir la contaminación por aceite dieléctrico en la tierra Fuller. La tierra Fuller recuperada debe regenerarse para activar los sitios

activos asociados al aluminio. El aceite dieléctrico recuperado no presenta las mismas condiciones físico-químicas que el aceite limpio, por lo tanto no puede reutilizarse en los equipos eléctricos.

El aceite dieléctrico es degradado biológicamente en un proceso aerobio.

REFERENCIAS

- [1] AMVA. Formulación Del Plan De Gestión Integral De Residuos Sólidos Regional Del Valle De Aburra. Convenio Área Metropolitana del Valle de Aburra- Universidad de Antioquia. Marzo de 2006 P. 105.
- [2] MAVDT. DECRETO 4741. Ministerio del Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. 30 de Diciembre de 2005. República de Colombia. http://www.car.gov.co/documentos/11_20_2007_4_53_59_PM_Dec%204741-05.pdf.
- [3] KIELY, G. Ingeniería Ambiental, Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Ed. McGraw Hill.2003.
- [4] FORMASELECT. Gestión de Residuos Industriales. Gestión de Residuos Urbanos, Especiales e Industriales. Formaselect, Madrid. 2008. P 29-39.
- [5] ROJAS CLARAR. Calidad Del Aceite Dieléctrico Utilizado En Transformadores. DYNA, 122 1997,p 41-52.
- [6] DURAN, M., Y CONTRERAS, N. Alternativa De Tratamiento Para Tierras Fuller Contaminadas Con Aceite Dieléctrico. Scientia et Technica, No 32, Diciembre de 2006. P. 419- 424.
- [7] GALLO, E. Diagnostico Y Mantenimiento De Transformadores En Campo. Transequipos, 2005, p.105.
- [8] SILVAA, DELERUE-MATOS, C. Fiúza, A. Use Of Solvent Extraction To Remediate Soils.
- [9] EPA, AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL. Manejando sus Residuos Peligrosos una guía para pequeñas empresas. EPA Estados Unidos Agencia de Protección Ambiental Washington, DC. EPA530-K-01-005S Enero 2003.
- [10] EPA U.S. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Stockpiles and Soil. Solid Waste EPA-542-R-05-006and Emergency Response December 2005(5102G) <http://www.clu-in.org/POPs> Internet Address (URL) <http://www.epa.gov>.
- [11] SCHWAB, A.P. WETZEL, J. PEKAREK, S., Y BANKS, K. Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking. Environ. Sci. Technology, 33. 1999, p. 1940-1945.
- [12] AGUILERA, H., DOMÍNGUEZ, R. L. Metodología de Análisis Físico-químicos de suelos. Facultad de Ciencias. UNAM.México.1989.
- [13] ALEF, K., Y NANNIPIERI, P. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press. London. 1995.
- [14] ASTM, Standard Test Method for Specific Gravity of Soil Solid by Water Pycnometer.D854. Sección Americana de la Asociación Internacional para Pruebas de Materiales (American Section of the International AssociationforTestingMaterials).
- [15] RODRIGUEZ, H., Y RODRIGUEZ J. Métodos de Análisis de Suelos y Plantas. Ed. Trillas. México. 2002.
- [16] JACKSON, M. Análisis Químico del Suelo. Barcelona-España. Ed. Omega 1984.
- [17] ASTM, Standard Test Method for Particle-size Analysis of soils, D422.Sección Americana de la Asociación Internacional para Pruebas de Materiales (American Section of the International AssociationforTestingMaterials).2002.
- [18] NOBUYASUI, MASAHIKON, YOSHIE A, TAKASHI Y. Comparison Of Low-Level Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Sediment Reveled By Soxhlet Extraction, Microwave-Assisted Extraction, Y Pressurized Liquid Extraction. AnalyticaChimicaActa, 612 2008. P 44-52.
- [19] FERHAT, M., TIGRINE-KORDJANI, N., CHEMAT, S., MEKLATI, B., Y CHEMA,T F. Rapid Extraction of Volatile Compounds Using a New Simultaneous Microwave Distillation: Solvent Extraction Device. Chromatographia. 65, 217–222. 2007.Contaminated With Hydrocarbons. Journal of Hazardous Materials B 124. 2005. P. 224-229.
- [20] LEVIN, M., Y GEALT, M. Biotratamiento de Residuos Tóxicos y Peligrosos. MC Graw Hill, España.1997.
- [21] LEWANDOWSKI, G., Y DEFILIPPI, L. Biological Treatment of Hazardous wastes. Edi. JhonWiley and sons, Inc. U.S.A 1998.
- [22] MANILLA, E. POGGI-VARALDO, H. CHÁVEZ, B. ESPARZA, F, Y BARRERA, J. Evaluación Del Funcionamiento De Un Tambor Rotatorio Aplicado A La Biorremediación De Un Suelo Contaminado Con Hidrocarburos. INTERCIENCIA, Vol. 29 N° 9 Sep.2004 P. 515-520.
- [23] CHANG B, YUAN S. TSAO, T., Y WANG M.Biodegradation of phthalate esters in compost- amended soil. Chemosphere. Science direct.2008.
- [24] DOMINGUEZ, J., Y SCHIFTER, I. Las arcillas: el Barro Noble. Tomado de <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/arcillas.html> jueves 16 de abril de 2009.
- [25] COOKSON, J. Bioremediation Engineering. Edi.Mc Graw Hill. U.S.A. 1995.