

INDICE

<u>CAPITULO I</u>	1
<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>CAPITULO II</u>	2
<u>MARCO TEORICO</u>	3
<u>2.1 Biorremediación</u>	3
<u>2.2 Antecedentes de la Biorremediación</u>	5
<u>2.3 Biorremediación en la actualidad</u>	7
<u>2.4 Técnicas de Biorrecuperación</u>	8
2.4.1 Técnicas “In Situ”	8
2.4.1.1 Bioventilación	8
2.4.1.2 Tratamiento en Lechos	8
2.4.2 Técnicas “Ex Situ”	10
2.4.2.1 Landfarming	10
2.4.2.2 Compostaje	12
2.4.2.3 Pilas Estáticas	12
2.4.2.4 Biorreactores	12
<u>2.5 Factores a controlar en la Biorremediación</u>	13
2.5.1 Factores Ambientales	13
2.5.1.1 Temperatura	13
2.5.1.2 pH	14
2.5.1.3 Nutrientes	14
2.5.2 Factores Físicos	15
2.5.2.1 Disponibilidad de contaminantes	15
2.5.2.2 Agua	16
2.5.2.3 Aceptor de electrones	16
2.5.3 Factores Químicos	16
2.5.3.1 Estructura Molecular	16
<u>2.6 Biorremediación de Compuestos Concretos</u>	17
2.6.1 Hidrocarburos	17
2.6.2 Alcanos	18
2.6.3 Alquenos	18
2.6.4 Cicloalcanos	19
2.6.5 Aromáticos	19
2.6.6 Hidrocarburos policíclicos Aromáticos (HPA)	20
2.6.7 Asfaltos y resinas	20
2.6.8 Compuestos Halogenados Alifáticos	21
2.6.9 Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares	21

<u>2.7</u>	<u>Productos utilizados como complemento para la Biodegradación</u>	22
2.7.1	<u>Carbón Activado</u>	22
2.7.2	<u>Zeolitas</u>	24
2.7.2.1	<u>Características de las Zeolitas</u>	27
2.7.2.2	<u>Aplicaciones de las zeolitas</u>	29
<u>2.8</u>	<u>Humus</u>	30
2.8.1	<u>Ácidos Húmicos</u>	30
2.8.1.1	<u>Beneficios de los ácidos húmicos</u>	31
<u>2.9</u>	<u>Cascarilla de arroz</u>	32
<u>2.10</u>	<u>Ácido Cítrico</u>	32
2.10.1	<u>Aplicaciones del Ácido Cítrico</u>	33
<u>2.11</u>	<u>Bio soil como sustrato para técnicas de biorremediación</u>	35
2.11.1	<u>Características del Bio soil</u>	36
<u>2.12</u>	<u>Residuos Sólidos</u>	37
2.12.1	<u>Definición de Residuo y Subproducto</u>	37
2.12.2	<u>Origen de los Residuos Sólidos</u>	37
2.12.3	<u>Residuos Sólidos Industriales</u>	38
2.12.4	<u>Lodos</u>	38
2.12.5	<u>Lodos Industriales</u>	39
2.12.6	<u>MARCO LEGAL</u>	41
<u>CAPÍTULO III</u>		43
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>		43
<u>3.1</u>	<u>Aspectos Generales del área en estudio</u>	43
<u>3.2</u>	<u>Metodología</u>	44
3.2.1	<u>Muestreo de parámetros “ex situ”</u>	44
3.2.2	<u>Muestreo de parámetros “in situ”</u>	45
<u>3.3</u>	<u>Características del lecho de tratamiento</u>	45
<u>3.4</u>	<u>Descripción del Proceso de Biorremediación Realizado</u>	46
<u>CAPITULO IV</u>		47
<u>RESULTADOS</u>		47
<u>4.1</u>	<u>Resultados</u>	47
<u>4.2</u>	<u>Presentación gráfica de los resultados obtenidos vía suelo</u>	49
<u>4.3</u>	<u>Presentación Gráfica de los resultados obtenidos vía lixiviado</u>	52
<u>4.4</u>	<u>Análisis Estadístico de los resultados obtenidos vía suelo</u>	55

<u>CAPITULO V</u>	63
<u>DISCUSIÓN</u>	63
<u>CAPITULO VI</u>	69
<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	69
<u>6.2 Conclusiones...</u>	69
<u>6.3 Recomendaciones</u>	71
<u>CAPITULO VII</u>	73
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	73
<u>ANEXO1 FICHA TÉCNICA DE LA ZEOLITA</u>	81
<u>ANEXO 2 FICHA TÉCNICA DEL CARBÓN ACTIVADO</u>	85
<u>ANEXO 3 FICHA TÉCNICA DEL BIOSOIL</u>	88
<u>ANEXO 4 INFORME DE ANÁLISIS</u>	92

INDICE DE CUADROS

<u>Cuadro 1: Características del Lecho de Tratamiento</u>	45
<u>Cuadro 2: Registro de temperatura, pH y humedad</u>	47
<u>Cuadro 3: Resultados de los análisis realizados en laboratorio vía suelo</u>	48
<u>Cuadro 4: Resultados de los análisis realizados en laboratorio vía lixiviado</u>	48
<u>Cuadro 5: Análisis estadístico para temperatura (Método de Hanssen)</u>	55
<u>Cuadro 6: Análisis estadístico para pH (Método de Hanssen)</u>	56
<u>Cuadro 7: Análisis estadístico para humedad (Método de Hanssen)</u>	57
<u>Cuadro 8: Análisis estadístico para cadmio (Método de Hanssen)</u>	58
<u>Cuadro 9: Análisis estadístico para níquel (Método de Hanssen)</u>	59
<u>Cuadro 10: Análisis estadístico para plomo (Método de Hanssen)</u>	60
<u>Cuadro 11: Reducción de TPH en el proceso de biorremediación</u>	61

INDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1: Esquema de Fitoremediación</u>	3
<u>Figura 2: Esquema de Landfarming</u>	11
<u>Figura 3: Esquema del Butano e Isobutano</u>	26
<u>Figura 4: Representación Gráfica de los poros de una zeolita</u>	27
<u>Figura 5: Zeolita Granular</u>	29

INDICE DE FOTOGRAFÍAS

<u>Fotografía 1 Área de lavado de tubería</u>	92
<u>Fotografía 2 Área de almacenamiento de tubería de perforación</u>	93
<u>Fotografía 3 Planta de tratamiento químico de las aguas de Weatherford</u>	93
<u>Fotografía 4 Lecho de Tratamiento</u>	94
<u>Fotografía 5 Lodos tendidos sobre una geomembrana para ser estabilizados</u>	94
<u>Fotografía 6 Aspersor utilizado para mantener la cama húmeda</u>	95
<u>Fotografía 7 Materia orgánica en proceso de descomposición y distribuida en el lecho en pedazos pequeños</u>	96
<u>Fotografía 8 Disminución del material en el lecho</u>	96

INDICE DE GRÁFICOS

<u>Gráfico 1: Variación de temperatura durante el proceso</u>	49
<u>Gráfico 2: Variación de pH durante el proceso</u>	50
<u>Gráfico 3: Variación de humedad durante el proceso</u>	50
<u>Gráfico 4: Concentración de cadmio en suelos biorremediados</u>	51
<u>Gráfico 5: Concentración de níquel en suelos biorremediados</u>	51
<u>Gráfico 6: Concentración de plomo en suelos biorremediados</u>	52
<u>Gráfico 7: Concentración de hidrocarburos totales en suelos biorremediados</u>	52
<u>Gráfico 8: Concentración de cadmio en el lixiviado de suelos biorremediados</u>	53
<u>Gráfico 9: Concentración de cromo total en el lixiviado de suelos biorremediados</u>	53
<u>Gráfico 10: Concentración de vanadio en el lixiviado de suelos biorremediados</u>	54
<u>Gráfico 11: Concentración de bario en el lixiviado de suelos biorremediados</u>	54
<u>Gráfico 12: Concentración de TPH en lixiviado de suelos biorremediados</u>	55

<u>Gráfico 13: Ajuste lineal para temperatura</u>	56
<u>Gráfico 14: Ajuste lineal para pH</u>	57
<u>Gráfico 15: Ajuste lineal para humedad</u>	58
<u>Gráfico 16: Ajuste lineal para cadmio</u>	59
<u>Gráfico 17: Ajuste lineal para níquel</u>	60
<u>Gráfico 18: Ajuste lineal para plomo</u>	61
<u>Gráfico 19: Reducción de TPH</u>	62
<u>Gráfico 20: Reducción de TPH con extrapolación</u>	62

INDICE DE TABLAS

<u>Tabla 1: Clasificación de los Residuos Sólidos</u>	37
<u>Tabla 2: Concentraciones (ppm) de metales pesados presente en lodos</u>	40
<u>Tabla 3: Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios</u>	41
<u>Tabla 4: Límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y ripios de perforación en superficie</u>	42

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la actividad petrolera, el medio en el que ésta se ha desarrollado, se ha visto afectado por numerosas intervenciones que han dañado severamente el ambiente que le rodea. Las huellas más evidentes, se pueden encontrar en todos los lugares del planeta donde se ha explotado petróleo, frecuentemente han sido ocasionadas por accidentes en tanques de almacenamiento, en oleoductos o con los llamados súper petroleros. Sin embargo los accidentes, aún siendo los acontecimientos que suelen alcanzar mayor notoriedad ante la opinión pública, no son las únicas fuentes de contaminación o degradación del medio.

La Amazonía ecuatoriana es una región en donde se presentan formas de vida muy diversas y de gran complejidad, a pesar de este hecho la expansión petrolera se ha enfocado en estos ecosistemas y ha sido inevitable.

Todas las actividades que están envueltas en la exploración y explotación del petróleo provocan impactos potencialmente negativos sobre el medio ambiente y sobre las personas que lo usan o que están en contacto con él. Uno de los impactos ambientales significativos producidos por la industria hidrocarburífera es la contaminación del suelo, esto hace indiscutible la necesidad de contar con nuevas tecnologías de remediación que ayuden a mitigar los daños producidos.

Para este propósito hoy existen diferentes tecnologías de remediación, una de ellas es la remediación mediante procesos biológicos que es conocida como biorremediación. Esta tecnología se basa en la utilización de microorganismos autóctonos que ayudan a recuperar sitios contaminados mediante la degradación de compuestos orgánicos.

A petición de la compañía ecuatoriana Oil Energy se realizó la evaluación de la eficiencia de la biorremediación de lodos contaminados con hidrocarburos utilizando zeolitas y ácidos húmicos en lechos superficiales, proceso que esta compañía realiza en la planta de “Weatherford” en el Coca.

Weatherford es una compañía multinacional que brinda servicios petroleros, realiza el mantenimiento de tuberías y herramientas de perforación.

Como resultado de estos procesos se genera y acumula una serie de contaminantes que complican la situación ambiental del medio donde se encuentra la planta de Weatherford. Dentro de los principales contaminantes tenemos: aceites de corte (taladrinas), aceites lubricantes, óxidos, limallas, pinturas, diluyentes, grasas, lodos aceitosos, crudo, desengrasantes, anticorrosivos, lodos residuales de tratamiento de aguas.

Los contaminantes que han sido detallados anteriormente son la principal causa de: contaminación del suelo, contaminación de aguas superficiales y subterráneas, polución del aire, riesgo para la salud ocupacional, desequilibrio del ecosistema y consecuente pérdida de biodiversidad, deterioro de la calidad de vida de la población y daño de las instalaciones debido a la acumulación de residuos en la planta (Gualoto, 2004).

Es por esta razón que Weatherford ha tomado la decisión de emprender un proceso de biorremediación de estos residuos utilizando zeolitas y ácidos húmicos en lechos superficiales lo que es también conocido como landfarming, los lechos han sido construidos en la base de Weatherford de la ciudad del Coca.

El objetivo general del presente trabajo es analizar el proceso de biorremediación de lodos contaminados con residuos hidrocarbúricos caso “Weatherford ”

Para esto se determinó el tiempo estimado de tratamiento que se necesita para cumplir con los límites permisibles de metales y TPH's, mediante el análisis periódico del proceso de landfarming que se realiza.

La decisión de realizar el trabajo se basa en la importancia del tratamiento, ya que así se ayuda a la mitigación de los daños ambientales que los contaminantes pueden producir. Weatherford Ecuador es la pionera a nivel regional en dar un tratamiento a los residuos de sus actividades, por esta razón solicitó la evaluación de la eficiencia en la biorremediación de estos contaminantes y así impulsar la práctica del procedimiento a escala regional.

CAPITULO II

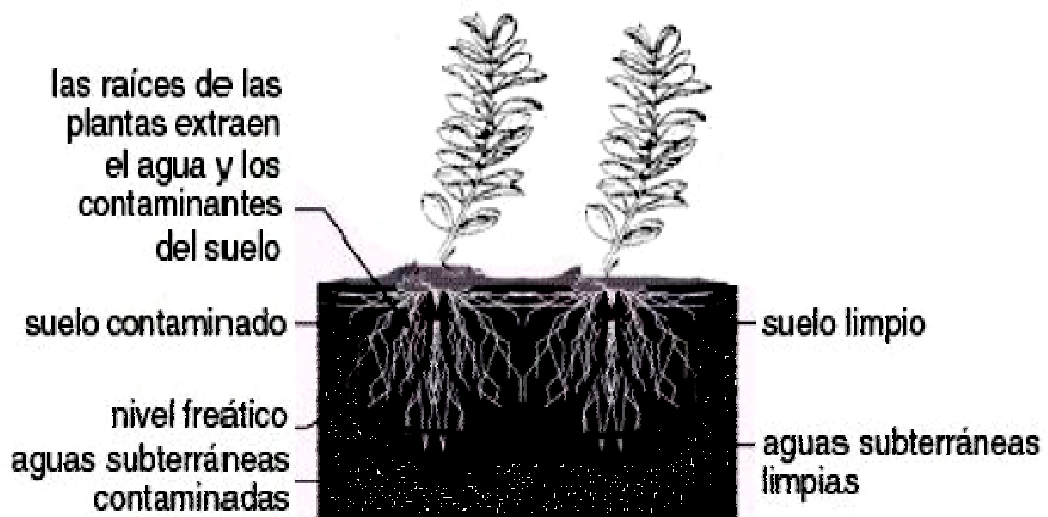
MARCO TEORICO

2.1 Biorremediación

La biorremediación utiliza la habilidad de los microorganismos para degradar compuestos orgánicos. Esta tecnología esta basada en el uso de organismos naturales o mejorados genéticamente para recuperar sitios contaminados y proteger el ambiente (Miller y Poindexter, 1994). Según Marivela *et al.*, (2002) señalan que el proceso de biorremediación puede clasificarse de acuerdo al organismo que efectúe la degradación, en los siguientes tipos:

- Fitoremediación (figura 1) consiste en el uso de plantas verdes para contener, remover o neutralizar compuestos orgánicos, metales pesados o radionucleidos. Un ejemplo de la fitoremediación la constituye el uso de la especie *Thlaspi caurulencens* en suelos contaminados con zinc y cadmio (Torres, 2003)

Figura 1: Esquema de Fitoremediación



Fuente: Nancy Torres. Tesis profesional. BIORREMEDIACIÓN EN SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO. Universidad Nacional de Salta

Ventajas

Bajo costo

Beneficio estético

Minimiza el lixiviado de contaminantes

Estabilización del suelo

Limitaciones

La contaminación presente por debajo de las raíces no puede ser extraída

Las plantas o árboles no pueden crecer en suelos de todos los sitios contaminados porque pueden serles tóxicos

El proceso puede llevar años en arribar a concentraciones conformes con los niveles regulatorios.

- Biorremediación animal: Existen animales que actúan como agentes descontaminantes, ya que pueden desarrollarse en medios con fuerte toxicidad y poseen en su interior microorganismos capaces de retener los metales pesados (Atlas, 1991)
- Biorremediación microbiana: Existe la posibilidad del uso de bacterias con la propiedad de acumular o metabolizar metales pesados. La utilización de microorganismos que transforman diferentes compuestos nocivos en otros de menor impacto ambiental ha experimentado un gran desarrollo reciente. Aunque las bacterias son las más empleadas en el proceso de biorremediación, también se han empleado otros microorganismos como hongos, algas, cianobacterias y actinomicetes para la degradación de compuestos tóxicos en el suelo (Torres, 2003)

El fundamento bioquímico de la biorremediación se basa en que en la cadena respiratoria, o transportadora de electrones de las células, va a producir una serie de reacciones de óxido-reducción cuyo fin es la obtención de energía. La cadena la inicia un sustrato orgánico (compuestos hidrocarburos) que es externo a la célula y que actúa como dador de electrones, de modo que la actividad metabólica de la célula acaba degradando y consumiendo dicha sustancia (Maroto, *et al* 2002)

Los aceptores más comúnmente utilizados por los microorganismos son el oxígeno, los nitratos, el hierro (III), los sulfatos y el dióxido de carbono. Cuando el oxígeno es utilizado como aceptor de electrones la respiración microbiana se produce en condiciones aerobias, y los procesos de biodegradación serán de tipo aerobio; sin embargo, si utiliza los sulfatos o el dióxido de carbono se produce en condiciones reductoras o anaerobias, y los procesos de biodegradación serán de tipo anaerobio (Maroto, *et al* 2002)

2.2 Antecedentes de la Biorremediación

El empleo de la biorrecuperación en el tratamiento de residuos peligrosos es un concepto relativamente nuevo, aunque se ha convertido en una tendencia de rápido crecimiento dentro de la gestión medio ambiental. Un factor significativo en el desarrollo de la biorrecuperación ha sido la promulgación de legislaciones y regulaciones relativas al medioambiente que fomentan el tratamiento de residuos antes que el vertido de los mismos. Desde 1970, en la mayoría de los países industrializados, el tratamiento de sitios contaminados ha venido cobrando cada vez más importancia (Caplan, 1993)

El manejo inadecuado de los materiales y residuos peligrosos ha generado a nivel mundial la contaminación de los suelos y cuerpos de agua. Entre las más severas contaminaciones destacan las que se produjeron y todavía se producen a causa de la extracción y el manejo del petróleo en todos los países productores de hidrocarburos en América Latina; principalmente en Venezuela, Brasil, México, Argentina, y Ecuador (Schmidt, 2000)

Hasta hace pocos años, prácticamente no existía una conciencia del grado de dificultad y del enorme costo que la remediación de los suelos y cuerpos de agua contaminados representan para la sociedad, haciéndose presente que resulta más caro remediar que prevenir (Schmidt, 2000)

Una de las prácticas más comunes que se ha realizado en el pasado, consiste en la utilización de encapsuladores para estabilizar presas de crudo, estos productos absorben el hidrocarburo y lo retienen en su estructura interna. Pero, la mayoría de los encapsuladores no contienen algún componente que lleve a cabo la biodegradación con el fin de descomponer el petróleo encapsulado. Además, ciertos contaminantes como algunos

compuestos orgánicos no polares (aceites y grasas, hidrocarburos aromáticos, halogenados), así como algunos compuestos orgánicos polares (alcoholes, ácidos orgánicos) pueden retardar o inhibir la hidratación adecuada de los encapsuladores evitando su correcta cementación o endurecimiento (La Grega *et al* 2001). Por lo cual los sitios quedarían vulnerables a la contaminación del agua freática, en caso de que se rompiera la estructura de retención. Otro inconveniente importante de esta técnica, es el aumento considerable del volumen del material tratado (Schmidt, 2000)

En otros casos, se han aplicado productos a base de detergentes, con el objeto de hacer un lavado del suelo y así separar la matriz (suelo, sedimento o agua) del hidrocarburo a un costo considerable. Los surfactantes sintéticos frecuentemente aplicados en el lavado de suelos, debido a su alta solubilidad, movilizan contaminantes orgánicos adsorbidos o absorbidos al suelo. No obstante, estos tienden a inhibir la actividad microbiológica sobre las moléculas del contaminante (Sandoval, *et al* 2000)

Con esta técnica, más de 100 sitios han sido remediados en el Oriente Ecuatoriano con buenos resultados, pero sin tomar en cuenta los inmensos costos subsiguientes relacionados con el tratamiento, limpieza y utilización final del crudo bombeado desde estas presas para su reincorporación en el ciclo productivo (Schmidt, 2000)

En México se usó esta tecnología para la limpieza de 45.000 toneladas de sedimentos contaminados por hidrocarburos en cooperación entre PEMEX y una empresa alemana especializada en estos servicios. El proyecto se ejecutó con mucho éxito debido a las características favorables del sedimento contaminado, siendo ciertas propiedades del sedimento como la textura (alto contenido de arcillas) y el contenido de materia orgánica un limitante para esta tecnología (Schmidt, 2000)

Mientras tanto, el ecosistema natural puede enmendar incluso los peores daños ambientales ocasionados por hidrocarburos del petróleo empleando para ello su capacidad de autoregeneración, claro que para lograr este propósito se necesita tiempo. Sin la ayuda del hombre en los procesos de degradación, se tardaría decenas de años para que esto pudiera ocurrir (Schmidt, 2000)

2.3 Biorremediación en la actualidad

Los conceptos de biorrecuperación se han desarrollado a partir de la gestión y el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y de residuos sólidos. La eliminación de aguas residuales mediante su vertido en suelos agrícolas (del inglés sewage farms), actividad que se inició a finales del siglo XIX suponía el empleo de las bacterias del terreno en procesos de descontaminación. A mediados del siglo XX, se desarrollaron métodos para el tratamiento de contaminantes más sofisticados, tales como los lechos bacterianos, los fangos activos o la fermentación anaerobia. Desde 1960, se han seguido incluyendo nuevos métodos de aplicación al terreno y procesos para la biodegradación de determinados tipos de compuestos. Los avances alcanzados en el tratamiento de aguas residuales y residuos sólidos han sido aplicados al tratamiento de terrenos y acuíferos contaminados, a esto se lo conoce como biorrecuperación. Durante los últimos años, la mayor parte de los estudios publicados sobre biorrecuperación han hecho referencia al tratamiento de aquellos terrenos contaminados con compuestos derivados del petróleo. Esto se debe a que la mayoría de los hidrocarburos derivados del petróleo son relativamente fáciles de degradar, y como tales son susceptibles de ser tratados mediante biorrecuperación, es por esta razón que en los últimos 30 años, se ha utilizado con éxito la biorrecuperación en el tratamiento de terrenos contaminados con petróleo (Ryan *et al*, 1991)

Últimamente, la biorrecuperación se ha hecho cada vez más importante en el campo de la gestión de los residuos peligrosos. Se ha demostrado que algunos de los compuestos químicos, incluidas las familias de los compuestos clorados tales como el tricloroetileno y determinados bifenilos policlorados (PCB), los cuales en algún momento se pensó eran resistentes a la degradación, son biodegradables, al menos en condiciones de laboratorio (Skaladany, 1992)

Entre los contaminantes que más frecuentemente se encuentran en terrenos y aguas subterráneas están los hidrocarburos aromáticos tales como BTEX, como resultados de vertidos o fugas, y los compuestos alifáticos clorados tales como el tetracloroetileno o perclororoetileno (PCE), el tricloroeteno (TCE) y el 1,1,1-tricloroetano, utilizados en la industria como desengrasantes (McCarty, 1991)

2.4 Técnicas de Biorrecuperación

La biorremediación de terrenos puede ser in situ, o bien se puede excavar el terreno y tratarlo a pie de excavación o en instalaciones de tratamiento aparte. Los métodos de tratamiento in situ comprenden la aireación del terreno, en aquellos casos en los que la mayoría son contaminantes volátiles, y la bioventilación cuando la situación abarca a contaminantes semivolátil y no volátil. Los procesos ex situ incluyen el tratamiento en lechos, landfarming compostaje, pilas estáticas y biorreactores. Ambos tratamientos, in situ y ex situ, suelen consistir en una combinación de procesos y actividades biológicas y no biológicas (Eweis, *et al* 1999)

2.4.1 Técnicas “In Situ”

La biorrecuperación del terreno in situ requiere distribuir oxígeno y posiblemente nutrientes, a través del volumen contaminado. En algunos casos, la población microbiana autóctona no es la adecuada, en términos de especies existentes, y es necesario añadir, además, un cultivo microbiano enriquecido. Incluso terrenos muy porosos presentan limitaciones relativamente grandes en relación con el transporte de líquidos y partículas. Por este motivo, La adición de nutrientes y microorganismos entraña dificultad (Eweis, *et al* 1999)

2.4.1.1 Bioventilación

Es una forma de tratamiento in situ aplicable a contaminantes menos volátiles del terreno. Se introduce aire u oxígeno en la zona contaminada y los nutrientes se añaden bien por infiltración o por inyección. Si se cumple el objetivo, la bioventilación constituye una alternativa rentable a la excavación y el tratamiento en la superficie (Eweis, *et al* 1999)

2.4.1.2 Tratamiento en Lechos

Según King, et al (1992) El uso del tratamiento en lechos en la gestión de los residuos peligrosos se remonta a comienzos de siglo XIX en plena revolución industrial, cuando se uso más como una técnica de vertido que como un proceso de recuperación. En esa época fue frecuente por parte de las refinerías de petróleo verter el fango generado en sus procesos en las tierras próximas. A veces esa tierra era una ribera de un río o arroyo que se empleaba como fuente de agua para la refinería. El volumen de fango aplicado decrecería con el tiempo principalmente debido a la volatilización de los compuestos ligeros y a la lixiviación y escorrentía de los más pesados. La adsorción, fotodescomposición y biodegradación también contribuyen a la eliminación de fango, aunque en menor medida. Con el mayor entendimiento de las razones por las que se producía la reducción del volumen surge la necesidad de optimizar el proceso para que la reducción pudiera conseguirse más rápida y efectivamente. Con el tiempo, el laboreo del suelo, la adición de fertilizantes, y el control del pH y de la humedad permitieron aumentar la eliminación biológica de la basura.

Alrededor del año 1950, el tratamiento en lechos se convirtió en un método popular para el tratamiento de residuos peligrosos e industriales aplicados en forma líquida, sólida o de fango. En los años setenta, no obstante, con la introducción de regulaciones ambientales más exigentes, hubo que reconsiderar el comportamiento y transporte de los contaminantes en las explotaciones del tratamiento en lechos. Ya no se permitió más la antigua práctica del tratamiento en lechos que fomentaba la volatilización y el lixiviado como medio de eliminar contaminantes del suelo. En lugar de ello, el uso habitual actual es eliminar los lixiviados, minimizar la volatilización, y ante todo fomentar la eliminación biológica de los compuestos orgánicos (Eweis, *et al* 1999)

El tratamiento en lechos comprende la aireación y la mezcla del terreno contaminado mediante el acondicionamiento del terreno, la adición de nutrientes (y en algunos casos de microorganismos), y el control de la humedad a través de la adición periódica de agua. En la mayoría de los casos se excavan en los terrenos contaminados y se tratan en un emplazamiento en el que se pueda controlar la infiltración mediante la construcción de barreras de drenaje (arcilla compactada o pantallas de impermeabilización plásticas). En algunos casos el terreno contaminado está lo suficientemente cerca de la superficie como para evitar la fase de excavación y el tratamiento es, en efecto, *in situ*. Los procesos de degradación en un tratamiento en lechos son esencialmente biológicos. La oxidación

fotoquímica puede llegar a ser importante en determinados casos. La emisión de contaminantes hacia la atmósfera a través de la volatilización suele constituir una restricción a la aplicación del tratamiento en lechos (Eweis, *et al*, 1999)

2.4.2 Técnicas “Ex Situ”

Las técnicas ex situ se utilizan para tratar contaminaciones que no se pueden eliminar eficientemente in situ, ya sea porque la sustancia no se puede degradar o por las características del suelo contaminado, o porque el tratamiento se deba terminar en un lapso relativamente corto (www.ingenieroambiental.com)

2.4.2.1 Landfarming

El landfarming (Figura 2) es considerada una técnica ex situ, común, eficiente y segura desde el punto de vista ecológico. El landfarming es un método de remediación de hidrocarburos de petróleo a través de la biodegradación. El proceso consiste en la reducción de las sustancias orgánicas por degradación biológica mediante el laboreo agrícola del terreno y riego superficial, con o sin agregado de fertilizantes y/o de microorganismos. (Ercoli, *et al* 2000)

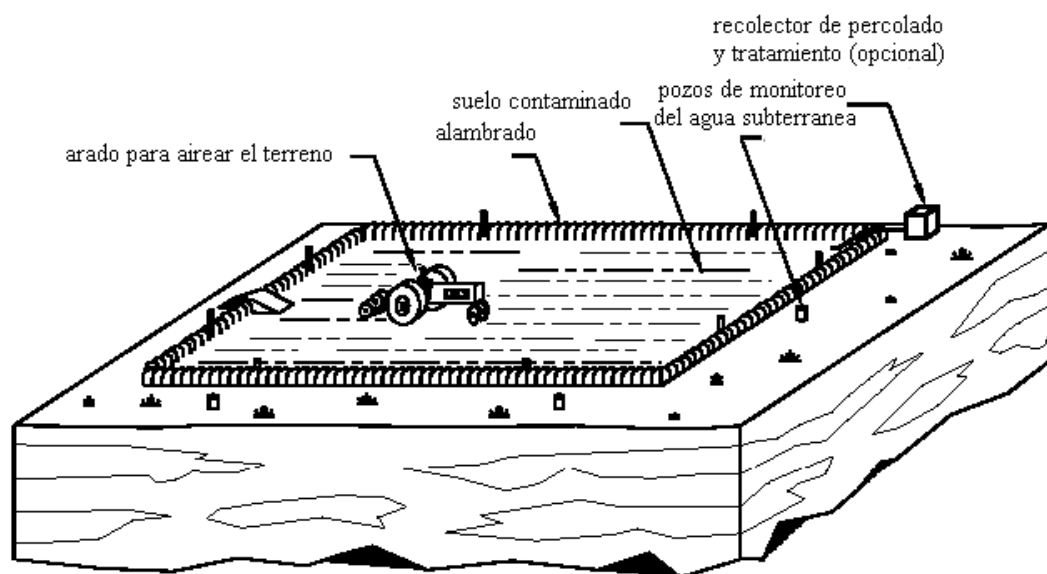
Generalmente se aplica a un vertido controlado del contaminante que se quiere degradar sobre una superficie de terreno. El terreno tiene que tener ciertas características: ausencia de piedras, fácilmente removible, pH cercano a la neutralidad, con cierta aireación y poseer un contenido adecuado de nitrógeno, fósforo y potasio. Es necesario tomar precauciones con respecto a la posibilidad de migración de los contaminantes hacia capas de aguas subterráneas, cursos de agua superficial o zonas agrícolas o forestales (Plaza, 2001)

La concentración de hidrocarburos en los suelos contaminados recomendados para realizar el landfarming es no mayor del 10% según Ercoli *et al*. (1999). Mediante esta tecnología se degrada el contaminante a distintas velocidades que depende de las condiciones ambientales y características del contaminante principalmente. Algunos autores mencionan

que es posible la degradación de hidrocarburo pudiendo llegar al 1% en dos meses en condiciones controladas de laboratorio (Plaza, 2001) (Torres, 2003)

La determinación del contenido de macronutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio se realiza para evaluar si se encuentra en los valores óptimos, considerando que los mismos son necesarios para la actividad metabólica y el desarrollo de los organismos, si exceden los límites recomendados pueden llegar a ser tóxicos sobre los microorganismos. Las relaciones 100:20:1:1 y 100:10:1:1 (C:N:P:K) (Ercoli *et al*,1999) (Pozzo, 2000) (Plaza *et al*, 2001) son las aconsejadas, aunque la activación de la microflora natural está ligada a la disponibilidad de los mismos.

Figura 2: Esquema de landfarming



Fuente: Ercoli, *et al*. ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS CRÍTICOS EN BIODEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS EN SUELO

2.4.2.2 Compostaje

Históricamente el compostaje fue una primitiva forma de biorremediación en donde los residuos, por ejemplo, derivados de la recolección domiciliaria (restos orgánicos, inorgánicos, residuos industriales, etc.) son incluidos en contenedores permitiendo que puedan ser biodegradados por microorganismos (Senior y Balba, 1990)

En el compostaje, se mezcla el material contaminado con agentes esponjantes orgánicos tales como estiércol, y se dispone en pilas o hileras. Los agentes esponjantes ayudan a incrementar la porosidad para facilitar el flujo de aire; mientras, la energía desprendida durante la degradación orgánica se traduce en una elevación de la temperatura de la pila. Se incorpora agua periódicamente y las pilas o hileras se voltean por medios mecánicos a intervalos regulares de tiempo (habitualmente una vez por semana) (Eweis, *et al* 1999)

2.4.2.3 Pilas Estáticas

Suponen una forma de compostaje en la que se incorporan los agentes esponjantes, los nutrientes y el agua. Sin embargo, las pilas estáticas no se voltean y las temperaturas están normalmente próximas a los valores ambientales. La aireación puede ser pasiva (como resultado de gradiente de convección térmica existente entre el aire ambiente y el de los poros) o forzada debido a la aplicación de vacío y succión de aire a través de la pila. Los agentes esponjantes normalmente están compuestos por estiércol, que sirve de sostén a una población microbiana superior a la que habita en el terreno y aporta nutrientes inorgánicos, y materiales relativamente inertes como aserrín, virutas de madera o compost. El agua se añade periódicamente dependiendo de la cantidad necesaria para el mantenimiento de la población microbiana (Eweis, *et al* 1999)

2.4.2.4 Biorreactores

Los biorreactores constituyen sistemas en suspensión, en los que el terreno contaminado se introduce en un recipiente de contención con suficiente agua para permitir una mezcla ininterrumpida. Se puede añadir oxígeno dependiendo de las necesidades y con frecuencia

se realizan controles de los gases extraídos. Para evitar pérdidas de compuestos orgánicos volátiles por arrastre. Los controles de gases extraídos comprenden la recirculación de los mismos, su aprovechamiento en procesos de combustión y, con probabilidad, la depuración biológica de los mismos (biofiltración) (Eweis, *et al* 1999)

2.5 Factores a controlar en la Biorremediación

Los factores se pueden clasificar en: ambientales, físicos y químicos. Para diseñar y poner en práctica un sistema de tratamiento de biorremediación se debe tener en cuenta estos 3 factores. Cabe señalar que el mayor gasto se produce en el control de los parámetros del sistema operativo.

2.5.1 Factores Ambientales

Los factores ambientales son aquellos necesarios a la hora de proporcionar las condiciones óptimas para el crecimiento de microorganismos que llevan a cabo la biorremediación. Los microorganismos son muy sensibles a los cambios de temperatura, pH, disponibilidad de nutrientes, oxígeno y humedad.

2.5.1.1 Temperatura

La temperatura influye en la velocidad de degradación marcadamente, dependiendo del tipo de microorganismos disponibles. Normalmente las temperaturas más adecuadas se encuentran entre 20 ° C y 40 ° C, (los microorganismos que trabajan a estas temperaturas se denominan mesófilos). La velocidad de degradación aumenta con la temperatura, por lo que un incremento de la misma es útil. Cuando supera los 40 ° C se produce una disminución de la actividad microbiana, o bien se produce una rotación poblacional hacia especies más resistentes a las altas temperaturas, como ocurre en los procesos de compostaje en donde se alcanzan temperaturas de 65 ° C. Durante el cambio de poblaciones se produce una disminución de la actividad microbiana. Se han registrado procesos de campo en donde la temperatura del suelo empetrolado alcanzó 70 ° C, y se mantuvo la actividad degradadora (Ercoli, *et al* 1999). En el caso de bajas temperaturas del

suelo (por debajo de 15 °C) se ha registrado actividad biológica (estos microorganismos se llaman criófilos). Las velocidades de degradación disminuyen pero no se detienen. En los procesos de acumulación aireada la actividad microbiana produce un aumento de la temperatura del suelo llevándolo a rangos entre 20 ° C y 45 ° C cuando la temperatura ambiente oscila entre 1° C y 15 ° C con muy buenos resultados degradativos (Ercoli, *et al* 2001)

2.5.1.2 pH

El pH del suelo es importante para el desarrollo de los microorganismos degradadores, siendo los más adecuados los comprendidos entre 6 y 8. Cuando el pH excede 8 se debe disminuir el mismo mediante adición de azufre al suelo. Si es menor de 6 se puede incrementar mediante la incorporación de carbonato de calcio o hidróxido de calcio al suelo. En todos los casos de modificación del pH del suelo se deben realizar ensayos previos para definir la masa a incorporar de azufre o carbonato según el caso. Cuando se encuentran metales pesados en el terreno a muy altas concentraciones se debe trabajar a un pH que mantenga el metal inmovilizado o en forma no soluble (pH alto), para disminuir la toxicidad de los microorganismos, aunque se han registrado procesos de biodegradación de hidrocarburos a pH superior a 8. (Ercoli, *et al* 2001)

2.5.1.3 Nutrientes

Son aquellos compuestos químicos necesarios para el crecimiento que proporcionan energía o carbono a los organismos. El metabolismo microbiano está orientado a la reproducción de los organismos y éstos requieren que los constituyentes químicos se encuentren disponibles para su asimilación y sintetización. Los nutrientes requeridos son el fósforo y el nitrógeno. Por lo general suele haber en el suelo una concentración de nutrientes suficiente, sin embargo, si estos no se encontrasen en el rango normal se puede adicionar mayor cantidad al medio. El rango normal de C:N:P depende del sistema de tratamiento a emplear, siendo de modo habitual 100:10:1, (Eweis, *et al* 1999)

2.5.2 Factores Físicos

Los factores físicos de mayor importancia son la disponibilidad del contaminante para los microorganismos, la presencia de agua y la previsión de un aceptor de electrones adecuado, como por ejemplo, el oxígeno.

2.5.2.1 Disponibilidad de contaminantes

Constituye un concepto complejo, relacionado con la afinidad de los contaminantes por las fases sólida y gaseosa, la estructura intersticial de las fases sólidas y la presencia de las comunidades microbianas adecuadas. Todos los contaminantes tienen cierta afinidad hacia la fase sólida y gaseosa. Muchos de los contaminantes más habituales poseen una baja solubilidad en agua y son absorbidos con gran intensidad por partículas sólidas. Por ejemplo, los hidrocarburos derivados del petróleo son, en general, apolares y, de entre todas las fases, tienden a distribuirse en la fase sólida principalmente, lo que resulta en unas concentraciones de contaminantes en fase líquida muy baja. Los contaminantes pueden acumularse en intersticios microscópicos (normalmente, menores de 1 μm) demasiados pequeños para que las bacterias los colonicen. Debido a que los microorganismos toman los nutrientes de la fase líquida la tasa de biorrecuperación puede verse limitada por la velocidad con que se produce la desorción. Asimismo, los hidrocarburos ligeros tienden a distribuirse principalmente en la fase gaseosa y la transferencia gas – líquido puede llegar a convertirse en el proceso limitante de la ya mencionada tasa. En general, los procesos del tipo *in situ* no incrementan la disponibilidad, debido a que los contaminantes pueden quedar retenidos en el interior de los intersticios. Los procesos *ex situ* permiten un mayor control, mediante la excavación y la mezcla que comprenden procesos tales como tratamiento en lechos o sólidos en suspensión, se desmenuzan los agregados y los microorganismos tienen, una probabilidad mayor de entrar en contacto con los contaminantes. La mezcla en tratamiento de sólidos en suspensión se traduce en una agitación y en un lavado superficial, los cuales pueden dar lugar a la emisión de algunos de los contaminantes adsorbidos (Aronstein *et al.*, 1991)

2.5.2.2 Agua

La presencia de agua es necesaria ya que, los microorganismos toman el carbono orgánico, los nutrientes inorgánicos y los aceptores de electrones, necesarios para el crecimiento microbiano, de la fase líquida. Por lo tanto, el agua debe estar en contacto con los contaminantes y estar presente en cantidades que permitan el desarrollo de las comunidades microbianas. Sin embargo, el agua puede llegar a inhibir el flujo de aire y a reducir el suministro de oxígeno necesario para la respiración microbiana. Existen valores de humedad óptima para la biorrecuperación de terrenos no saturados, que habitualmente están entre 150 y 250 gramos de agua por cada kilogramo de terreno seco. (Eweis, *et al* 1999)

2.5.2.3 Aceptor de electrones

El oxígeno es el aceptor de electrones más empleado en la respiración microbiana. Para terrenos no saturados, el suministro de oxígeno no constituye problema alguno. Sin embargo, la baja solubilidad de oxígeno en agua y la heterogeneidad de los acuíferos hacen que el transporte del oxígeno a través de las zonas contaminadas o hasta determinadas ubicaciones sea sumamente difícil (Eweis, *et al* 1999)

2.5.3 Factores Químicos

El factor químico más importante en la biorrecuperación es la estructura molecular del contaminante, cómo ésta afecta a sus propiedades químicas y físicas y su capacidad para ser biodegradado.

2.5.3.1 Estructura Molecular

La capacidad para ser biodegradado está relacionada con factores como la solubilidad, el grado de ramificación, el grado de saturación y la naturaleza y el efecto de los sustituyentes. La solubilidad constituye una propiedad fundamental, ya que los

microorganismos toman nutrientes de una solución acuosa. Una elevada solubilidad se traduce en una gran disponibilidad, de un determinado compuesto. Aunque la rotura de los enlaces carbono – carbono saturados no conlleva dificultad, el grado de saturación está relacionado con la volatilidad y la solubilidad. Los microorganismos degradan con dificultad anillos saturados, o los alcanos muy ramificados (Evans y Fuchs 1988). Se puede comprobar la consecuencia de la ramificación en la capacidad relativa para ser degradados de los isómeros (Gibson, 1988)

2.6 Biorremediación de Compuestos Concretos

A continuación se presentan las alternativas a la biodegradación de algunos compuestos orgánicos por ser representativos en la biorremediación. Estos compuestos incluyen hidrocarburos del petróleo, disolventes (metiletilcetona, acetona, alcoholes, cloruro de metileno), aromáticos (benceno, tolueno, xileno, policíclicos, HPA, clorobenceno) nitro y clorofenoles, éster ftalatos, pesticidas y productos oxidados, alifáticos clorados (Skladany, 1992). Estos compuestos pueden ser agrupados como hidrocarburos del petróleo y sus productos de la oxidación, compuestos alifáticos halogenados y compuestos aromáticos halogenados. (Alexander, 1981)

2.6.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos del crudo están clasificados como los alcanos (normal e iso), cicloalcanos, aromáticos, policíclicos aromáticos, asfaltinas y resinas. Los alquenos generalmente no se encuentran en el crudo pero pueden estar presentes en pequeñas cantidades en productos de refinado del petróleo debido a los procesos de craqueo. Las variaciones en la longitud de la cadena, en las ramificaciones de la cadena, en condensaciones del anillo, en combinación entre moléculas y la presencia de oxígeno, nitrógeno y azufre contenido en los compuestos contabilizan una amplia variedad de hidrocarburos del petróleo. La biodegradabilidad de estos compuestos se ve afectada por su estado físico y toxicidad. Esto se produce porque, el petróleo es una mezcla compleja, su degradación se favorece por una población variada de microorganismos con amplia capacidad enzimática. Además la degradación inicial de hidrocarburos del petróleo

frecuentemente requiere la acción de enzimas oxigenasas y esto depende de la presencia de oxígeno molecular (Atlas, 1991). Por consiguiente, las condiciones aerobias son necesarias para romper inicialmente los hidrocarburos. En subsecuentes etapas, los nitratos y sulfuros pueden servir como aceptores terminales de electrones (Bartha, 1999) pero el oxígeno es el que se utiliza más comúnmente (Eweis, *et al* 1999)

2.6.2 Alcanos

Los alcanos lineales son los hidrocarburos del petróleo más biodegradables. Sin embargo, los alcanos con número de carbono entre C5 y C10 a altas concentraciones inhiben la degradación de muchos hidrocarburos porque como solventes rompen la membrana lipídica. Los alcanos con número de carbono de C20 a C40 (como las ceras) son sólidos hidrófobos; su baja solubilidad interfiere con su biodegradación. En la degradación de alcanos, la enzima monooxigenasa ataca al grupo terminal metílico para formar un alcohol (Pitter y Chudoba, 1990). El alcohol es fuertemente oxidado hasta un aldehído y a su ácido graso (Eweis, *et al* 1999). El ácido graso es posteriormente degradado por oxidación de la cadena alifática. Muchas ramificaciones de grupos metilos interfieren con el proceso de oxidación (Bartha, 1999)

En general la degradación de alcanos produce productos oxidados los cuales son menos volátiles que los compuestos de donde proceden. Sin embargo, estos alcanos iniciales son altamente volátiles y pueden ser removidos primeramente del suelo a través de arrastre por aire bajo condiciones aerobias (Eweis, *et al* 1999)

2.6.3 Alquenos

Es menos conocida que la biodegradación de alcanos. La presencia de enlaces insaturados es una de las causas. Por ejemplo, los 1-alquenos, donde el doble enlace insaturado están en el primer carbono, son más degradables que los alquenos con un enlace doble interno. Se han observado dos rutas generales para el metabolismo de los 1-alquenos (Pitter y Chudoba, 1990)

2.6.4 Cicloalcanos

Los cicloalcanos que son hidrocarburos cíclicos son menos degradables que sus isómeros de cadena lineal pero más degradables que los aromáticos policíclicos (HPA) (Trudgill, 1984; Pitter y Chudoba, 1990). La biodegradabilidad de los cicloalcanos tiende a decrecer con el incremento del número de anillos en su estructura, como es el caso de la HPA. Los cicloalcanos con un grupo alquil son mas fácilmente degradados que los no sustituidos y los cicloalcanos con cadenas largas son más fácilmente degradados que estos con grupos metilo o etilo (Eweis, *et al* 1999)

Los cicloalcanos son generalmente degradados por ataque de oxidasas dando como resultado un alcohol cíclico el cual es deshidrogenado a una cetona (Bartha, 1999). El cicloalcano sufre un ataque inicial en el grupo alquilo, dando como resultado un ácido graso (Pitter y Chudoba, 1990)

2.6.5 Aromáticos

La biodegradación de una molécula aromática involucra dos etapas: activación del anillo y rotura del anillo. La activación involucra la incorporación de oxígeno molecular dentro del anillo, esto significa la deshidroxilación del núcleo aromático. Esta etapa es llevada a cabo por enzimas conocidas como oxigenasas. Las monooxigenasas, son características de los hongos y otros eucariotas, catalizan la incorporación de un solo átomo de oxígeno para formar un grupo epóxido el cual después sufre una hidratación para producir el transdihidrodiol (Cerniglia, 1984; Rochkind et, al 1986). Las dioxigenasas características de las bacterias, catalizan la incorporación de dos átomos de oxígeno molecular a un mismo tiempo para formar un dihidrodiol (Gibson. 1988)

Los dihidrodioles son posteriormente oxidados a derivados dihidroxilados tales como catecol, los cuales son precursores para romper el anillo. El catecol puede ser oxidado por la vía orto, la cual involucra rotura de los enlaces entre átomos de carbono entre los dos grupos hidroxilos dando como producto ácido mucónico o vía meta la cual involucra la rotura del enlace entre átomos de carbono con un grupo hidroxilo y el átomo de carbono vecino para producir ácido 6-formil~2-hidroxi-2,4-hexadienoico (2-hidroximucónico

semialdehído) (Cerniglia, 1984). Estos compuestos se degradan para formar ácidos los cuales son rápidamente utilizados por microorganismos para síntesis celular y energía.

2.6.6 Hidrocarburos policíclicos Aromáticos (HPA)

Se refiere a hidrocarburos aromáticos polinucleares (HPA o PNA). Estos son producidos en diversas operaciones industriales a altas temperaturas tales como refinamiento del petróleo, producción de coke y conservación de maderas (Park *et al.*, 1990). Este grupo de compuestos, consiste en dos o más anillos de benceno (McEldowney, *et al* 1993; Dzombak y Luthy, 1991). La biodegradación de HPA tiende a disminuir con el incremento del número de anillos y con el incremento del número de sustituyentes alquiles. Las enzimas requeridas para degradación procariota de HPA pueden ser inducidas por la presencia de compuestos aromáticos de bajo peso molecular tales como el naftaleno (Atlas, 1991)

Así, de esta forma, los HPA de amplio peso molecular resisten la degradación microbiana mientras que los HPA de bajo peso molecular no estén presentes, la degradación de HPA por hongos es ambientalmente importante debido a que algunos de los productos están involucrados como formadores de toxinas en organismos superiores (Cerniglia, 1984)

2.6.7 Asfaltos y resinas

Los asfaltos y resinas son compuestos de alto peso molecular que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno. Los asfaltos y muchas resinas tienen una estructura compleja compuesta de cadenas de hidrocarburos, nitrógeno, azufre, y átomos de oxígeno ligados a ramificaciones de policíclicos aromáticos los cuales incluyen níquel y vanadio. Los compuestos de estos dos grupos son recalcitrantes debido a su insolubilidad y la presencia de grupos funcionales que los protegen de ataques microbianos por las extensivas estructuras de anillos aromáticos (Atlas, 1991). Cantidades relativas y a veces absolutas de asfaltos tienden a incrementarse durante la biodegradación de hidrocarburo del petróleo debido a su resistencia a la degradación y su creación por reacciones de condensación.

Algunos estudios han publicado la eliminación de asfaltos por cometabolismo en presencia de compuestos n-alcanos de C12 a C18 (Leahy y Colwell. 1990)

2.6.8 Compuestos Halogenados Alifáticos

Los compuestos alifáticos halogenados son contaminantes comunes de aguas subterráneas y sitios de almacenamiento de residuos peligrosos. Dentro de los alifáticos halogenados industriales más importantes se incluyen los alcanos, alquenos clorados y bromados con uno o tres átomos de carbono. Los alcanos y alquenos clorados son usados como disolventes de limpieza, operaciones de lavado en seco y manufactura de semiconductores. Los compuestos bromados son usados como plaguicidas, mientras que los compuestos halogenados son generalmente más resistentes al ataque microbiano y tienden a permanecer en el ambiente. Los átomos halogenados de la molécula- incrementan los estados de oxidación del átomo de carbono y los procesos aerobios son energéticamente menos favorables para compuestos altamente halogenados. Por lo tanto, la degradación anaerobia es entonces más favorable. Los procesos físico-químicos tales como el arrastre con aire y la adsorción son generalmente más efectivos y rentables que la biorrecuperación para compuestos halogenados debido a sus bajas tasas de degradación (Vogel *et al.*, 1987)

2.6.9 Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) constituyen un grupo de contaminantes considerado de estudio prioritario debido a sus propiedades mutagénicas, tóxicas y cancerígenas. En los últimos años la acumulación de estos ha ido aumentando (Menzie *et al.*, 1992)

Una gran variedad de estos compuestos orgánicos no volátiles pueden ser encontrados en el petróleo contaminante de suelo en donde los niveles de estos varían, pero generalmente altas concentraciones pueden ser encontradas en los derrames de hidrocarburos. El suelo tiene la capacidad de absorber estos compuestos y muchos son volatilizados en la atmósfera, pero son los microorganismos los principales degradadores de estos compuestos (Crawford *et al.*, 1993)

Los HAPs consisten en 2 o más anillos benzénicos ya sea en forma simple o múltiple formando cadenas o racimos y cuanto más anillos tenga el compuesto más resistente será a la actividad enzimática. Los estudios de degradación de los HAPs comenzaron hace más de 80 años cuando Sohgen and Stormer aislaron bacterias capaces de degradar compuestos aromáticos usándolos como fuente de carbono (Atlas, 1981)

La degradación bacteriana de estos compuestos normalmente envuelve la formación *cis*,*cis*-dihydrodiol observado por la formación de un diácido como el ácido *cis*,*cis*-mucónico mientras que en eucariotas como los hongos la oxidación da la formación de *trans*,*trans*-dihydrodiol, en ambos casos un diol es un intermediario indispensable (Alexander, 1977)

2.7 Productos utilizados como complemento para la biodegradación

2.7.1 Carbón Activado

El carbón activo se compone de un 75 - 80% de carbono y de un 5 - 10% de cenizas que se obtienen de manera industrial a partir del calentamiento a temperaturas extremas y en ausencia de oxígeno de las cáscaras de coco, huesos de aceituna, madera, lignito u otros materiales. Físicamente se presenta en polvo o en grano. Existen varios tipos de carbón activo, según la materia prima, el tipo de activación y la duración del proceso de activación, pero, en cualquier caso, se caracteriza por su pequeño y homogéneo calibre y su estructura interna, formada por un gran número de poros de tamaños similares que puede alcanzar una superficie interna entre 500 y 1.500 m²/g. Estos poros se dividen según su tamaño en macro poros, con un radio mayor a 25 nm, meso poros, entre 25 y 1 nm y, micro poros, con radio inferior a 1 nm (Ambientum, 2003)

El carbón activado es carbón poroso que se produce artificialmente de manera que exhiba un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estas características, junto con la naturaleza química de los átomos de carbono que lo conforman, le dan la propiedad de atraer y atrapar de manera preferencial ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón. A esta propiedad se le llama adsorción; al sólido se le denomina “adsorbente” y a la molécula atrapada, “adsorbato”. La unión entre el carbón y el adsorbato se lleva a cabo por medio de

fuerzas de London, que son unas de las clases de fuerzas de Van der Waals. Estas son relativamente débiles y, por lo tanto, reversibles (Carbotecnia S.A, 2005).

La adsorción se caracteriza por dos factores:

- a. Intensidad de Adsorción: que es la fuerza con la cual el adsorbido es retenido por el adsorbente
- b. Capacidad de adsorción: viene expresada en gramos de sustancia adsorbida por cada 100 gramos de adsorbente y es la cantidad que puede captarse en determinadas condiciones de temperatura, concentraciones, humedad del aire y velocidad de paso. A menor temperatura, mayor es la tasa de adsorción

Dentro de los factores que favorecen la adsorción, el más importante es la concentración y el más desfavorable la temperatura, siendo muy importante la estructura de la molécula a adsorber. Por otra parte cabe señalar la selectividad de cada adsorbente hacia ciertos adsorbatos (Filtración y Medio Ambiente, 2004)

El carbón activado, por ser un compuesto covalente, muestra preferencia por moléculas que tienden a ser no iónicas y poco polares. Tal es el caso de la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, el carbón activado se considera un adsorbente casi universal de moléculas orgánicas, por esta razón una de las principales aplicaciones del carbón activado es la purificación de líquidos y gases contaminados con alguna molécula orgánica (Carbotecnia S.A., 2005).

El carbón activo se presenta de dos maneras, el granular y en polvo. El carbón activo granular, tiene un tamaño de partícula superior a 1 mm se utiliza en pequeñas instalaciones de lecho fijo y su regeneración es relativamente fácil, sobre todo térmicamente. El carbón activo en polvo, con tamaño inferior a 200 mallas, se emplea en grandes instalaciones y trabaja mezclándose íntimamente en un reactor agitado y es separado posteriormente por floculación o filtración, siendo en este caso mucho más difícil su manipulación y manejo (Filtración y Medio Ambiente, 2004)

Las principales aplicaciones del carbón activo son la eliminación de color de las aguas residuales, así como de ciertos compuestos como fenoles, en plantas petroquímicas y refinerías. En cuando a las aguas potables y otras industriales su principal función es la eliminación total de los compuestos de cloro empleados en el tratamiento de aquellas, eliminando sabor y olor (Filtración y Medio Ambiente). En el anexo 2 se presenta la Ficha Técnica del Carbón Activado.

2.7.2 Zeolitas

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 amgstroms. Las zeolitas son medios porosos altamente cristalinos constituidos de poros de dimensiones moleculares. Existen aproximadamente 35-37 zeolitas naturales y cerca de 400 zeolitas sintéticas (Wagner, 2002)

El nombre de zeolita proviene de las palabras Zeos – hervir y lithos – piedra, es decir la palabra zeolita quiere decir piedra hirviente. Estas poseen una estructura definida por un armazón principal y “túneles”, que les confiere una propiedad que denominaremos “porosidad”, y que las convierte en microtamices muy efectivos. El armazón estructural está constituido por tetraedros de Si-O (SiO_4^{4-}) y Al-O (AlO_4^{5-}) que se unen por los vértices. Dado que el silicio presenta típicamente valencia 4 (Si^{4+}) y el aluminio valencia 3 (Al^{3+}), las zeolitas se encuentran “descompensadas eléctricamente” por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad (de ahí sus propiedades de intercambio). Dichos cationes, agua, u otras moléculas se acomodan en las estructuras tipo túnel (buap.mx/investigacion/zeolitas/zeoli.htm)

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoídes y zeolitas. Esta propiedad se considera una propiedad intrínseca de estos minerales porque es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico, que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones

de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso (Fuentes, Iznaga, 1998)

El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes:

- Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente -agua, solventes orgánicos-
- Estructura de la zeolita -topología de la red, densidad de carga de la red (Fuentes, Iznaga, 1998)

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad esta directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974)

Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Szostak, 1989)

Todas estas características son atribuibles a zeolitas sintéticas y naturales. Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

- bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio
- disponibilidad de grandes volúmenes
- excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos (Fuentes, Iznaga, 1998)

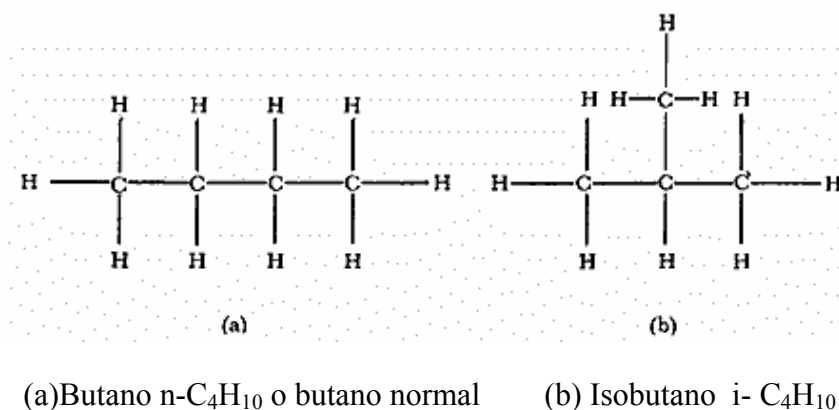
La zeolita actúa como un tamiz de moléculas. Fue J. McBain quien informó esta propiedad y acuñó de paso el término tamiz (o malla) molecular, pero fue R.M. Barrer quien en los años 40, en Inglaterra, demostró por primera vez que las zeolitas se comportaban como mallas moleculares.

Por ejemplo, el butano tiene como fórmula C_4H_{10} , o sea que está compuesto por cuatro carbonos y diez hidrógenos que pueden disponerse en el espacio de dos formas diferentes. El compuesto lineal es llamado butano normal o $n-C_4H_{10}$ y el ramificado es el isobutano o $i-C_4H_{10}$ (Figura 3). Se dice que el isobutano y el n -butano son isómeros. Si el diámetro de poro de la zeolita es exactamente del "ancho" del n -butano, sólo este compuesto podrá entrar, como si fuera una enorme oruga, mientras que el isobutano, que parece un auto con su antena, no podrá hacerlo. El n -butano tiene un diámetro cinético de 4.3\AA , mientras que el $i-C_4H_{10}$ lo tiene de 5\AA (omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm)

La figura 3 es muy clara y demuestra claramente como las zeolitas pueden ser selectivas con los compuestos que adsorben. En el anexo 1 se puede ver la Ficha Técnica de la Zeolita Anhidra.

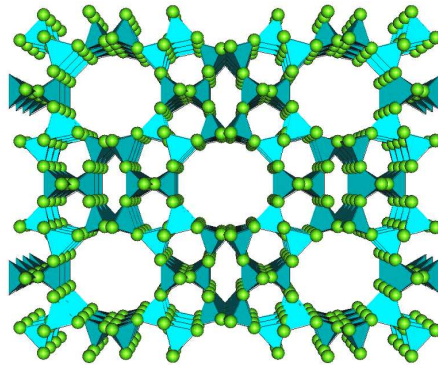
En la figura 4 se puede ver dos estructuras zeolíticas, en este grafico se diferencian los tetraedros y las estructuras tipo túnel que son los poros, aquí se acomodan los cationes que compensan eléctricamente la estructura el agua y otras moléculas (Wagner, 2002)

Figura 3: Esquema del Butano e Isobutano



Fuente: Wagner. METALURGIA DE MINERALES NO METÁLICOS CON APLICACIÓN A LAS ZEOLITAS

Figura 4: Representación Gráfica de los poros de una zeolita



Fuente: Wagner. METALURGIA DE MINERALES NO METÁLICOS CON APLICACIÓN A LAS ZEOLITAS

2.7.2.1 Características de las Zeolitas

Según Breck (1974) las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación
- Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado
- La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata
- Las propiedades de intercambio del catión
- Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados
- Por su habilidad de absorber gases y vapores
- Por sus propiedades catalíticas
- Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y el sílice en gel se consideran como tamices moleculares.

La composición química de la zeolita puede definirse con la fórmula:



Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, y su estructura y composición catiónica. Se describen las siguientes propiedades:

Propiedad de adsorción: Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas (Wagner, 2002)

Propiedad de intercambio de cationes: Por procedimientos clásicos de intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas por cationes de otros tamaños y otra carga. Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos (Wagner, 2002)

El intercambio de iones en una zeolita depende de:

1. La naturaleza de las especies catiónicas (tamaño, catión, carga iónica)
2. La temperatura.
3. La concentración de las especies catiónicas en solución.
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos) y
6. Las características estructurales de la zeolita en particular (Wagner, 2002)

Las zeolitas naturales son relativamente inocuas y no presentan problemas ambientales particulares, con tres excepciones:

1. Varios minerales de zeolita tienen formas fibrosas y pueden comportarse como materiales de asbesto.
2. Los cristales de silicio fino se generan usualmente en depósitos de zeolita y los productos finos pueden ser respirados (0.1%).

El minado de la zeolita y las plantas procesadoras secas tienden a generar polvos, ocasionando problemas en la calidad del aire (Wagner, 2002)

2.7.2.2 Aplicaciones de las zeolitas

- En la agricultura como acondicionador y fertilizante de suelos
- En la nutrición de animales. Da eficiencia en el desarrollo del ganado haciendo decrecer el agua amoniacal en el sistema digestivo (la clinoptilolita)
- Acuicultura
- Catálisis y refinado del petróleo
- Gasificación del carbón
- Separación de gases
- Intercambio iónico (metales)
- Purificación del gas natural (Wagner, 2002)

Los costos de los productos de la zeolita dependen en su mayor parte del tipo y grado de procesamiento que deben de hacerse para satisfacer las especificaciones del mercado. Los costos del minado son equivalentemente bajos, generalmente de 3 a \$6/ton, a menos que el minado sea muy selectivo. (Chelishchev, *et al* 1991).

Figura 5: Zeolita Granular



Fuente: Wagner. METALURGIA DE MINERALES NO METÁLICOS CON APLICACIÓN A LAS ZEOLITAS

2.8 Humus

El humus es una mezcla compleja de una extensa variedad de compuestos de difícil definición, caracterizados por unos pesos moleculares que oscilan entre 700 y 300000 g/mol. Mucha de la materia orgánica de un suelo, en particular el humus, es ligeramente soluble, únicamente en agua y de alguna forma, resistente a la biodegradación. Según su grado de solubilidad las sustancias químicas se dividen en ácido húmico, ácido fúlvico y humina. En la práctica, los tres componentes se diferencian por el hecho de que se puede extraer ácido húmico en medio alcalino y se hace precipitar con un ácido, el ácido fúlvico se extrae en medio alcalino y es soluble en ácido, mientras que la humina no se puede extraer en medio básico (Gray y Williams, 1971). Se desconoce la estructura química de los tres componentes. Por el contrario se cree que las sustancias húmicas están compuestas por polímeros irregulares aleatoriamente entrelazados (Atlas y Bartha, 1987)

2.8.1 Ácidos Húmicos

Son compuestos resultantes de la descomposición final de la materia orgánica de alto peso molecular muy complejos químicamente hablando, que se componen de azúcares, aminoácidos, péptidos y compuestos alifáticos; su coloración es café a negro. Por otra parte, contienen hasta 5000 calorías por gramo, por lo que provee de cierta energía a microorganismos y a la raíz para su actividad (TECNILASA, 2003)

El proceso de carbonización de los bosques tropicales del hemisferio norte hace aproximadamente 300 millones de años, dio lugar a la formación de lechos de carbón lignito. Sobre esta masa sólida se acumuló materia orgánica y se llevó a cabo un proceso de compactación en el que se exprimieron los ácidos y ésteres orgánicos presentes en la vegetación formando una laguna que se secó y dio lugar al esquisto “Leonardita” denominado así en honor a su descubridor el Dr. A.G. Leonard. (www.corpmisti.com.pe/novedades/articuloacidohumicos2.htm)

2.8.1.1 Beneficios de los ácidos húmicos

La presencia de los ácidos húmicos en el suelo tiene distintos efectos benéficos:

Físicos

- Aumentan la capacidad de retención de agua y la aireación del suelo
- aumentan la fuerza cohesiva de partículas finas (menor erosión)
- Mejora la agregación de suelo y evita su encostramiento.

Químicos

- Promueven la conversión de varios elementos a formas disponibles para las plantas como el Fósforo.
- Tienen una alta capacidad de intercambio catiónico
- Aumentan las propiedades “estabilizadoras” del suelo para situaciones de altas sales, pesticidas, etc.
- Pueden quelatizar iones metálicos en condiciones alcalinas y hacerlos más asimilables
- Aportan nutrientes en pequeñas cantidades como N y K principalmente.

Biológicos

- Estimulan la proliferación de microorganismos naturales del suelo

- actúan como catalizadores orgánicos
- Aumentan la capacidad de absorción de nutrientes desde las raíces
- Estimulan el transporte de nutrientes dentro de la planta.

Por los distintos efectos de los ácidos húmicos en el suelo, la planta en general y la raíz se beneficia de manera indirecta en varios aspectos:

- Mejor condición de suelo (aireación, humedad) para la actividad radicular
- Mayor disponibilidad de nutrientes para su absorción, reduce riesgo de salinidad
- Permite mayor disponibilidad de agua para el cultivo (TECNILASA, 2003)

2.9 Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es un subproducto de la industria molinera, resulta abundantemente en las zonas arroceras de muchos países y ofrece buenas propiedades para ser usado como sustrato hidropónico. Entre sus principales propiedades físico-químicas tenemos que es un sustrato orgánico de baja tasa de descomposición, es liviano, de buen drenaje, buena aireación y su principal costo es el transporte. La cascarilla de arroz es el sustrato mas empleado para los cultivos hidropónicos. El principal inconveniente que presenta la cascarilla de arroz es su baja capacidad de retención de humedad y lo difícil que es lograr el reparto homogéneo de la misma (humectabilidad) cuando se usa como sustrato único en camas o bancadas (Calderón, 2002)

De acuerdo a sus características físico-químicas en China por ejemplo, por tratarse de un material orgánico, la utilizan para regenerar las tierras de cultivos a través de compostas (abono); en Colombia, por su poder calorífico, la usan como combustible en ladrilleras y en México por sus características físicas la emplean en granjas avícolas generando camas donde se engorda a los pollos (Salgado, 2001)

2.10 Ácido Cítrico

El ácido cítrico, es un sólido translucido o blanco. se ofrece en forma granular; es inodoro, sabor ácido fuerte, fluorescente al aire seco; Cristaliza a partir de soluciones acuosas

concentradas calientes en forma de grandes prismas rómbicos, con una molécula de agua, la cual pierde cuando se calienta a 100°C, fundiéndose al mismo tiempo (Ácido Cítrico Anhidro, United States Pharmacopeia)

El ácido cítrico tiene un fuerte sabor ácido no desagradable. Este ácido se obtiene por un proceso de fermentación. El ácido cítrico se obtenía originalmente por extracción física del ácido del zumo de limón. Hoy en día la producción comercial de ácido cítrico se realiza por procesos de fermentación que utilizan dextrosa o melaza de caña de azúcar como materia prima y *Aspergillus niger* como organismo de fermentación. La fermentación puede llevarse a cabo en tanques profundos (fermentación sumergida, que es el método más común) o en tanques no profundos (fermentación de superficie). La fermentación produce ácido cítrico líquido que luego se purifica, concentra y cristaliza (Ácido Cítrico Anhidro, United States Pharmacopeia)

2.10.1 Aplicaciones del Ácido Cítrico

- Sector alimenticio

Industria de Refrescos y Bebidas

Es el acidulante preferido por la industria de las bebidas, debido a otorga a las bebidas gaseosas, en polvo o líquidas, propiedades refrescantes, de sabor y acidez natural. El ácido cítrico y sus sales de sodio y potasio, actúan como preservativos en las bebidas y jarabes. Se aprovecha también su capacidad para remover metales extraños que causan turbiedad, deterioran el color y el sabor (SUCROMILES S.A, 1986)

Industria de frutas y vegetales

Las sales de sodio y potasio del ácido cítrico se utilizan como mejoradoras del sabor y preservativos, contribuyendo a asegurar el sabor original, la apariencia natural y la consistencia normal de los productos (SUCROMILES S.A, 1986)

Otras Industrias de alimentos

Se utiliza en industrias tales como las de caramelos, postres, jaleas, dulces, compotas, conservas de carnes, salsas para ensaladas, productos derivados del huevo y pescados.

También se usa para mejorar el sabor del helado, relleno de tortas y cremas de fruta (SUCROMILES S.A, 1986)

- Sector de productos de belleza

En general, el ácido cítrico y sus sales, se usan como constituyentes de formulaciones, contribuyendo a mejorar la vida, la eficiencia y la apariencia del producto final. Fácilmente se observa su uso en productos para el cuidado del cabello, perfumes, cremas, lociones desodorantes, quita-esmaltes y jabones (SUCROMILES S.A, 1986)

- Sector farmacéutico

Cuando el ácido cítrico se combina con bicarbonato de sodio y otras sales, al agregarse agua se produce una bebida salina gaseosa, efervescente y refrescante. Esta combinación es especialmente efectiva en productos donde se desea una disolución rápida, buena apariencia visual y sabores singulares. Uno de los principales usos del ácido cítrico es en la producción de Alka Seltzer (SUCROMILES S.A, 1986)

El ácido cítrico provee además en las drogas la necesaria estabilización de los ingredientes activos por su acción antimicrobial y antioxidante (Wittcoff)

- Sector agroindustrial

En el tratamiento de terrenos se usan el ácido cítrico y el sulfato de calcio. El ácido cítrico para mejorar la asimilación de los micronutrientes por parte de las plantas y el sulfato para el control de la alcalinidad de los suelos. Se conoce también el uso del ácido cítrico como dispersante en la aplicación de pesticidas y herbicidas (SUCROMILES S.A, 1986)

- Sector industrial

El ácido cítrico y sus sales están diversificando su aplicación y hoy en día se usan en partes importantes de la industria la de detergentes biodegradables. Las ventajas principales de

los citratos en las formulaciones de detergentes son su biodegradabilidad y la facilidad de tratamiento, particularmente en formulaciones que contienen zeolita (SUCROMILES S.A, 1986)

Para contener los costos las grandes empresas de detergentes generalmente compran ácido cítrico y lo convierten en el citrato requerido. La industria textil en el área de teñido, la industria de cueros y marroquinería, la industria del papel (SUCROMILES S.A, 1986)

Acabado de metales, separación de herrumbre y desincrustación, remoción por electrolisis, galvanización de cobre; textiles; curtiembre; compuestos lavadores botellas; evaporadores de agua salada, imprenta; bloques de construcción; intercambio de iones; separación de bióxido sulfuroso del gas de chimenea (SUCROMILES S.A, 1986)

2.11 Biosoil como sustrato para técnicas de biorremediación (Gualoto, 2004)

El producto formado por zeolitas, ácidos húmicos, ácidos cítricos, carbón activado y cascarilla de arroz es mejor conocido por su nombre comercial BIOSOIL.

Es un producto sólido natural desarrollado para estabilizar cortes, ripios y fluidos de perforación, de las actividades petroleras.

Biosoil es empleado exitosamente por la Compañía Qmax Ecuador CIA LTDA, en el campo Tarapoa - Fanny 18B3 para el tratamiento de biorremediación de cortes, ripios y fluidos de perforación de ENCANA.

Biosoil fue formulado y probado inicialmente en los laboratorios de Qmax del Ecuador y posteriormente aprobado por la DINAPA, para su empleo en actividades de biorremediación

El biosoil es un sustrato compuesto sólido, elaborado a partir de rocas naturales cuya característica más importante es la capacidad de intercambio iónico de sus componentes, factor que ha permitido su exitoso empleo en trabajos de recuperación y estabilización de lodos y fluidos de perforación de la industria petrolera, por sus características presenta un

amplio potencial de uso en tratamientos de aguas residuales y negras, así como de lixiviados de plantas de tratamiento de residuos y vertederos de basura municipales. Su poder quelante (secuestrante) le permite encapsular grandes cantidades de iones de metales pesados y transformarlos a formas biológicamente inactivas e insolubles. Además constituye una fuente de micronutrientes y materia orgánica que son necesarios para el desarrollo de microorganismos naturales que pueden con éxito continuar la descontaminación biológica de las aguas y suelos. En el anexo 3 se presenta la Ficha Técnica del Biosoil.

2.11.1 Características del Biosoil

- Reduce la conductividad de lodos y cortes de perforación, hasta niveles ambientales adecuados
- Absorbe metales pesados de lodos y cortes de perforación
- Mejora la estructura de lodos y cortes, facilitando su aireación y la acción de microorganismos
- Permite reincorporar los lodos y cortes a actividades de producción forestal
- Reduce los impactos ambientales causados por la acumulación de lodos y cortes y sus lixiviados
- Provee materia orgánica y nutrientes para el desarrollo de la microflora y vegetales
- Habilita cortes y lodos para la aplicación de técnicas de landfarming
- Descompone a los herbicidas, pesticidas y tensoactivos de los fluidos de perforación.
- Disminuye el fondo radioactivo de lodos y cortes
- Realiza la transformación de metales pesados de formas biológicamente activas a formas inertes
- Genera fluidos ecológicos que no contaminan el medio ambiente (Gualoto, 2004)

2.12 Residuos Sólidos

2.12.1 Definición de Residuo y Subproducto

Según la EPA (Environmental Protection Agency) la definición de residuo sólido “No incluye sólidos o materiales disueltos en las aguas domésticas servidas de cualquier otro contaminante significativo en los recursos hídricos, no los sedimentos, no los sólidos suspendidos o disueltos en los efluentes de aguas servidas industriales, ni los materiales disueltos en las aguas de los canales de descarga de la irrigación, ni otros contaminantes comunes en el agua”

Un subproducto es un residuo proveniente de una actividad productiva o de consumo; que puede ser usado en una actividad diferente a la que le generó, sin necesidad de significativas modificaciones.

2.12.2 Origen de los Residuos Sólidos

Los Residuos Sólidos se originan en el desarrollo de las Actividades Humanas y animales; estas actividades se realizan para la satisfacción de necesidades, acarreado consigo la generación de desechos. El origen de los residuos sólidos se puede especificar de diversas maneras, dependiendo de la localización y uso del suelo en cada comunidad, sin embargo es adecuado clasificar su procedencia en: doméstica, comercial, institucional, construcción y demolición, servicios municipales, residuos de plantas de tratamiento de aguas residuales, industrial y agrícola. En la tabla 1 se exponen de forma general, los diferentes tipos de residuos sólidos, las fuentes productoras y las instalaciones o actividades que los generan (Tshobanoglous, *et al*, 1994)

Tabla 1: Clasificación de los Residuos Sólidos

FUENTE	DONDE SE GENERA	TIPOS DE RESIDUOS SÓLIDOS
Doméstica	Viviendas aisladas y bloques de baja, mediana y elevada altura. Unifamiliares y multifamiliares.	Residuos de comida, papel, cartón, plásticos, textiles, cuero, residuos de jardín, madera, vidrio, latas, metales, cenizas, residuos especiales, residuos domésticos peligrosos
Comercial	Tiendas, restaurantes, mercados, edificios de oficinas, hoteles, comercio en general	Papel, cartón, plásticos, madera, residuos de comida, vidrio, metales, residuos especiales, residuos peligrosos, etc.

Institucional	Escuelas, hospitales, cárceles centros gubernamentales	Papel, cartón, plásticos, madera, residuos de comida, vidrio, metales, residuos especiales, residuos peligrosos, etc.
Construcción y demolición	Lugares nuevos de construcción, lugares de reparación/renovación de carreteras, derribos de edificios, pavimentos rotos	Madera, acero, hormigón, suciedad, etc.
Servicios Municipales	Limpieza de calles, paisajismo, limpieza de cuenca, parques y playas, otras zonas de recreo	Residuos especiales, basura, barraduras de la calle, recortes de árboles y plantas, residuos de cuencas, residuos generales de parque, playas y zonas generales de recreo
Plantas de tratamiento Incineradores municipales	Agua, aguas residuales y procesos de tratamiento industrial, etc	Residuos de plantas de tratamientos compuestos principalmente de fangos
Residuos Sólidos Urbanos	Todos los citados	Todos los citados
Industrial	Construcción, fabricación ligera y pesada, refinerías, plantas químicas, centrales térmicas, demolición, etc.	Residuos de procesos industriales, materiales de chatarra, etc. Residuos no industriales incluyendo residuos de comida, basura, ceniza, residuos de demolición y construcción, residuos especiales, residuos peligrosos.
Agrícolas	Cosechas de campo, árboles frutales, viñedos, ganadería, granjas, etc.	Residuos de comida, residuos agrícolas, basura y residuos peligrosos.

Fuente: George Tshobanoglous. GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS SÓLIDOS

2.12.3 Residuos Sólidos Industriales

La normativa ambiental chilena de residuos sólidos industriales define como desecho sólido industrial a: “Todo desecho o residuo sólido o semisólido resultante de cualquier proceso u operación industrial. Se incluyen en esta definición los residuos o productos de descarte, sean éstos líquidos o gaseosos. El carácter de desecho sólido de los últimos lo aporta el contenedor o recipiente que los contiene” (SESMA, 1995)

Dentro de residuos sólidos industriales, encajan los residuos producidos por los procesos de tratamiento industrial de las aguas, a los que se denomina Lodos Industriales.

2.12.4 Lodos

Según el Proyecto de Ordenanza para El Manejo de Lodos en el Distrito Metropolitano de Quito, se define como lodo: “Suspensión de sólidos en líquidos provenientes del tratamiento de aguas, alcantarillados, fondos de tanque u otros similares, sin restricción de componentes y estado. Un lodo puede contener entre 93-99.5% de agua en líquido” (Proyecto de Ordenanza, Manejo de Lodos, 2004)

Además, el Proyecto de Ordenanza que ha sido mencionado, establece la siguiente clasificación para los lodos:

- a) Lodo Peligroso (LP)
- b) Lodo no Peligroso (LNP)
- c) Lodo asimilable a biosólido (LB)
- d) Lodo asimilable a residuo doméstico (LD)
- e) Lodo no asimilable a residuo doméstico (LND)

Lodo Peligroso: Es aquel lodo que presenta características corrosivas, reactivas, tóxicas, explosivas y biológico infecciosas; las cuales podrían causar daños a la salud humana y afectar al medio ambiente.

Lodo asimilable como biosólido: Aquel que por sus características físico químicas y biológicas, equivalen a los provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas y pueden tener un fin benéfico al reusarlos en aplicación sobre el suelo

Lodo asimilable como residuo doméstico: Aquel que por sus características físico químicas y biológicas, no llega a ser catalogado como biosólido pero puede llegar a serlo con un tratamiento adecuado.

Lodo no asimilable como residuo doméstico: Aquellos que por sus características físico químicas y biológicas, no llegan a ser catalogados como biosólidos ni podrían serlo después de aplicarles un tratamiento, pero tampoco se catalogan como lodos peligrosos.

2.12.5 Lodos Industriales

La Norma de Usos y Disposición Final de Lodos del Reglamento Técnico DGNTICOPANIT 47-2000 de la República de Panamá considera como lodo industrial: “Lodo generado por instalaciones de tratamiento de aguas industriales, tales como cervecerías, procesadores de comida, instalaciones químicas, fábricas de pintura, refinerías de petróleo, fabricantes de artículos electrónicos y electrodomésticos, tenerías, industrias

electrónicas, galvanoplastia, textiles, fabricación de pulpa de papel, industria de plásticos, instalaciones automotrices, fabricantes de gomas, procesadoras de carne, procesadoras de pescado, procesadoras de pollo, o cualquier otra actividad industrial que genere lodos” (Norma de Usos y Disposición Final de Lodos, 2000)

Según Mc Ghee (1999): “El lodo de aguas residuales se compone de sólidos orgánicos e inorgánico. Se puede suponer que la fracción inorgánica tiene un peso específico cerca de 2.5, mientras que la materia orgánica tiene un peso específico de 1.06, dependiendo de su fuente”. El mismo autor manifiesta: “Es de esperarse que cerca del 60% de los sólidos en el residuo crudo sea removido en la clarificación primaria. El remanente es oxidado en el tratamiento biológico o incorporado en la masa biológica. Los sólidos biológicos generados en el tratamiento secundario están en promedio entre 0.4 y 0.5 kg/kg de DBO aplicada en procesos de crecimiento adherido. Ellos dependen de la edad de los lodos en los procesos de crecimiento suspendido y oscilan entre 0.2 y 1.0 kg/kg de DBO aplicada”, el autor también se refiere a la humedad y dice: La humedad asociada con los sólidos residuales está en parte libre y es separable por sedimentación; en parte se encuentra atrapada en los intersticios de partículas de flóculos y es separable por deshidratación mecánica, en parte retenida por acción capilar y es separable por compresión y, en parte, asegurada químicamente dentro o fuera de las células bacteriana siendo separable solamente por la destrucción de las células.

El contenido de metales pesados es otra característica muy importante para el manejo y disposición final de lodos. En la tabla 2 se presentan las concentraciones en ppm y características de los metales en lodos.

Tabla 2: Concentraciones (ppm) de metales pesados presente en lodos

COMPONENTE	CARACTERÍSTICO	MEDIA EPA
Arsénico	10	10
Boro	33	----
Cadmio	16	10
Cobalto	4	30
Cromo	890	500
Cobre	850	800
Mercurio	5	6
Manganeso	260	260

Molibdeno	20	4
Níquel	82	80
Plomo	500	50
Zinc	1740	1700

Fuente: Crites, Tehnbanoglous. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN PEQUEÑAS POBLACIONES

2.12.6 MARCO LEGAL

El marco legal que se utilizará como referencia en esta investigación es el Anexo 2, tabla 6 y tabla 7 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador. (RAOH 1215)

En la tabla 3 constan los límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.

Los límites permisibles a aplicarse en un proyecto determinado dependen del uso posterior a darse al suelo remediado, el cual constará en el respectivo Programa o Proyecto de Remediación aprobado por la Subsecretaría de Protección Ambiental.

En la tabla 4 constan los límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y ripios de perforación en superficie

Los lodos y ripios de perforación, para su disposición final en superficie tienen que cumplir con los parámetros y límites permisibles indicados en la tabla, dependiendo de si el sitio de disposición final cuenta con una impermeabilización de la base o no.

Tabla 3: Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios

Parámetro	Expresado en	Unidad 1)	Uso agrícola 2)	Uso industrial 3)	Ecosistemas sensibles 4)
Hidrocarburos Totales	TPH	mg/kg	<2500	<4000	<1000
HAPs	C	mg/kg	<2	<5	<1

Cadmio	Cd	mg/kg	<2	<10	<1
Niquel	Ni	mg/kg	<50	<100	<40
Plomo	Pb	mg/kg	<100	<500	<80

1. Expresado en base de sustancia seca (gravimétrico; 105°C, 24 horas)
2. Valores límites permisibles enfocados en la protección de suelos y cultivos
3. Valores límites permisibles para sitios de uso industrial (construcciones, etc.)
4. Valores límites permisibles para la protección de ecosistemas sensibles tales como Patrimonio Nacional de Áreas Naturales y otros identificados en el correspondiente Estudio Ambiental.

Tabla 4: Límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y ripios de perforación en superficie

Parámetro	Expresado en	Unidad	a	b
Potencial hidrógeno	pH	----	6<pH<9	4<pH<12
Conductividad Eléctrica	CE	us/cm	4000	8000
Hidrocarburos Totales	TPH	mg/l	<1	<50
HAPs	C	mg/l	<0,003	<0,005
Cadmio	Cd	mg/l	<0,05	<0,5
Cromo total	Cr	mg/l	<1,0	<10,0
Vanadio	V	mg/l	<0,2	<2
Bario	Ba	mg/l	<5	<10

- a. Sin impermeabilización de la base
- b. Con impermeabilización de la base

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Aspectos Generales del área en estudio

Weatherford Ecuador, se encuentra ubicada en la Provincia de Francisco de Orellana en la ciudad del Coca, a una altura aproximada de 263 msnm y sus coordenadas geográficas son S: 00° 27' 55,9'' y O: 76° 59' 05,6''. La temperatura promedio anual es de 26° C y cuenta con un clima húmedo tropical.

Es una compañía multinacional que brinda servicios petroleros, realiza el mantenimiento y limpieza de tuberías y herramientas de perforación, para esto se compone de diferentes áreas en donde trabajan 95 personas. En la fotografía 1 y 2 se pueden ver algunas áreas de la base.

Como resultado de los procesos que se realizan en la planta se originan aguas residuales. Las aguas residuales son sometidas a un tratamiento químico antes de ser descargadas al medio (alcantarillado). Como producto de este tratamiento químico se producen lodos residuales. Estos lodos contienen materia en suspensión, altas concentraciones de metales pesados productos de la precipitación y compuestos hidrocarbúricos. En la fotografía 3 se puede observar la planta de tratamiento de la empresa.

3.2 Metodología

Para realizar la presente evaluación fueron necesarios diferentes muestreos y análisis a lo largo de todo el proceso, de esta manera se efectuó el monitoreo de la biorremediación que se realiza en Weatherford.

El seguimiento del proceso de biorremediación requiere de la evaluación y verificación del cumplimiento de los límites permisibles para la disposición final de acuerdo a las normas establecidas conforme a la tabla 6 y la tabla 7 del anexo 2 del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas 1215 ver tabla 3 y 4. Tomando como referencia este reglamento los parámetros a ser analizados en laboratorio son los siguientes:

- Hidrocarburos Totales
- Cadmio
- Níquel
- Plomo
- Cromo Total
- Vanadio
- Bario

Por tratarse del seguimiento del proceso de biorremediación con finalidades operativas se realizó el control in situ de los siguientes parámetros:

- Temperatura
- Humedad
- pH
- Olor
- Color

3.2.1 Muestreo de parámetros “ex situ”

Para el muestreo de los parámetros a ser analizados en laboratorio, se tomó muestras compuestas y posteriormente se realizó el cuarteo.

1. Se dividió el lecho en cuatro partes y se tomó una muestra del centro de cada parte dividida.
2. En una geomembrana colocada fuera de la zona se mezcló el material hasta tener una muestra homogénea y se procedió al cuarteo.
3. Una vez obtenidas las muestras se las colocó en un recipiente de vidrio con tapa.
4. Finalmente, se las trasladaban al laboratorio LABSU de la ciudad del Coca para ser analizadas. Ver anexo 4

3.2.2 Muestreo de parámetros “in situ”

Para los parámetros analizados in situ se realizó lo siguiente:

1. Temperatura: para la medición de este parámetro se dividió el lecho en 4 partes y mediante un termómetro de mercurio se registró la temperatura; al final del ensayo se obtuvo un promedio de las mediciones hechas.
2. pH: este ensayo se lo realizó a continuación del procedimiento de muestreo descrito en el punto 3.2.1, una vez obtenida la muestra compuesta se tomó una parte del material y otra de agua destilada en una relación 2:1, después de ser mezclado se procedió a la medición del pH de la muestra.
3. Humedad: la humedad se la registró “ex situ” en laboratorio, sin embargo se la valoró en el campo mediante observación visual. De esta manera se evita tener un exceso o una deficiencia de humedad a través de esta observación cualitativa rápida.

3.3 Características del lecho de tratamiento

Para proveer de las mejores condiciones ambientales al tratamiento se construyó un lecho de las siguientes características:

Cuadro 1: Características del Lecho de Tratamiento (Quito, 2005)

LECHO DE TRATAMIENTO		
CARACTERÍSTICAS	DIMENSIONES	DESCRIPCIÓN
Longitud	8 m	
Ancho Total	4 m	
Plataforma interna	3,5 m	

Pendiente	0,2 m	
Canal perimetral frontal	0,15 x 0,15 m	Construido bajo cubierta
Pared (espesor)	0,15 m	
Pared posterior	1 m	
Cubierta	2,5 m y 3 m	Altura menor y mayor
Piso		Impermeabilizado con una capa de 30 cm de arcilla roja, base rocosa y emcementada
Rejillas		El borde inferior de la plataforma posee rejillas para evitar el ingreso de material grueso al canal recolector a los sedimentadores.
Pared frontal	0,15 m	El canal recolector de lixiviados está protegido por esta pared que evita el ingreso de aguas lluvia.
Lixiviados		Los lixiviados que se obtienen, son recirculados al sistema en forma manual y son tratados de igual manera que las aguas provenientes de los talleres de la base

En la fotografía 4 se puede observar el lecho superficial donde se realiza el tratamiento

3.4 Descripción del Proceso de Biorremediación Realizado

El proceso de biorremediación que se realizó en la empresa consiste en:

1. Los lodos residuales producto del tratamiento químico de las aguas son extraídos de las trampas en donde se encuentran y son deshidratados.
2. Posteriormente son estabilizados; como se observa en la fotografía 5 de anexos, los lodos se tienden en una geomembrana y aquí se agrega cascarilla de arroz y el Biosoil. Se mezcla bien con la ayuda de palas hasta dejar un material consistente y más manejable.
3. Los materiales metálicos, plásticos, wipes y otros son retirados después de que los lodos han sido deshidratados y estabilizados. Se separa los materiales y se disponen para su posterior gestión según el Plan de Manejo Ambiental de la empresa.
4. Una vez mezclados los lodos son colocados en el lecho.
5. La mezcla del material se realiza cuando se registra incremento en la temperatura sobre los 45 °C.
6. Para mantener la humedad del suelo se utiliza un aspersor, que humedece el lecho de manera uniforme (Ver fotografía 6)
7. La adición de materia orgánica se lo realiza de manera regular cada 5 días, la materia incorporada al sistema se encuentra en un proceso de descomposición. Se

coloca la materia orgánica distribuida uniformemente a lo largo del lecho, de esta materia el 70 % son cítricos y el otro 30% cualquier clase de fruta o vegetal fragmentados en pedazos pequeños (Ver fotografía 7)

8. La cantidad de biosoil que ha sido establecida previamente es 1 a 2 sacos por cada metro cúbico de lodo. Para establecer esta dosis se realizó una prueba piloto, en 12 camas pequeñas que permitieron establecer esta cantidad, el ensayo se lo realizó durante un periodo de 4 meses. Este ensayo se efectuó bajo la responsabilidad del Dr. Miguel Gualoto (Master en Ciencias Biológicas y Doctor En Bioquímica Vegetal). Una vez mezclados los lodos y el biosoil se observa la manejabilidad del lodo, es necesario que el lodo sea homogéneo para su posterior tratamiento.

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1 Resultados

Los resultados que a continuación se presentan corresponden a las mediciones hechas desde el inicio del proceso que fue el 8 de noviembre de 2004, los análisis fueron realizados en el Laboratorio de la Universidad Internacional SEK y en LABSU, laboratorio acreditado que se encuentra en el Coca, Provincia de Orellana – Ecuador.

En el cuadro 2 y 3 donde que se presentan a continuación constan los datos obtenidos de los parámetros analizados.

Cuadro 2: Registro de temperatura, pH y humedad (Quito, 2005)

REGISTRO DE PARÁMETROS			
FECHA	PARÁMETRO		
	TEMPERATURA ° C	pH	HUMEDAD (%)
08/12/2004	32	8,13	-----
09/12/2004	33	8,21	22,1
26/01/2005	32	8,42	17,9
11/02/2005	37	8,10	-----
12/02/2005	37	7,86	-----
13/02/2005	38	7,92	-----

14/02/2005	39	8,16	17,6
07/03/2005	-----	-----	17,7
22/03/2005	-----	-----	19,4
01/04/2005	41	8,32	19,3
02/04/2005	43	8,85	-----
06/04/2005	41	-----	-----
25/04/2005	39	-----	-----
16/05/2005	-----	-----	19,8
02/06/2005	-----	-----	22,5
21/06/2005	30	8,7	-----

Cuadro 3: Resultados de los análisis realizados en laboratorio vía suelo (Quito, 2005)

RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS VIA SUELO					
FECHA	PARÁMETRO				UNIDAD
	CADMIO	NIQUEL	PLOMO	TPH	
21/11/2004	5,1	337	756	97373	mg/kg
09/12/2004	7,2	270	778	71207	mg/kg
30/01/2005	7,2	389	759	47397	mg/kg
15/02/2005	3,4	350	710	35282	mg/kg
07/03/2005	4,0	205	630	25525	mg/kg
22/03/2005	4,7	289	712	24596	mg/kg
06/04/2005	6,4	308	740	19888	mg/kg
25/04/2005	3,5	374	653	14562	mg/kg
16/05/2005	2,7	297	637	15596	mg/kg
02/06/2005	5,8	161	662	15229	mg/kg
21/06/2005	4,3	285	652	14312	mg/kg

Cuadro 4: Resultados de los análisis realizados en laboratorio vía lixiviado (Quito, 2005)

RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS VIA LIXIVIADO
--

FECHA	PARÁMETRO					UNIDAD
	CADMIO	CROMO TOTAL	VANADIO	BARIO	TPH	
21/11/2004	0,041	0,331	<0,04	<0,04	45,20	mg/L
15/02/2005	0,022	0,324	<0,04	<0,04	4,39	mg/L
07/03/2005	<0,001	<0,003	<0,04	2,66	0,54	mg/L
22/03/2005	0,026	0,058	<0,04	0,52	0,33	mg/L
06/04/2005	0,016	0,031	<0,04	0,24	0,30	mg/L
25/04/2005	0,018	0,012	<0,04	<0,04	0,12	mg/L
16/05/2005	0,053	0,077	0,08	<0,04	0,18	mg/L
02/06/2005	0,021	0,023	<0,04	0,81	0,23	mg/L
21/06/2005	0,037	0,039	<0,04	<0,04	0,15	mg/L

4.2 Presentación gráfica de los resultados obtenidos vía suelo

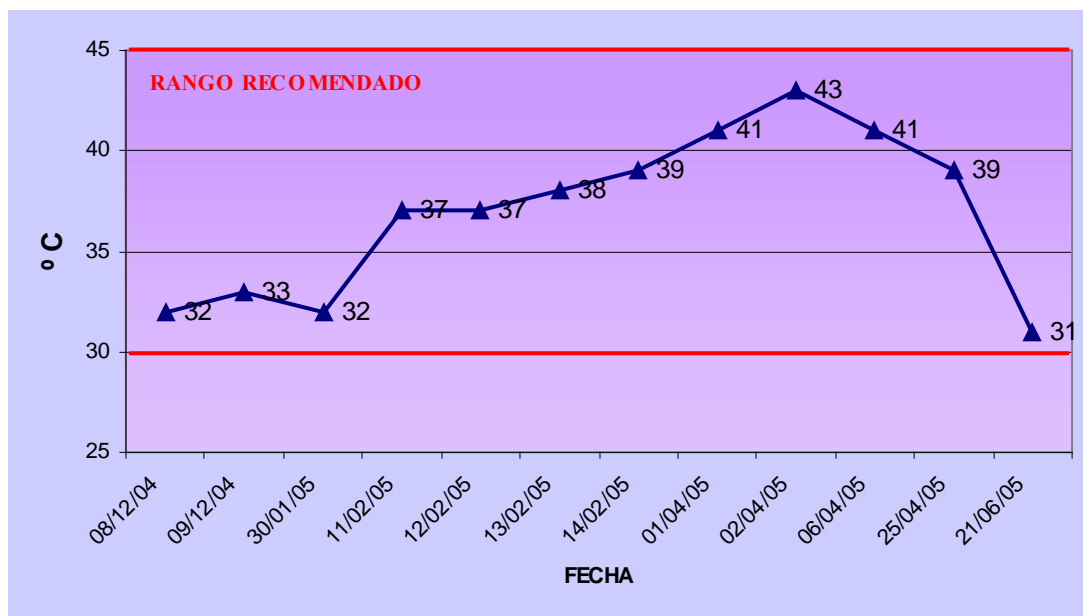


Gráfico 1: Variación de temperatura durante el proceso (Quito, 2005)

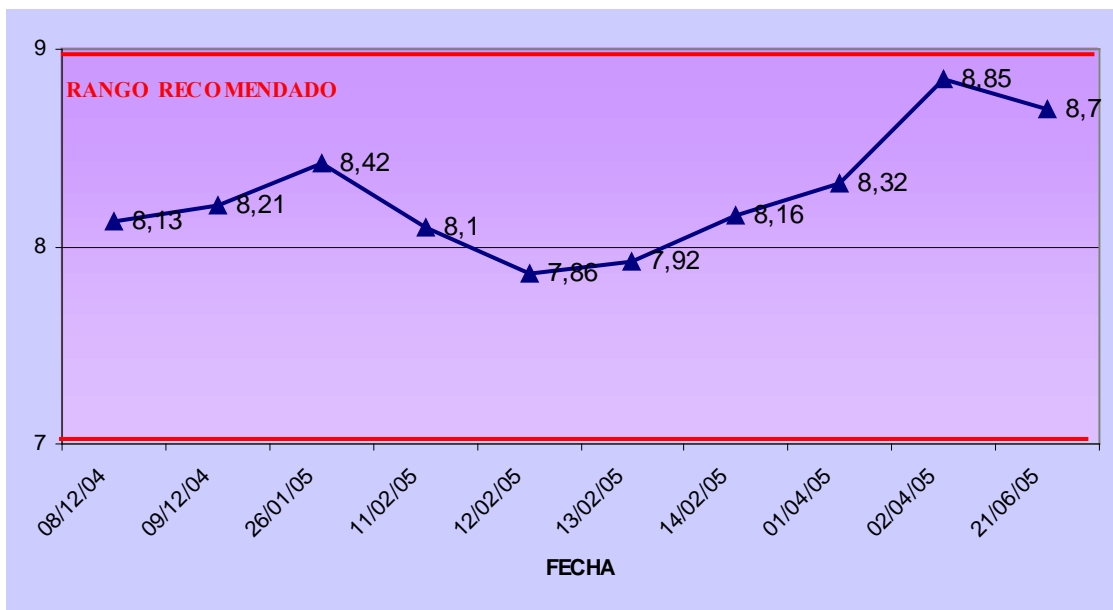


Gráfico 2: Variación de pH durante el proceso (Quito, 2005)

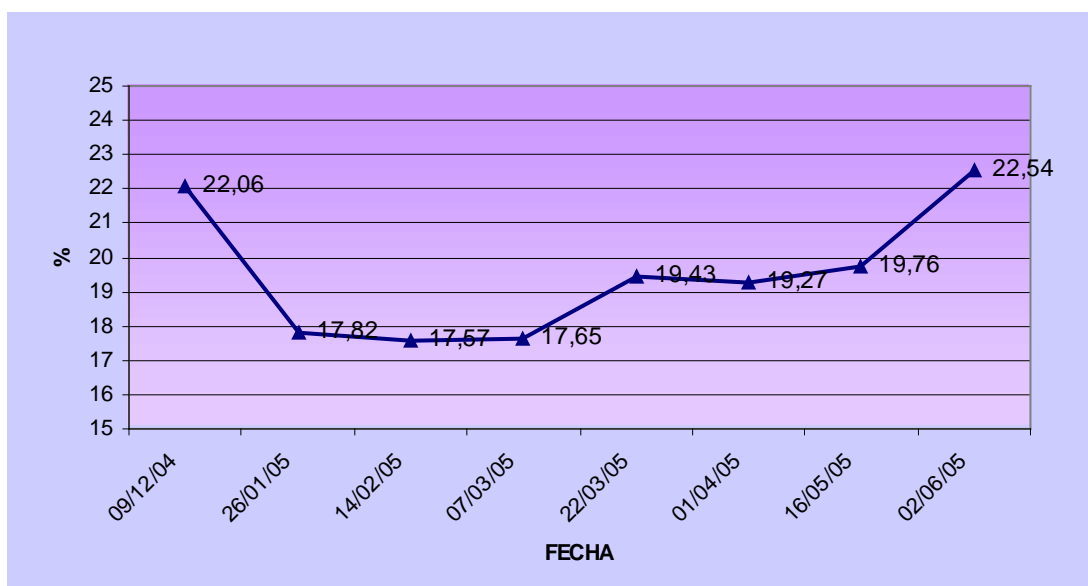


Gráfico 3: Variación de humedad durante el proceso (Quito, 2005)

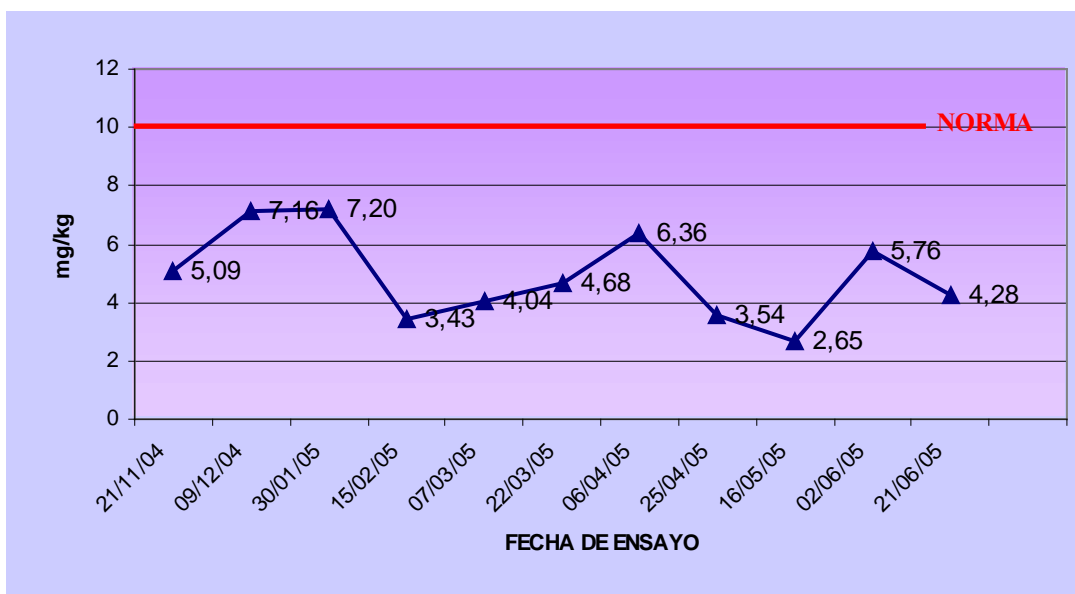


Gráfico 4: Concentración de cadmio en suelos biorremediados (Quito, 2005)

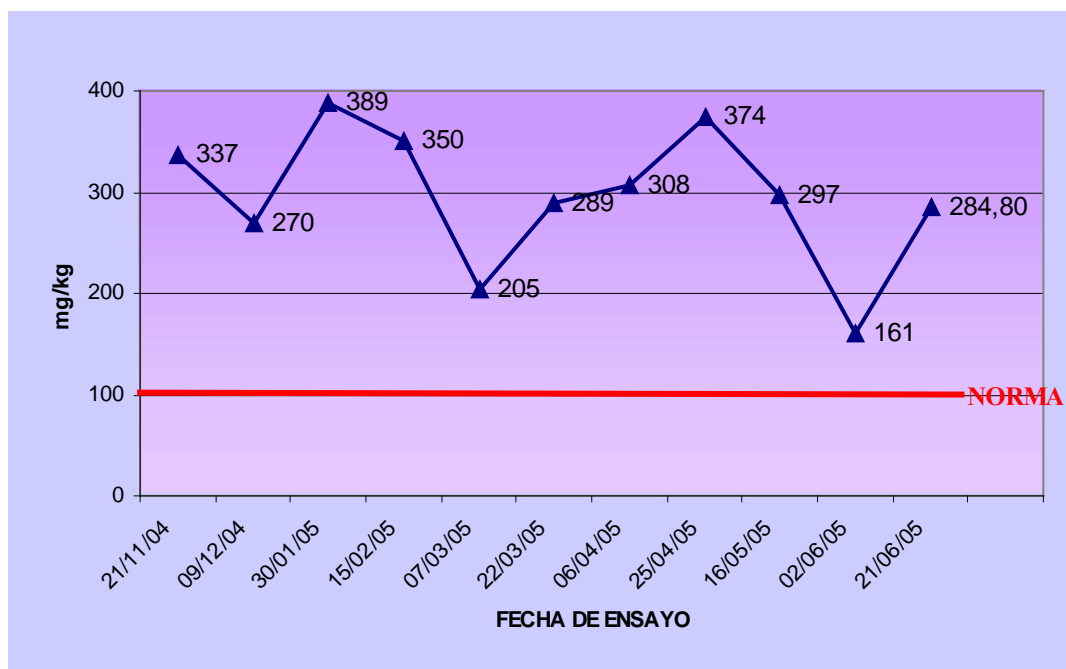


Gráfico 5: Concentración de níquel en suelos biorremediados (Quito, 2005)

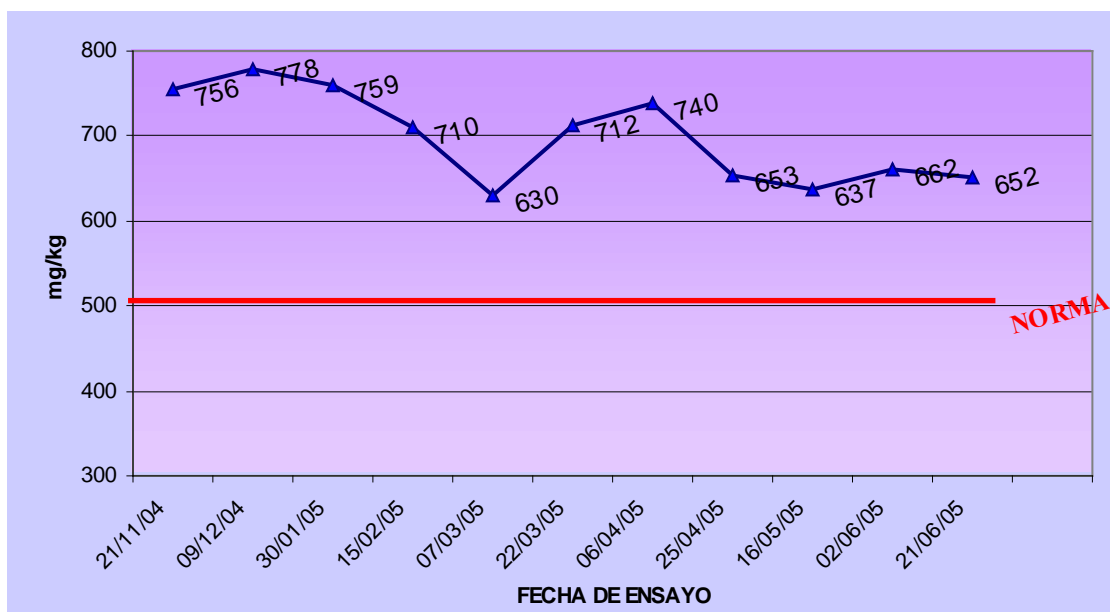


Gráfico 6: Concentración de plomo en suelos biorremediados (Quito 2005)

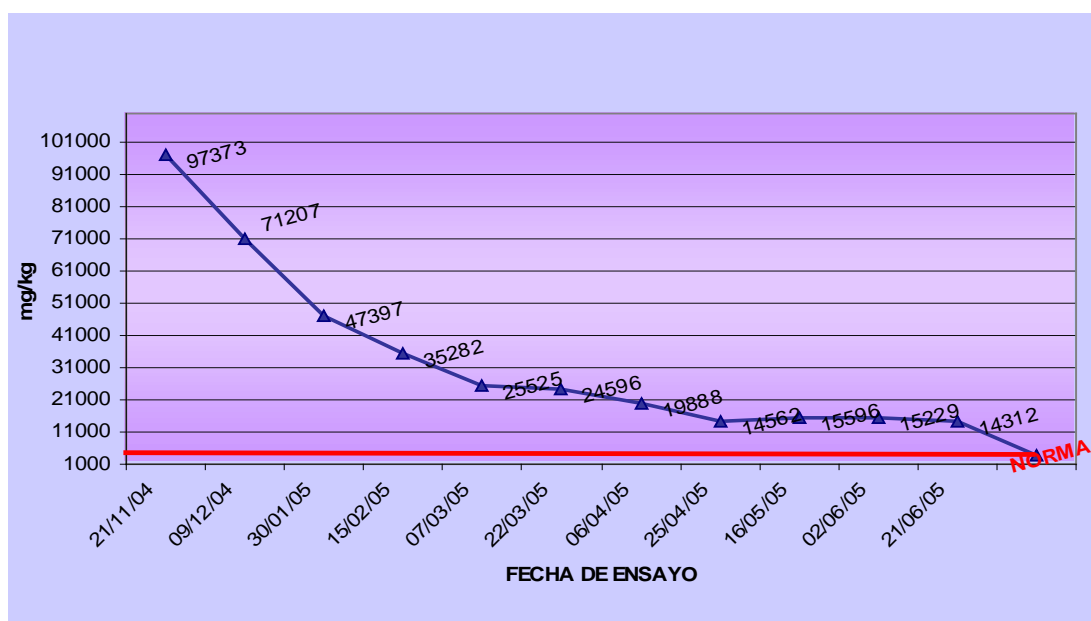


Gráfico 7: Concentración de hidrocarburos totales en suelos biorremediados (Quito, 2005)

4.3 Presentación Gráfica de los resultados obtenidos vía lixiviado

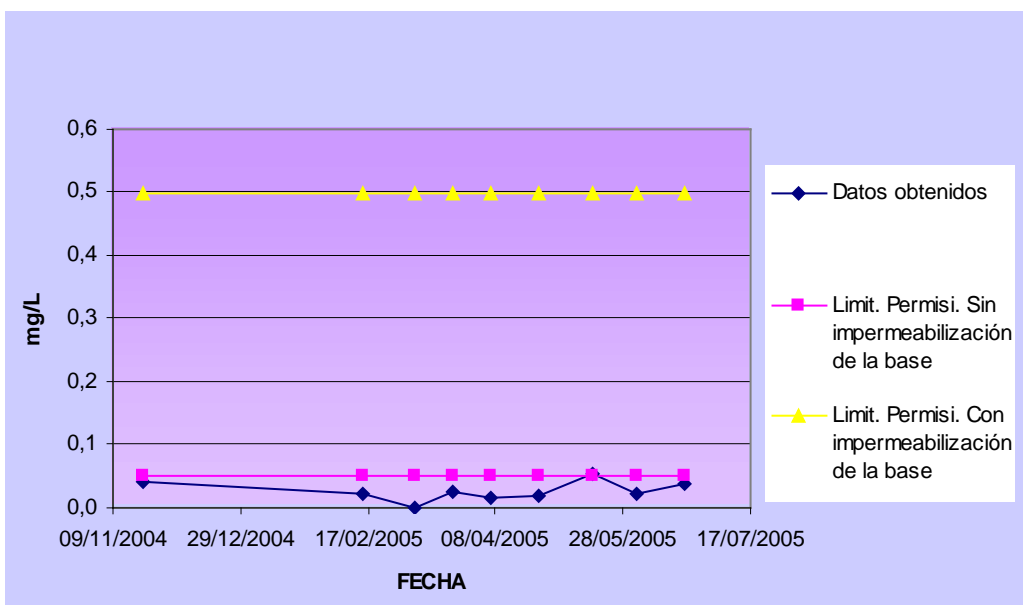


Gráfico 8: Concentración de cadmio en el lixiviado de suelos biorremediados (Quito, 2005)

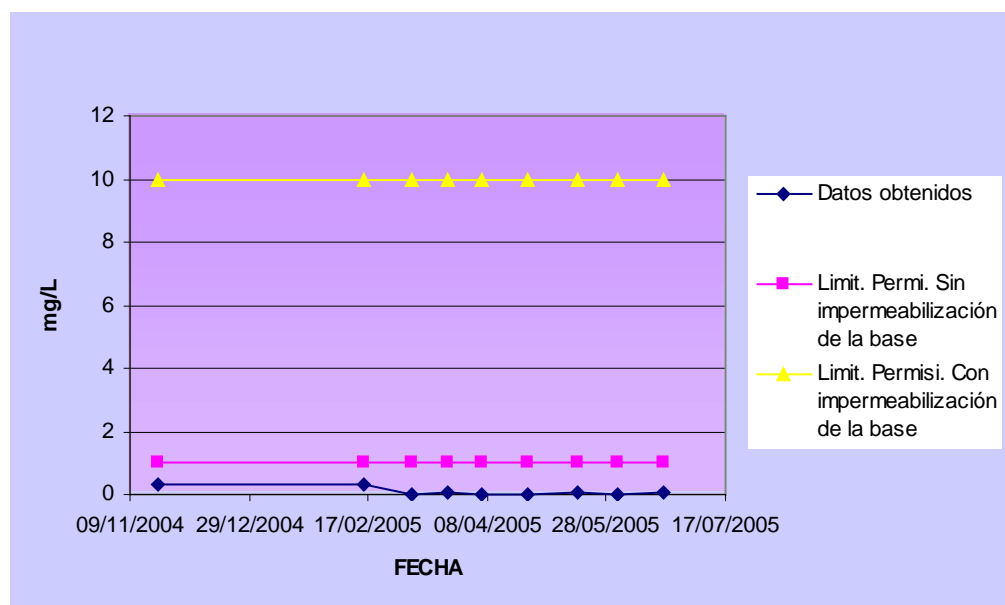


Gráfico 9: Concentración de cromo total en el lixiviado de suelos biorremediados (Quito, 2005)

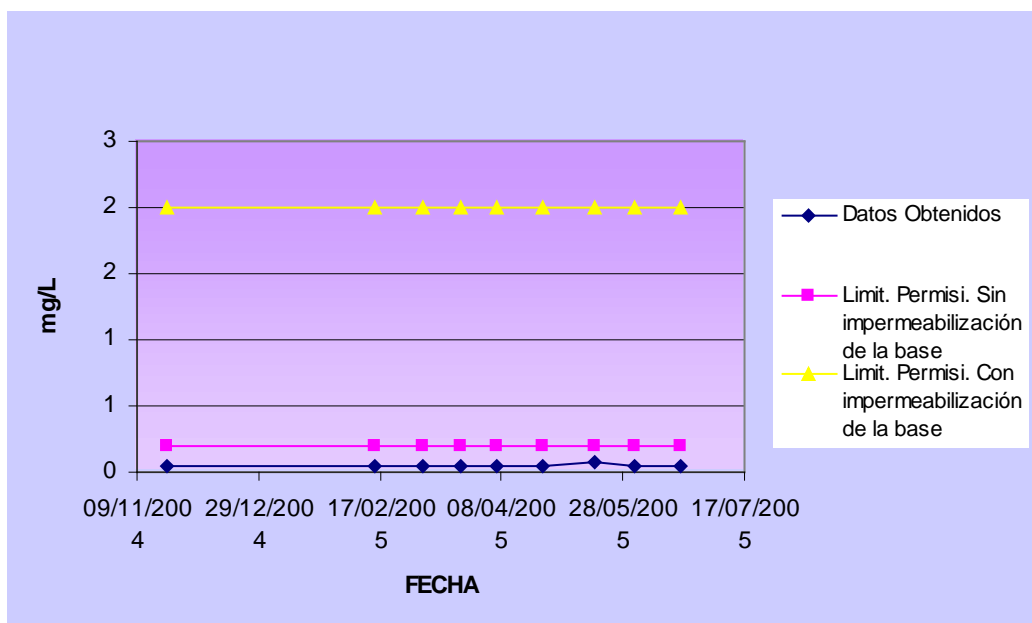


Gráfico 10: Concentración de vanadio en el lixiviado de suelos biorremediados (Quito, 2005)

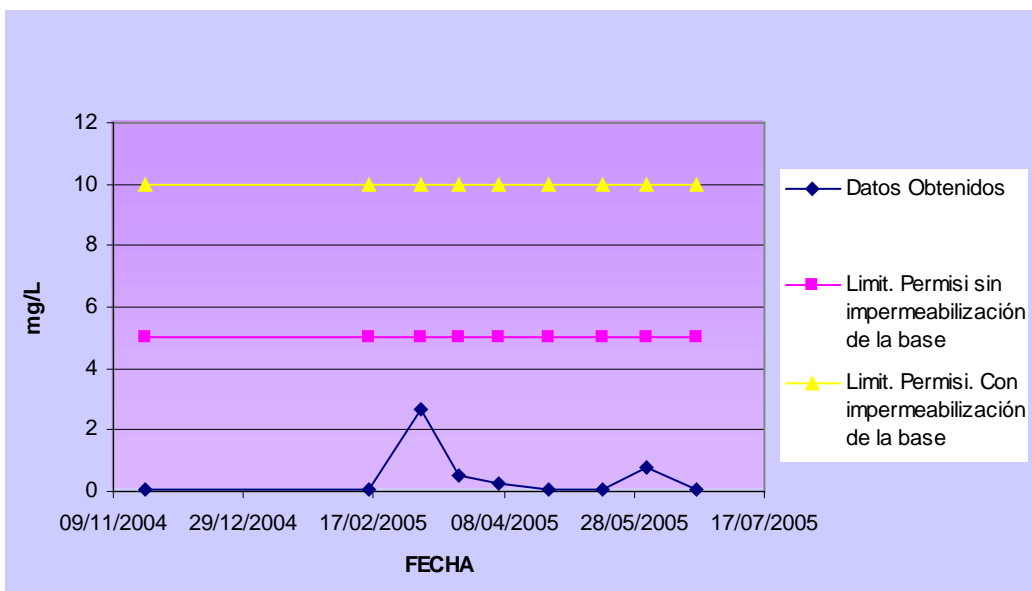


Gráfico 11: Concentración de bario en el lixiviado de suelos biorremediados (Quito, 2005)

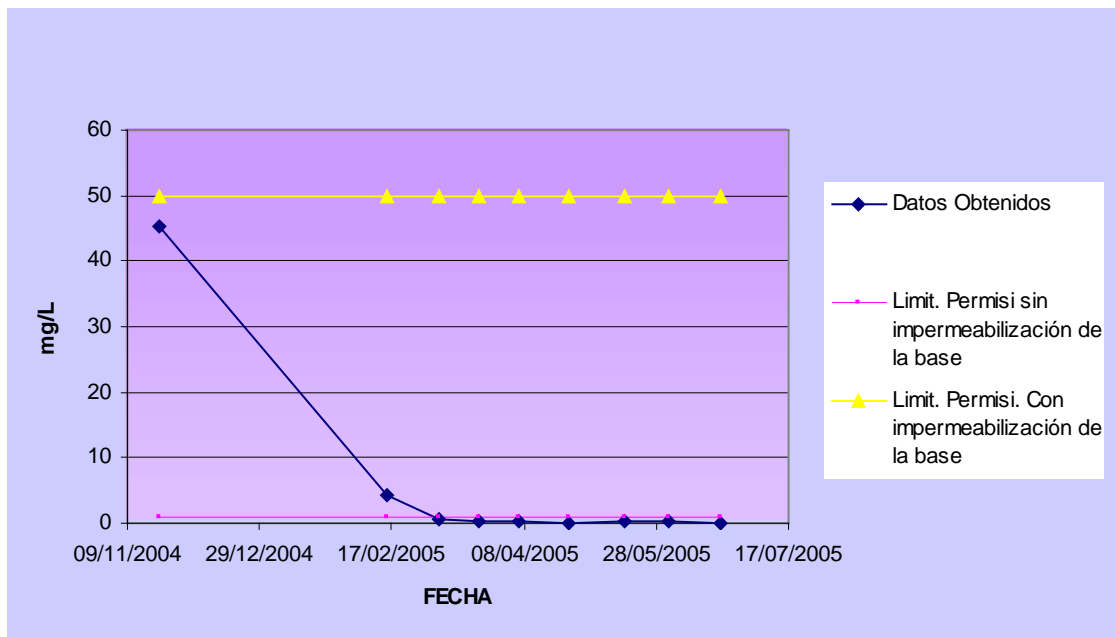


Gráfico 12: Concentración de TPH en lixiviado de suelos biorremediados (Quito, 2005)

4.4 Análisis Estadístico de los resultados obtenidos vía suelo

Cuadro 5: Análisis estadístico para temperatura (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

TEMPERATURA			
No de orden	Valor Experimental °C	Probabilidad (%)	V. Experimental desc. °C
1	32	7,7	43
2	33	15,4	41
3	32	23,1	41
4	37	30,8	39
5	37	38,5	39
6	38	46,2	38
7	39	53,8	37
8	41	61,5	37
9	43	69,2	33
10	41	76,9	32
11	39	84,6	32
12	31	92,3	31

Percentiles	Temperatura °C	Valores notables	Temperatura °C
10	43	Máximo	43
25	41	Mínimo	31
50	38	Promedio	37
90	33	desv. estándar	4

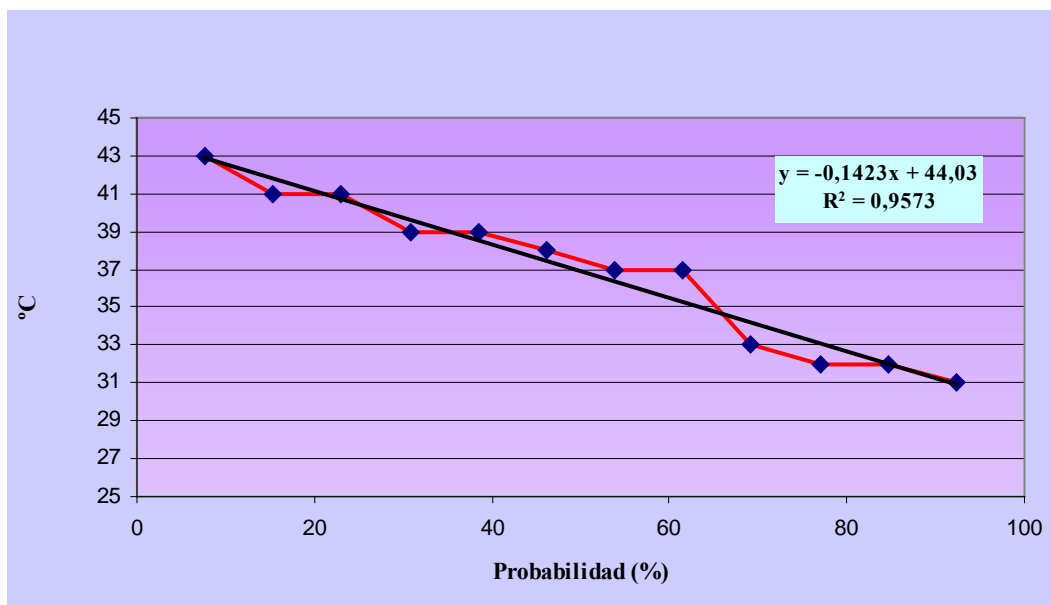


Gráfico 13: Ajuste lineal para temperatura (Quito, 2005)

Cuadro 6: Análisis estadístico para pH (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

pH			
No de orden	Valor experimental	Probabilidad (%)	V. Experimental desc.
1	8,13	9,1	8,85
2	8,21	18,2	8,70
3	8,42	27,3	8,42
4	8,1	36,4	8,32
5	7,86	45,5	8,21
6	7,92	54,5	8,16
7	8,16	63,6	8,13
8	8,32	72,7	8,10
9	8,85	81,8	7,92
10	8,7	90,9	7,86

Percentiles		Valores notables	
10	9	máximo	8,85

25	9	mínimo	7,86
50	8	promedio	8
90	8	desv. estándar	0,32

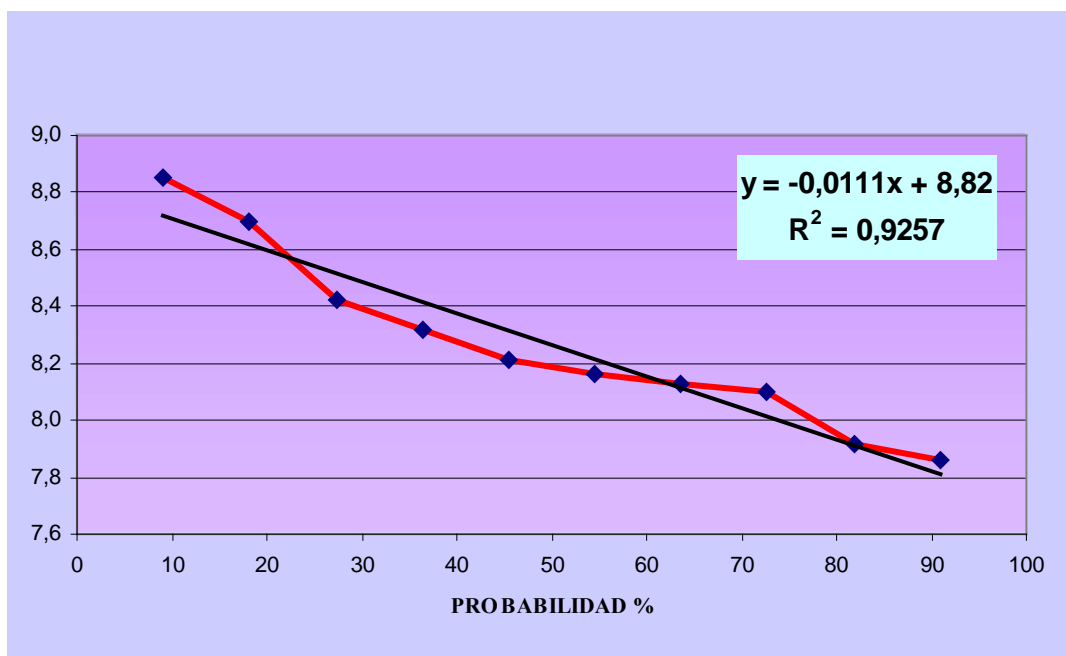


Gráfico 14: Ajuste lineal para pH (Quito, 2005)

Cuadro 7: Análisis estadístico para humedad (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

HUMEDAD			
No de orden	Valor experimental	Probabilidad (%)	V. Experimental desc. %
1	22,06	11,1	22,54
2	17,82	22,2	22,06
3	17,57	33,3	19,76
4	17,65	44,4	19,43
5	19,43	55,6	19,27
6	19,27	66,7	17,82
7	19,76	77,8	17,65
8	22,54	88,9	17,57

Percentiles	% HUMEDAD	Valores notables	% HUMEDAD
10	22	máximo	22,54

25	21	mínimo	17,57
50	20	promedio	20
90	17	desv. estándar	2

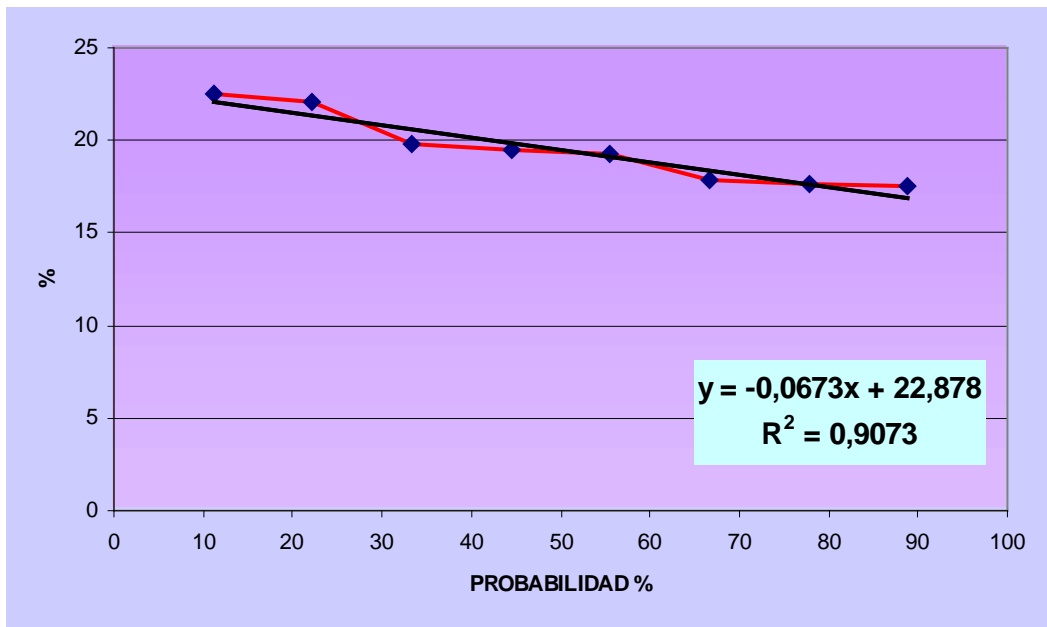


Gráfico 15: Ajuste lineal para humedad (Quito, 2005)

Cuadro 8: Análisis estadístico para cadmio (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

CADMIO			
No de orden	Valor experimental mg/kg	Probabilidad (%)	V. Experimental desc. mg/kg
1	5,1	8,3	7,2
2	7,2	16,7	7,2
3	7,2	25,0	6,4
4	3,4	33,3	5,8
5	4	41,7	5,1
6	4,7	50,0	4,7
7	6,4	58,3	4,3
8	3,5	66,7	4
9	2,7	75,0	3,5
10	5,8	83,3	3,4
11	4,3	91,7	2,7

Percentiles	mg/kg	Valores notables	mg/kg
10	7	máximo	7,20
25	6	mínimo	2,70
50	5	promedio	5
90	3	desv. estándar	2

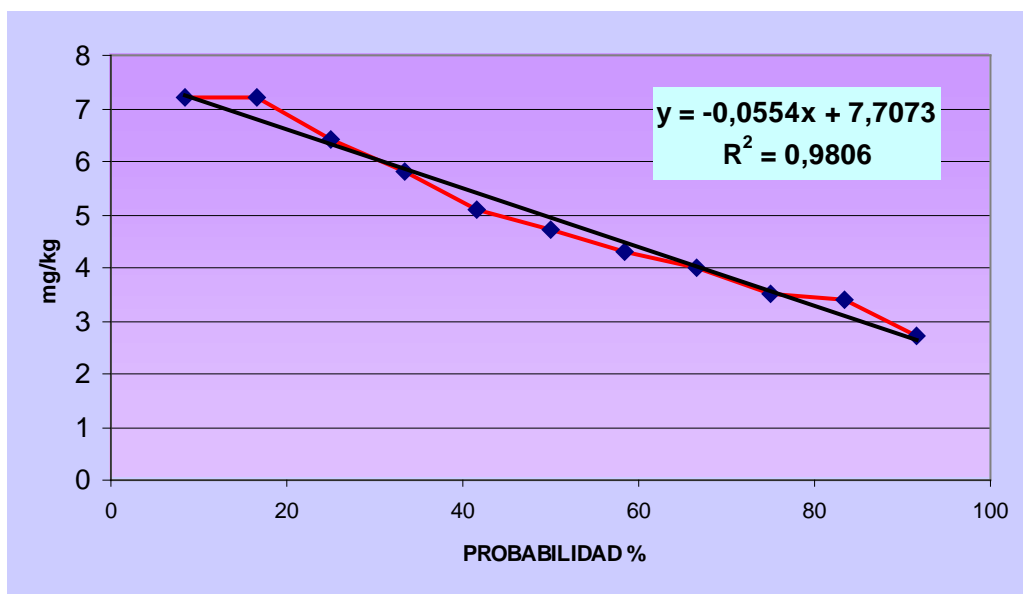


Gráfico 16: Ajuste lineal para cadmio (Quito, 2005)

Cuadro 9: Análisis estadístico para níquel (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

NÍQUEL			
No de orden	Valor experimental mg/kg	Probabilidad (%)	V. Experimental desc. mg/kg
1	337	8,3	389
2	270	16,7	374
3	389	25,0	350
4	350	33,3	337
5	205	41,7	308
6	289	50,0	297
7	308	58,3	289
8	374	66,7	285
9	297	75,0	270
10	161	83,3	205
11	285	91,7	161

Percentiles	mg/kg	Valores notables	mg/kg
10	392	máximo	389,00
25	356	mínimo	161,00
50	297	promedio	297
90	202	desv. estándar	68

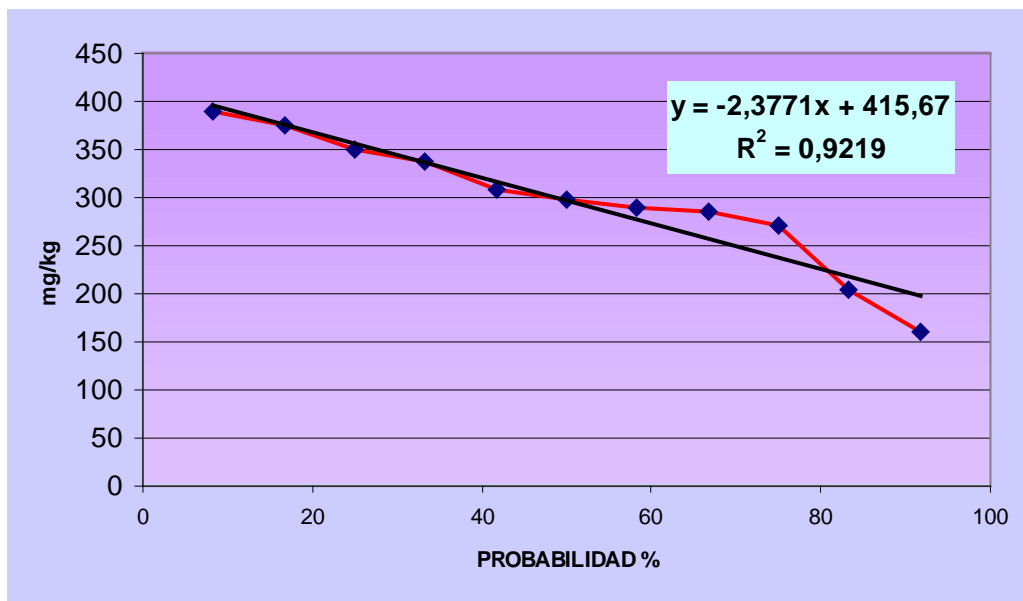


Gráfico 17: Ajuste lineal para níquel (Quito, 2005)

Cuadro 10: Análisis estadístico para plomo (Método de Hanssen) (Quito, 2005)

PLOMO			
No de orden	Valor experimental mg/kg	Probabilidad (%)	V. Experimental desc. mg/kg
1	756	8,3	778
2	778	16,7	759
3	759	25,0	756
4	710	33,3	740
5	630	41,7	712
6	712	50,0	710
7	740	58,3	662
8	653	66,7	653
9	637	75,0	652
10	662	83,3	637
11	652	91,7	630

Percentiles	mg/kg	Valores notables	mg/kg
10	776	máximo	778,00
25	747	mínimo	630,00
50	699	promedio	699
90	622	desv. estándar	54

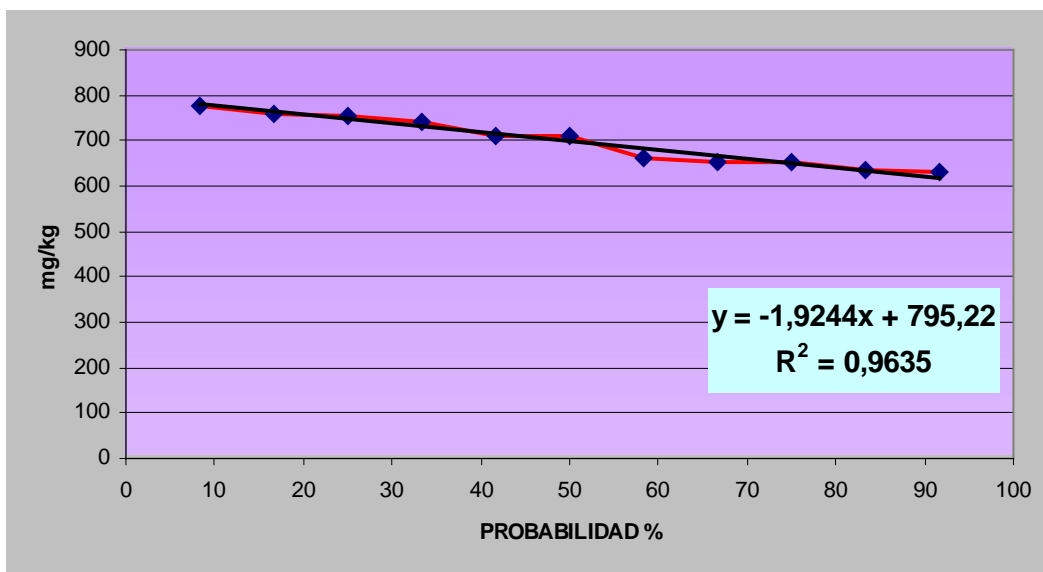


Gráfico 18: Ajuste lineal para plomo (Quito, 2005)

Cuadro 11: Reducción de TPH en el proceso de biorremediación (Quito, 2005)

REDUCCIÓN DE TPH	
Días Transcurridos	Valor Experimental mg/kg
0	97373
18	71207
70	47397
86	35282
107	25525
122	24596
137	19888
156	14562
178	15596
195	15229
214	14312

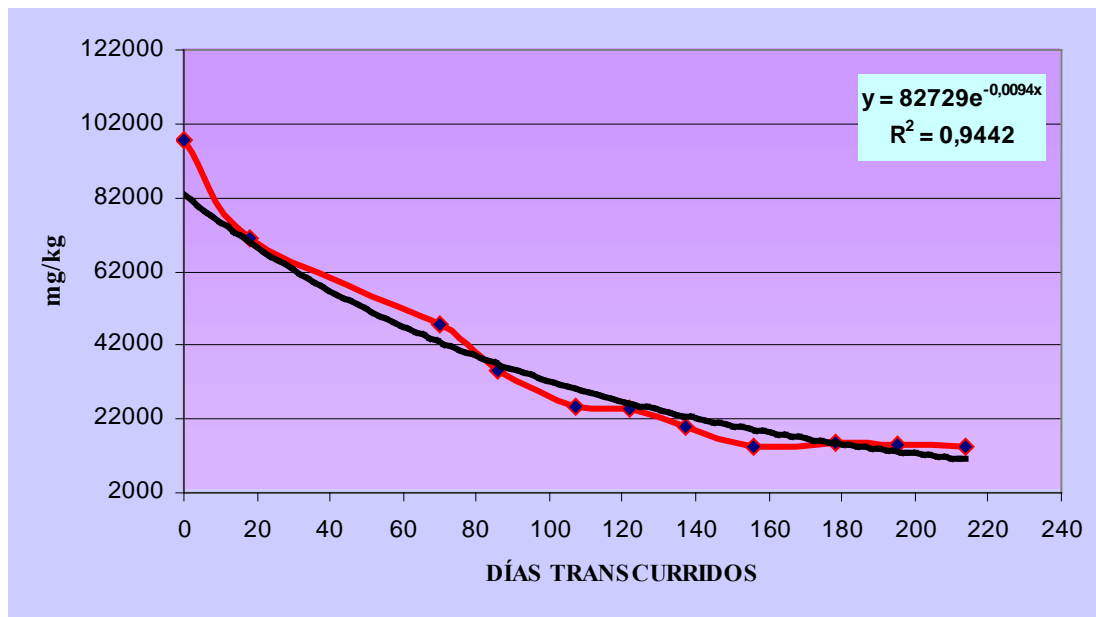


Gráfico 19: Reducción de TPH (Quito, 2005)

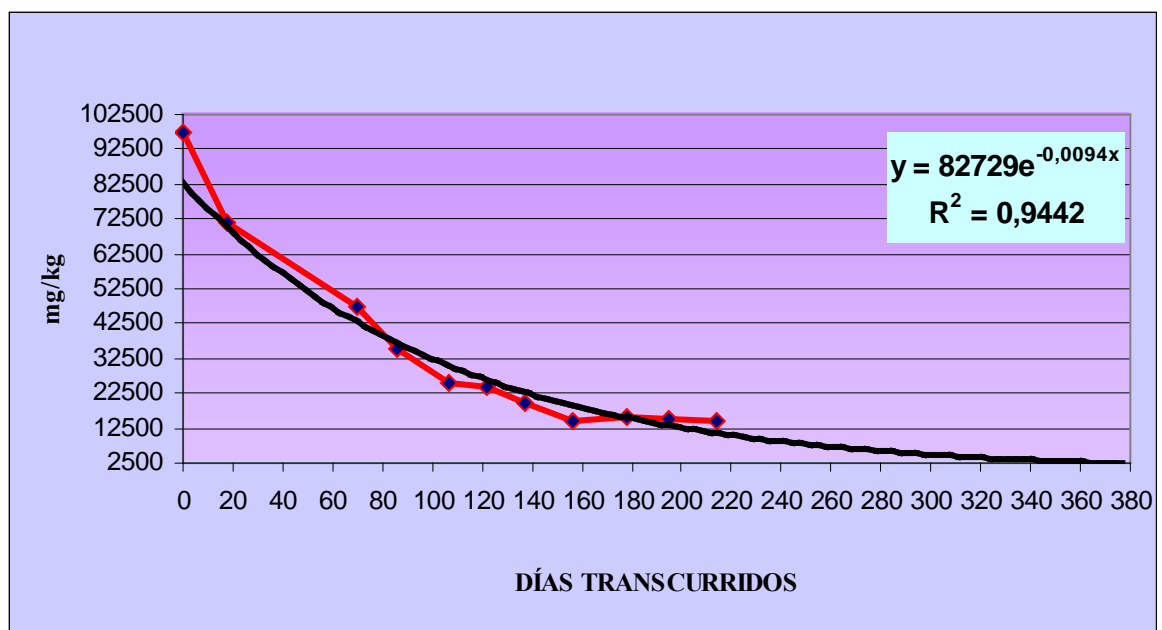


Gráfico 20: Reducción de TPH con extrapolación (Quito, 2005)

CAPITULO V

DISCUSIÓN

- Como se observa en el cuadro 3 constan los resultados de los datos obtenidos a lo largo de todo el proceso para TPH's (en el suelo) y en el gráfico 7 se puede evaluar la variación de estos datos. Durante los primeros 5 meses de noviembre de 2004 a abril de 2005, se puede apreciar un descenso considerado en la concentración de hidrocarburos, esta disminución de las concentraciones es alta llegando a un promedio aproximado de 21000 ppm. Durante los siguientes 2 meses de mayo a junio de 2005 se ve claramente que la tendencia a disminuir ya no es la misma, produciéndose una suspensión del proceso, se puede ver que la curva se vuelve asintótica. La suspensión del proceso se debe a un exceso de humedad que se evidenció en el lecho, la excesiva humedad provocó una saturación de los poros

provocando la anaerobiosis y paralelamente el lavado de los nutrientes necesarios para las bacterias.

- Como se puede notar en el gráfico 4, desde el inicio del tratamiento la concentración de cadmio se encuentra por debajo del límite permisible (10 ppm) que establece el Reglamento 1215 en el anexo 2 tabla 6 que es de 10 ppm. El promedio es de 4,9 miligramos de cadmio por cada kilogramo de suelo.
- En el gráfico 5 se deduce que los datos obtenidos para níquel son muy variables, se puede observar claramente que en los diferentes meses de tratamiento existen incrementos y disminuciones en las concentraciones del metal, sin embargo en ninguna de las muestras se cumple con el Reglamento 1215 que determina que debe ser menor a 100 ppm. El promedio de níquel en el sistema es de 207 ppm.
- En el gráfico 6 se puede apreciar que los datos de plomo se han mantenido durante los 5 primeros meses del proceso, en los últimos dos meses se puede notar que la concentración se ha reducido, sin embargo no es lo suficiente para cumplir con el límite permisible que establece el Reglamento 1215 que es de menos de 500 ppm en el suelo, el promedio de plomo en el sistema es de 699 ppm.
- En el gráfico 1 se aprecia que la temperatura del proceso se ha mantenido en un rango de 31 a 43 °C, los dos primeros meses se registró un promedio de 32° C, y entre febrero y abril se pueden notar valores más altos con un promedio de 40 °C, Si se compara el incremento de temperatura con la disminución de la concentración de TPH's se puede advertir que a mayor temperatura mayor actividad microbiana y por lo tanto mayor reducción de la concentración de TPH's.
- En la etapa en donde se registró mayores temperaturas, se apreciaron cambios visibles como la emisión de vapor cada vez que se mezclaba el material. La aireación del lecho ayuda a regular su temperatura y facilita la incorporación de oxígeno al suelo.
- Los microorganismos requieren condiciones mínimas de humedad para su crecimiento. El agua sirve como medio de transporte porque los organismos toman

los nutrientes de la fase líquida. Sin embargo un exceso de humedad inhibirá el crecimiento bacteriano al reducir la concentración de oxígeno en el suelo, porque en el lecho se saturan los poros e impiden el paso de oxígeno que es indispensable para las bacterias aerobias. El exceso de humedad produce también una pérdida de nutrientes del sistema, porque estos son lavados y consecuentemente son desperdiciados.

- A lo largo del proceso se constató visualmente que durante los primeros 5 meses la humedad era deficiente y fue necesario incorporar agua al sistema para ayudar a mantener las condiciones, el agua añadida permitió mantener la actividad bacteriana que se evidencia en los resultados obtenidos en estos meses, sin embargo en los dos últimos meses existió un exceso de agua en el sistema debido a un mal manejo operativo, lo que se ve reflejado en un estancamiento del proceso como se puede notar en el gráfico 7, la suspensión del proceso coincide con las fechas de mayo a junio en donde la cantidad de agua del sistema fue abundante.
- La cantidad de agua añadida sirve fundamentalmente para humectar el suelo, sin embargo se puede añadir agua para modificar la temperatura del suelo, al tener un excedente de humedad la temperatura del lecho disminuye y esta puede ser una razón por la que la temperatura del suelo ha disminuido notablemente los últimos meses.
- El pH del suelo afecta significativamente la actividad microbiana. Como se puede ver en el gráfico 2 la variación del pH a través de todo el proceso no ha sido apreciable, por lo contrario, se ha mantenido en un rango entre 7 y 9. Eweis en su libro Principios de de Biorrecuperación, hace referencia al pH y manifiesta que la mayoría de microorganismos se desarrollan mejor en un pH de 6 a 9, encontrándose las condiciones óptimas para su crecimiento entre 7 y 8. Por lo tanto se puede decir que el pH de nuestro sistema se ha encontrado en las condiciones óptimas, con un promedio de 8.2.
- En el gráfico 8 se puede notar que los valores medidos para la concentración de cadmio en el lixiviado se encuentran bajo los límites permisibles que establece la

norma 1215 en el anexo 2 tabla 7 que es $<0,05$ mg/L, con excepción de un punto que se puede atribuir a un error de medida o de análisis..

- Las concentraciones de cromo total en el lixiviado se encuentran bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 en el anexo 2 tabla 7 que es <1 mg/L (Ver gráfico 9)
- Las concentraciones de vanadio en el lixiviado se encuentran bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 en el anexo 2 tabla 7 que es $<0,2$ mg/L (Ver gráfico 10)
- En el gráfico 11 se puede apreciar las concentraciones de bario en el lixiviado, todos los valores se encuentran bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 en el anexo 2 tabla 7 que es <5 mg/L.
- En el gráfico 12 se puede observar las concentraciones de TPH en el lixiviado, al inicio del tratamiento se tiene un valor de $45,2$ mg/L este valor se encuentra bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 en el anexo 2 tabla 7 que es de 50 mg/L siempre y cuando los lodos sean dispuestos en un lugar con impermeabilización en la base, también se puede distinguir que los sucesivos datos obtenidos en laboratorio se encuentran bajo los límites permisibles que establece la misma norma que es <1 sin impermeabilización de la base.
- En el cuadro 5 se puede ver el análisis estadístico para temperatura, existe el 10% de probabilidad que durante el proceso la temperatura sea igual o mayor que 43°C y el 90% de probabilidad que sea igual o mayor a 33°C .
- En el análisis estadístico para pH (cuadro 6) se puede distinguir que existe el 90% de probabilidad que el pH sea igual o mayor a 8.
- En el cuadro 7 se puede notar que existe un 90% de probabilidad que la humedad sea igual o mayor a 17%.

- En el análisis estadístico para cadmio cuadro 8, se puede estimar que existe un 90% de probabilidad que la concentración de cadmio sea de 3 mg/kg o mayor y un 10% de probabilidad que sea 7 mg/kg o hasta 7.2 mg/kg.
- En el cuadro 9 se puede evaluar que existe una probabilidad del 90% que las concentraciones de níquel sean de 202 mg/kg o mas y un 10% de probabilidad que sean de 392 mg/kg.
- En el cuadro 10 se puede ver que existe un 90% de probabilidad que la concentración de plomo sea igual o mayor que 622 mg/kg y un 10% de probabilidad que sea igual o mayor a 776 mg/kg.
- En el gráfico 19 se puede observar que después de 214 días de tratamiento se tiene una reducción de un 85% en la concentración de TPH y en gráfico 20 se puede estimar el tiempo de tratamiento requerido para cumplir con el límite permisible que establece la norma que es de < 2500 para uso agrícola, que sería de 373 días aproximadamente.
- La aireación del lecho se realizó cada 4 días aproximadamente, de esta manera el sistema se mantuvo oxigenado.
- La cantidad de materia orgánica en los 3 primeros meses no fue la suficiente, esto se debió a que existían limitaciones para conseguir el material orgánico, en los siguientes meses la cantidad de materia orgánica incorporada al sistema aumentó, lo que suministró una mayor cantidad de nutrientes al sistema.
- La materia orgánica colocada en el lecho es reducida a pedazos pequeños, esto ayuda a aumentar la velocidad de degradación de la materia e incrementar la superficie de contacto.
- En el primer mes de tratamiento se percibía un fuerte olor a hidrocarburo, el color del material era bastante oscuro casi negro debido a la presencia del hidrocarburo, la consistencia de la mezcla era poca homogénea y se encontraban gran cantidad de wipes, estos provenientes de la planta de tratamiento.

- En los meses de enero y febrero se pudo notar que el olor a hidrocarburo había disminuido considerablemente, la consistencia de la mezcla era más homogénea, con mejor porosidad y fácil de mezclar.
- En los meses de febrero a abril, se constató físicamente que el proceso mejoró, el lecho presentaba buenas condiciones de aireación, la humedad era uniforme a lo largo de toda la cama, el olor a hidrocarburos disminuyó notablemente, al remover el material ya no se encontraban pedazos de wipes y la mezcla era mucho mas ligera, homogénea y manejable.
- Para el mes de junio la cama no presenta olor a hidrocarburo, el color del material es oscuro con la diferencia que no se observó presencia de aceite, el material es bastante manejable y homogéneo.
- Hay que señalar que los parámetros de TPH, cadmio, níquel, plomo, bario, cromo total, vanadio fueron analizados porque son los requeridos por la tabla 6 y por la tabla 7 del Reglamento Ambiental 1215 para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (Ver tabla 3 y 4)
- Los lodos que fueron tratados procedían de residuos almacenados por la empresa durante 6 años aproximadamente, esto aumenta la dificultad de degradación, porque los lodos presentan mayor acumulación de contaminantes.
- El Biosoil, producto utilizado como componente fundamental para esta biorremediación, es un producto que favorece a la disminución de TPH's.
- El Biosoil está compuesto de minerales no metálicos que son conocidos como zeolitas, éstas actúan como tamices moleculares y sirven para adsorber metales pesados, como se puede ver en los resultados de los análisis en el lixiviado las zeolitas han formado papel fundamental de este proceso, todos los metales analizados en el lixiviado se encuentran bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 en el anexo 2 tabla 7.

- En la fotografía 8 se puede notar una clara disminución del material en el lecho, esto se debe a que a medida que transcurre el tiempo los contaminantes se van degradando y esto produce una pérdida de material en el sistema.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.2 Conclusiones

- El empleo de la técnica de lechos superficiales utilizando zeolitas y ácidos húmicos es una buena alternativa que ayuda a la biodegradación de hidrocarburos, como consecuencia del proceso se tiene una reducción de TPH's en el suelo del 85.3 %.
- Los lechos superficiales a ser utilizados en este tipo de tratamientos deben ser cubiertos para impedir la inundación de las camas y además, una base impermeabilizada para reducir la posibilidad de contaminación a niveles freáticos.

- La cascarilla de arroz que se utiliza para estabilizar los lodos al inicio del tratamiento, es un elemento fundamental para el proceso, esta proporciona cuerpo al lodo, le da porosidad y estabilidad y convierte al lodo en una mezcla más manejable, además es un excelente adsorbente de metales pesados por un tiempo hasta que las moléculas de lignina que son base elemental de la cascarilla se rompan producto de la biodegradación y los libera.
- Es necesario que exista un control operativo riguroso y un seguimiento periódico de los parámetros de control, de esta forma se pueden tomar las acciones correctivas en el caso de ser requeridas por el sistema de tratamiento.
- La temperatura es un factor muy importante que debe ser controlado para que la biorremediación se de de una forma efectiva, ya que los microorganismos son muy sensibles a los cambios de temperatura. El incremento de temperatura es beneficioso para el tratamiento porque es un indicador del incremento de la actividad microbiana, que da como resultado la disminución de la carga contaminante expresada como concentración de TPH's.
- La humedad es un parámetro determinante en este tipo de sistemas y debe ser controlado para no detener la actividad bacteriana.
- El tiempo de almacenamiento de los lodos influye en el proceso ya que los hidrocarburos se tornan más complejos y difíciles de degradar.
- La variación en la concentración de metales pesados podría deberse a la liberación de trazas de metales pesados procedentes de la degradación de los hidrocarburos y de la materia orgánica incorporada para el tratamiento. Es necesario mencionar que el material orgánico utilizado en el sistema es proveniente de la zona en estudio que tiene cierto grado de contaminación por el sector hidrocarburífero en el que se encuentra.
- De los 6 parámetros analizados mediante el método estadístico de Hanssen se ha determinado que el coeficiente de correlación lineal se aproxima bastante a 1, el

rango de oscilación es de 0,90 a 098, por lo que se puede decir que el método es aplicable.

- Los metales y TPHs analizados en el lixiviado se encuentran bajo los límites permisibles que establece la norma 1215 anexo 2 tabla 6.
- La ecuación que más se ajusta para predecir la remoción de TPH hasta llegar a los límites permisibles es $y = 82729e^{-0,0094x}$, si reemplazamos x con un valor de 372,26 días entonces $y = 2500$ mg/kg, lo que quiere decir que; matemáticamente el tiempo estimado de tratamiento es de 373 días aproximadamente (Ver gráfico 20)
- La humedad que se reporta según los análisis de laboratorio es cuestionable ya que es considerablemente baja, si la humedad registrada sería real la biodegradación que se ha realizado en el proceso no sería posible, ya que para poder tener buenos niveles de biodegradación se requieren condiciones de humedad mayores a 40%.

6.3 Recomendaciones

- Realizar un tratamiento adecuado de las aguas residuales del campamento es determinante para la calidad de los lodos, por esto se debe poner especial énfasis en el tratamiento químico de las aguas. Los agentes químicos que se emplean deben ser biodegradables.
- Mejorar el manejo operativo, además de un monitoreo periódico y un seguimiento adecuado de los parámetros de control, ayudará a una óptima reducción de los contaminantes.
- Es necesario concluir el proceso de biorremediación para la reducción de TPH's hasta cumplir la normativa ambiental vigente y después de esto ocuparse de la eliminación de metales pesados.

- Durante la extracción de los lodos y el proceso en general es importante que se utilice equipo de seguridad (guantes, mascarilla y gafas de seguridad). Cabe anotar que los microorganismos empleados en el sistema no son patógenos, pero debido a la elevada concentración de microorganismos presentes en el lecho, la manipulación inadecuada de estos, podría generar problemas de salud relacionadas con hongos y bacterias.
- Se recomienda prohibir el ingreso de personas ajenas al área. En caso de visitas técnicas y para efecto de demostraciones es indispensable el uso de equipo de seguridad que incluya mascarilla y no debe permitirse la manipulación de los productos.
- Utilizar normas de seguridad industrial.
- Como alternativa para reducir metales pesados se recomienda la fitoremediación, mediante la utilización de pasto elefante, esterilla y/o plantas propias de pantano, que acumulan metales pesados en sus estructuras (raíces, tallos y hojas) y los transforman en formas biológicamente inactivas.
- Los suelos tratados deben ser mezclados con zeolita en polvo, una vez tratados con zeolita y comprobada su eficacia se los puede disponer en las jardineras construidas en el perímetro de la planta.
- Estabilizar los residuos del tratamiento mediante encapsulantes, como hormigonado o vitrificación para posteriormente ser depositados en el relleno sanitario en forma segura, no sin antes realizar pruebas de lixiviación.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFÍA

- Alexander, M. 1981. *Biodegradation of Chemicals of 'Environmenlal Concern Science*, vol. 211, 9 p.
- Alexander, M. 1977. *Introduction to soil microbiology*. Second edition. New York, NY.
- Ambientum Revista, 2003. www.ambientum.com/revista/2003_03/CARBON
- Aronstein, B., N., Cavillo, y Alexander M. 1991. *Effects of Surfactants at Low Concentratiosion the Desorption and Biodegradation of Sorbed Aromatic Compounds in Soil*. Environmetal Science and Technology. Vol. 25. No 10. 1728 – 1731p.

- Atlas, R., 1991: *Microbia Hydrocarbon Degradation-Biorremediation of Oil Spills*. Journal of Chemical Technical Biotechnol, vol. 52. págs. 149-156.
- Atlas, R., Bartha, R. 1987. *Microbial Ecology: Fundamentals and Aplications.*, 2da edición. Menlo Park, CA.
- Atlas, R. M. 1981. *Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective.*" Microbiol. Rev. 45. 180-209p.
- Bartha, R, 1999. *Biotechnology of Petroleum Pollutant Biodegradation*. Microbial Ecology, vol. 12. 155-172p.
- Bluestone, M.1986. *Microbes to the rescue*. Biosurfactants on the bioavailability of hydrophobic organic pollutants in subsurface Chem. 34-40p.
- Breck, D. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*, New York.
- Calderón., F. 2002. La Cascarilla de Arroz “Caolinizad Una Alternativa para Mejorar la Retención de Humedad como Sustrato para Cultivos Hidropónicos. Bogotá D.C., Colombia.
- Caplan J.A. 1993. *The Worlwide Biorremediation Industry: Prospects for Profit Trends in Biotechnology*. Vol 11, 320-323p.
- Cerniglia., R. 1984. *Microbial Melabolism of Polycyclic Aromaric Hydrocarbons*. Advances in Applied Microbiology, vol. 30. 31-69p.
- Chelishchev N.F. 1991. *Composite sorbent on the basis of Manganese Zeolitas*. Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores, 223-226p.

- Crawford, S. L., Johnson, G. E. and Goetz, F. E. 1993. *The potential for Bioremediation of soils containing PAHs by composting*. Compost Science & Utilization. 41-47p.
- Crites, R., G., Tchobanoglous. 2000. *Tratamiento de Aguas Residuales en Pequeñas Poblaciones*. McGraw-Hill. Santafé de Bogotá. 668 p.
- Dzombak., D. A. y Luthy, R. G. 1991. *Estimating Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils*. Soil Science, vol, 137, 292-308p
- Eichhorn H, Ann. 1858. *Physic Chemistry*. 105 – 130. Poggendorf
- Environments. Rev. Int. Contam. Ambient. 16(4): 193-203
- Ercoli, E.; Gálvez, J.; Di Paola, M.; Cantero, J.; Videla, S.; Medaura, M.; Bauzá, J. 2001. *Laboratorio de Bioprocesos*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza.
- Ercoli, E, Di Paola, M; Cantero, J. *Análisis y Evaluación de parámetros críticos en biodegradación de hidrocarburos en suelo*. Laboratorio de Bioprocesos; UN de Cuyo, Argentina, 2000
- Ercoli, E.; Galvéz, J; Videla, C.; Cursi, E; Calleja, C. 1999. *Biorremediación de suelos contaminados con Hidrocarburos*. INGEPET 99, Lima. Perú.
- Evans, W.C y Fuchs, G. 1988. Anaerobic Degradation of Aromatic Compunds, *Anual Review of Microbiology* , Ornston, Palo Alto.
- Eweis J, Ergas S, Chang D, Schroeder E. 1999. *Principios de biorrecuperación*. Mac Graw Hill.

- Fuentes, G., Iznaga. 1998. Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, IMRE Universidad de La Habana, CUBA, Inst. Superior Minero Metalúrgico, Moa, Holguín, CUBA, *Eliminación de Metales Tóxicos mediante Zeolitas Naturales*.
- Gibson, D. T. 1988. *Microbial Metabolism of Aromatic Hydrocarbons and the Carbon Cycle*. Microbial Metabolism and the Carbon Cycle, Hagedorn, S. R..
- Gray, T, R. y Williams, S, T. 1971. *Soil Microorganisms*. Edimburgo
- Gualoto, M. (2004). Ficha Técnica y Descripción del Biosoil. Quito – Ecuador.
- Gualoto, M (2004). Plan de Manejo Ambiental de la compañía Weatherford.
- Handson, R. S.y Kunz, D. A. (Ed.).Harrdwood Academia Publishers.
- Hoyle, R. 1991. *EPA moves on bioremediation. Biotechnology*. 9:10-34p.
- King, R, B., Long, G.M. y Sheeldon, J,. (1992): Practical Envionmental Biorremediation Lewis Publishers, Boca Ratón, FL.
- La Grega MD, Buckingham PL, Evans, JC and Environmental Resources Management, 2001
- Leahy, J. G. y Colwell, R. R. 1990. *Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment*. Microbiology Review, vol. 54, págs. 305-315. Management (2001) Hazardous waste management. McGraw-Hill.
- Marivela, C., Guerrero, C., López, L., Sánchez, V. y Toledo, A.2002. *Metales pesados y medio ambiente*. Grupo de seminario 1-26, Barcelona, España.
- Maroto, A, M Esther y Quesada R, (2002) Aplicaciones de Sistemas de Biorremediación de Suelos y Aguas Contaminadas por Hidrocarburos.

- McEldowney. S, Hardman. D. J. y Waite. S. 1993. *Pollution: Ecology and Biotreatment*, Longman Scientific and Technical, Inglaterra.
- Mc Ghee, T Abastecimiento de agua y alcantarillado, Ingeniería Ambiental, Sexta Edición, Mc Graw Hill, Santafé de Bogotá, 1999, p.486.
- Menzie, C. A., Potocki, B. B., and J. Santodonato. 1992. "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment". *Environ. Sci. Technol.* 26:1278-1284.
- Miller, P y Poindexter, L. y. 1994. In: Gibson and Sayler. 1996. *Predictability of biorremediation performance cannot be made with a High level of confidence*. American Academic of Microbiology, Washington DC, USA.
- Ministerio de Comercio e Industrias de la República de Panamá, *Reglamento Técnico DGNTI-COPANIT 47-2000 Agua, Norma de Usos y Disposición Final de Lodos, 2000*
- Proyecto de Ordenanza para El Manejo de Lodos en el Distrito Metropolitano de Quito Municipio del Distrito Metropolitano de Quito, 22 de marzo de 2004.
- SESMA, 1995. Normativa Ambiental Chilena, Residuos Sólidos Industriales. Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente (SESMA).
- Park, K. S, Sims, R. C. y Dupont, R. R (1990): "Transformation of PAHs in Soil Systems", *Journal of Environmental Engineering*, vol. 116, número 3, mayo/junio, págs. 632-640
- Plaza G. Otero M (2001)., et al. "Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburo". *AVERMA*. Vol. 5 Pag. 63-67. 2001. ISSN 0329-5184
- Performed as part of the PETRAMAZ-Project, Ecuador, Internal Report, 28 p.

- Pitter, P. y Chudoba, J. (1990): Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Boca Ratón, FL.
- Pozzo Ardizzi M:G., Ferrari M. y Calderón G., 4tas Jornadas de Preservación de agua, aire y suelo en la Industria del Petróleo y del Gas. 3al 6 de octubre de 2000. Salta- República Argentina.
- Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador. Anexo 2, tabla 6. Decreto No. 1215, publicado en el Registro Oficial No. 265 de 13 de Febrero de 2001
- Rochkind, M. L., Blackburn J. y Sayler, G. S. 1986. *Microbial Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds* EPA/600/2-86/090.
- Ryan, J.R. Loehr, R.C y Rucker, E. (1991): Biorremediation of Organic Contaminated Soils, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 28, pags. 159 -169.
- Salgado, Rene. (2001). La Cascarilla de Arroz. Departamento de Ingeniería y Bioquímica. Instituto Técnico de Zacatepec, México. www.itzacatepec.edu.mx
- Sandoval Mata JC, Korns, J and Torrents A (2000) The influence of surfactants and McCarty, P.L (1991). Engineering Concepts for in situ Biorremediation , *Journal of Hazardous Materials*, vol 28, pags 1-11.
- Savage, P.1987. Bacteria pass a Houston cleanup test. Chem. Week, Nov. 11, 1987, p. 55- 56.
- Schmidt, W. 1991. *Suelos Contaminados Con Hidrocarburos: La Biorremediación como una Solución Ecológicamente Compatible*, Cooperación Técnica Alemana GTZ, (2000).
- Dzomback D. A. y Luthy, R. G. (1991): "Estimating Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils", *Skil Science*, vol, 137(5), págs- 292-308.

- Senior, E. and Balba, M. T. M. 1990. "Refuse decomposition. In: Senior, E. (ed.) Microbiology of landfill sites. CRC Press, Boca Raton, FL, 18-57.
- Skladany, G. J. (1992): Overview Biorremediation, en Biorremediation: The State of Practice in Hazardous Waste Remediation Operations, un seminario en directo vía satélite , patrocinado por AWMA y HWAC, 9 de enero.
- Skladany, G. J. (1992): "Overview of Bioremediation", en Bioremediation: The State of Practice in Hazardous Waste Remediation Operations, un seminario patrocinado por Air and Waste Management Association and HAWC, enero. 1992.
- Stapps, J.J. 1998. Developments in in situ Bio restoration of Contaminated Soil and Ground Water in the Netherlands.
- State Water Resources Control Board (1991): Report on Releases of Hazardous Substances from Underground Storage Tanks, 91-DCWP, Estado de California, Sacramento, CA.
- Stone, Michael.1984. Superbugs devour poisonous wastes. Eur. Chem. News Chemscope, November, 26-37.
- SUCROMILES S.A.; "Ácido Cítrico Aplicaciones", *Colombia Exporta*. 5 (20), 38 - 39 (1986).
- Szostak, R.. "Molecular sieves: principles of synthesis and identification." New York: Van Nostrand Reinhold, p524. (1989)
- TECNILASA, 2003. Dirección de investigación y Desarrollo de Productos Húmicos, TLALNEPANTLA, EDO. DE MEXICO AGOSTO
- Torres Duillo, Facultad d (2003) Facultad de Agronomía, Postgrado Ciencia del Suelo, Universidad Central de Venezuela. Maracay (Aragua), Venezuela.

- Torres, Nancy. (2003). Tesis profesional. Biorremediación en suelos contaminados con petróleo – Escala laboratorio. Universidad Nacional de Salta.
- Torres, R.D. 2003. El papel de los microorganismos en la biodegradación de compuestos tóxicos. *Ecosistemas*, Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente, 2003.
- Trudgill, P. W. (1984): "Microbial Degradation of the Alicyclic Ring: Structural Relationships and Metabolic Pathways", en Gibson, D. T. (Ed.), *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, Nueva York, págs. 131-180.
- Tshobanoglous George, Hilary Thiesen y Samuel Vigiel *Gestión Integral de Residuos Sólidos*, Volumen I y II, McGraw-Hill, México, D.F., 1994
- Ullmann, Fritz. Enciclopedia de Química Industrial. Tomo XIV. Urban & Schwarzenberg. Barcelona (1931). 10 – 19.
- Vanneck, P. (2000) Evaluation of laboratory tests and field bioremediation works.
- Vogel, T. M., Cridle, C. S. y McCarty, P. I- (1987): "Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds", *Environmental Science and Technology*, vol. 21, número 8. págs 722-736.
- Wittcoff, H., Reuben, B G. "Productos Químicos Orgánicos
- Wagner R, 2002. Metalurgia de Minerales no Metálicos con Aplicación a las Zeolitas.
- Carbotecnia S.A, 2005. www.registrodeactividades.com/cgi-in/jumpframe.cgi?0=10843.

- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. *Soil Screening Guidance: User's Guide*. Pub 9355.4-23. Washington D.C.

<http://www.ingenieroambiental.com>

<http://www.aguamarket.com/diccionario/terminos>

<http://www.corpmisti.com.pe/novedades/ARTICULOACIDOHUMICOS2.htm>

<http://www.eco2site.com> diciembre 3, 2001.

<http://www.municipiodeorellana.gov.ec.com>

http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_5.htm

<http://www.uc.org.uy/index.html.com>

<http://www.buap.mx/investigacion/zeolitas/zeoli.htm>

<http://www.filtros-carbon-activo.com>, Filtración y Medio Ambiente SL Avda. del Cid32 09005 Burgos (España), 2004

Anexo1 Ficha Técnica de la Zeolita

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

ZEOLITA

Fecha de preparación: Mayo 2001: Revisión 4ª

1.- IDENTIFICACION DEL PRODUCTO Y DE LA EMPRESA

Nombre Químico	Alumino silicato de Sodio cristalino
Nombre Comercial/ Sinónimo	Zeolita tipo A
Fórmula Química	Na ₂ O. Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂ . 4.5H ₂ O

2.- COMPOSICION DEL PRODUCTO

Sustancia

Na₂O. Al₂ O₃. 2SiO₂
(Zeolita anhidra)

3.- IDENTIFICACION DEL PELIGRO

Producto considerado como No Peligroso. En caso de ventilación insuficiente usar equipo de respiración adecuado. Como cualquier producto en polvo, debe evitarse la exposición al mismo.

4.- PRIMEROS AUXILIOS

Contacto con los ojos	Lavar inmediatamente con agua y en caso de daños aparentes, buscar atención médica.
Contacto con la piel	Lavar con agua la zona afectada. Si aparecen síntomas en la piel, buscar atención médica
Inhalación	Apartar de la fuente de exposición. Si aparecen síntomas, buscar atención médica.
Ingestión	No provocar el vómito. Lavar la boca y dar de beber agua. Si aparecen síntomas, buscar atención médica.
Recomendaciones generales	Utilizar equipos de protección individual durante su manipulación.

5.- MEDIDAS CONTRA INCENDIOS

Riesgos especiales de incendio	No combustible
Agentes de extinción adecuados	Utilizar los medios propios para apagar el fuego circundante.
Sensibilidad a las cargas estáticas	Se requiere protección contra las cargas electrostáticas durante su manipulación.
Equipos de protección personal	Usar prendas de protección, gafas, traje, botas de goma, mascara facial para evitar proyecciones y atendiendo siempre al tipo de fuego a extinguir.

6.- MEDIDAS PARA FUGAS O DERRAMES ACCIDENTALES

Método de limpieza o recogida	Recoger el producto y trasvasar a contenedores adecuados, el producto residual admite su recuperación y reciclado. Limpiar o barrer la zona. Lavar con agua la zona afectada.
Precauciones medioambientales	No necesarias.
Precauciones personales	Utilizar equipos individuales adecuados para evitar contacto con el cuerpo, cara y ojos.

7.- MANIPULACION Y ALMACENAMIENTO

Manipulación	Protegerse con equipos de protección personal adecuados. Evitar la formación de polvo. En presencia de polvo utilizar extracción de aire.
Almacenamiento	Almacenar en lugar seco. La manipulación puede dar lugar a cargas electrostáticas. En ambientes inflamables cercanos, usar protección contra cargas electrostáticas.

Envases	Cualquier material Mantener bien cerrados los envases.
---------	---

8.- CONTROL DE EXPOSICION / PROTECCION PERSONAL

Información general	Manipular en locales bien aireados.
Límites de exposición	Límites de exposición: TLV/TWA : 10 mg/m ³ (PNOC) OES (UK) : 10 mg/m ³ polvo total – 4 mg/m ³ polvo respirable.
Protección respiratoria	Si la ventilación es insuficiente utilizar mascarillas de protección en caso de polvo.
Protección de las manos	Utilizar guantes de protección de cualquier material
Protección de la piel	Utilizar ropa de trabajo adecuada
Protección de los ojos	Utilizar gafas de seguridad cerradas o pantallas faciales.

9.- PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Estado físico	Polvo fino
Color	Blanco
Olor	Inodoro
pH solución acuosa al 5%	11
Solubilidad en agua (20°C)	< 1000 mg/litro
Densidad aparente	300 - 400 kg/ m ³ : compactada 520 kg/ m ³
Punto de fusión/ reblandecimiento	No aplicable
Higroscopicidad	El producto es higroscópico.

10.- ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad	El producto es estable
Condiciones a evitar	Ninguna conocida
Productos de la descomposición	Ninguno

11.- INFORMACION TOXICOLÓGICA

Toxicidad aguda	
Oral LD50	
Piel LD50	>10000 mg/ kg (rata)
Inhalación LC50	> 2000 mg/ kg (conejo)
	> 18.3 mg/l (rata)

Efectos locales:	
Iritación aguda de la piel	No irritante (conejo)
Iritación aguda del ojo	Ligeramente irritante (conejo)
Peligro de sensibilización	No sensibiliza
Mutagenicidad	No mutagénico
Carcinogenosidad	IARC Clase 3, no está clasificado para los humanos como carcinógeno. Inadecuada evidencia en estudios animales.
Toxicidad reproductiva	No disponible
Debilita la fertilidad	
Desarrollo toxicidad	No hay evidencias

12.- INFORMACION ECOLÓGICA

Adoptar buenas prácticas en el trabajo, para evitar que el producto sea liberado al medio ambiente

Toxicidad acuática :

Peces LC 50, 96 h

Daphnia EC50 , 48 h. 1800 – 3200 mg/l.

Algas EC 50, 96 h.

Biodegradabilidad 1000 – 1800 mg/l

18 mg/l.

No aplicable

13.- CONSIDERACIONES PARA LA ELIMINACION

El producto no está considerado como residuo peligroso.

Recoger si es posible. En todo caso cumplir con las leyes y regulaciones vigentes.

14.- INFORMACION PARA EL TRANSPORTE

Número UN	No asignado	Transporte por mar	
Grupo embalaje	Ninguno	IMDG /IMO	No restringido
Transporte por carretera y ferrocarril		Transporte por vía aérea	
TCP/ TPF	No restringido	ICAO/ IATA	No restringido
ADR/ RID	No restringido		

15.- INFORMACION SOBRE ORDENACION REGLAMENTARIA

El producto no está considerado dentro del criterio de peligroso.

UK, Límites de exposición OES: 10 mg/m3 polvo total – 4 mg/m3 polvo respirable.

Regulaciones internacionales : Límites de exposición TLV-TWA : 10 mg/m3 (PNOC)
Registro de inventario : En países USA (TSCA), Canadá (DSL) y Australia (AICS)
Número CAS : 1344-00-9
Nombre : Ácido Silícico, sal de aluminio y sodio

16.- OTRAS INFORMACIONES

Aplicaciones del producto	En la preparación de detergentes domésticos e industriales, Absorbente de humedad.
Entrenamientos y emergencias	Instrucciones al personal sobre los riesgos del producto
Usos no recomendados	Mezclar con ácidos

Anexo 2 Ficha Técnica del Carbón Activado

NOMBRE DEL PRODUCTO	CARBÓN ACTIVADO	CALIFICACION	PUNTO VERDE
SUSTANCIA ACTIVA	CARBÓN ACTIVADO.		

SECCION I – INGREDIENTES PELIGROSOS

NO CONTIENE

SECCION II – CARACTERISTICAS FISICO / QUIMICAS.

ES UN PRODUCTO ELABORADO CON CUESCOS DE COCO DE PALMA AFRICANA

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	
DENSIDAD APARENTE	0.45 – 0.52 g/cc
AREA SUPERFICIAL ESP.	750 m ² /g
VOLUMEN DE PORO	0.35 – 0.38 cc/g
pH EN AGUA	8.5 – 9.0
CENIZAS	12 % MÁX.
RESISTENCIA A LA ABRASIÓN	87 %
HUMEDAD AL EMPAQUE	6.0 % MÁX.
CONTENIDO DE YODO	700 mg/ 12 g

SECCION III – REACTIVIDAD	N/A
----------------------------------	-----

ESTABILIDAD
EL PRODUCTO ES ESTABLE.

CONDICIONES A EVITAR
NINGUNA CONOCIDA

PRODUCTOS DE LA DESCOMPOSICIÓN
NINGUNO

SECCION IV – FUEGO Y EXPLOSION, CARATERISTICA.

AGENTES DE EXTINCIÓN ADECUADOS
UTILIZAR LOS MEDIOS PROPIOS PARA APAGAR EL FUEGO CIRCUNDANTE

SENSIBILIDAD A LAS CARGAS ESTÁTICAS
SE REQUIERE PROTECCIÓN CONTRA LAS CARGAS ELECTROSTÁTICAS DURANTE SU MANIPULACIÓN

SECCION V – TOXICIDAD	N/A
------------------------------	-----

SECCION VI – APLICACIONES

PURIFICACIÓN DE AGUAS Y EFLUENTES INDUSTRIALES.
PURIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES.
PURIFICACIÓN Y RECUPERACIÓN DE SOLVENTES.
PURIFICACIÓN DE AZÚCARES Y JARABES.
ELABORACIÓN DE DERIVADOS DE PETRÓLEO.
ELABORACIÓN DE JUGOS, GASEOSAS Y BEBIDAS ALCOHÓLICAS.

SECCION VII – PRESENTACIÓN

TAMAÑO DEL GRANO:

MALLAS 4 X 8 Y 8 X 12

SECCION VII – RECOMENDACIONES

LECHO FIJO, FASE LÍQUIDA ESPECIFICACIONES

ESPEJOR DEL LECHO:	0.8 – 3.0 m
CAUDAL:	100 – 400 l/m ² /min
VELOCIDAD DEL PASADO:	5 – 40 cm/min
RETROLAVADO:	5 – 15 min, DE 2 A 15 DÍAS, VELOCIDAD 20 A 80 cm/min.

SECCION VIII – SEGURIDAD MEDIOAMBIENTAL

EL CARBÓN ACTIVADO ÚNICAMENTE CONTIENE INGREDIENTES NATURALES, POR LO QUE ES SEGURO ECOLÓGICAMENTE.

SECCION IX – CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN PERSONAL

INFORMACIÓN GENERAL
MANIPULAR EN LOCALES BIEN AIREADOS

MEDIDAS TÉCNICAS DE PROTECCIÓN:

CONTROL LÍMITE DE EXPOSICIÓN:

PROTECCIÓN RESPIRATORIA:
EN CASO DE FORMARSE POLVO Y/O NO CONTAR CON VENTILACIÓN SUFICIENTE, USAR EQUIPO RESPIRATORIO ADECUADO

PROTECCIÓN DE LAS MANOS:
USAR GUANTES APROPIADOS

PROTECCIÓN DE LOS OJOS:
USAR GAFAS APROPIADAS.

MEDIDAS DE HIGIENE PARTICULARES:
USAR ROPA DE TRABAJO ADECUADA. LAVARSE MANOS Y CARA ANTES DE LAS PAUSAS Y AL FINALIZAR EL TRABAJO.

CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN DEL MEDIO AMBIENTE:
CUMPLIR CON LA LEGISLACIÓN LOCAL VIGENTE SOBRE PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.

SECCION X – MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

MANIPULACIÓN:
PROTEGERSE CON EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL ADECUADOS. EVITAR LA FORMACIÓN DE POLVO. EN PRESENCIA DE POLVO UTILIZAR EXTRACCIÓN DE AIRE.

ALMACENAMIENTO:
RECIPIENTES BIEN CERRADOS. AMBIENTE SECO.

ENVASES:
CUALQUIER MATERIAL. MANTENER BIEN CERRADOS LOS ENVASES

SECCION XI – MEDIDAS PARA FUGAS O DERRAMES ACCIDENTALES

MÉTODO DE LIMPIEZA O RECOGIDA
RECOGER EL PRODUCTO Y TRASVASAR A CONTENEDORES ADECUADOS, EL PRODUCTO RESIDUAL ADMITE SU RECUPERACIÓN Y RECICLADO. LIMPIAR O BARRER LA ZONA. LAVAR CON AGUA LA ZONA AFECTADA.

Anexo 3 Ficha Técnica del Biosoil

NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOSOIL

USOS DEL PRODUCTO: regulador del pH , encapsulador de metales pesados y estabilizador de lodos

FAMILIA QUÍMICA: mezcla compleja

SISTEMA DE INFORMACIÓN PARA MATERIALES PELIGROSOS EN EL TRABAJO (SIMPT)

CLASIFICACIÓN (SIMPT) : patente en proceso

PELIGRO EN EL TRABAJO: N/A

PELIGRO EN LA TRANSPORTACIÓN: N/A

SECCIÓN II: COMPONENTES PELIGROSOS

Ingredient Percent CAS LD₅₀ Oral-rat LD₅₀ inhal-mouse ACGIH-TLV

SECCIÓN III: PELIGROS PARA LA SALUD

RUTA DE INGRESO: [x] CONTACTO CON OJOS, [x] PIEL [x] INHALACIÓN,[x] INGESTIÓN

CONTACTO CON OJOS: El contacto con ojos puede causar irritación.

CONTACTO CON LA PIEL: puede causar irritación

INGESTIÓN: No tóxico

INHALACIÓN: Puede causar malestar

CANCERÍGENO: No reportado

TERATOGENICO: No reportado

TOXICIDAD: No reportado

PRODUCTOS SINÉRGICOS: No reportado

SECCIÓN IV: MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

CONTACTO CON OJOS: lavar con abundante agua

CONTACTO CON LA PIEL: lavar con agua el área afectada

INGESTIÓN: Tomar abundante agua y enjuagar la boca

INHALACIÓN: moverse a un lugar aireado

SECTION V: DATOS FÍSICOS

APARIENCIA Y OLOR: sólido gris

GRAVEDAD ESPECÍFICA: 1.2871 g/ml.

PUNTO DE EBULLCIÓN: Not applicable

PUNTO DE FUNDICIÓN: Not applicable

pH: 7 al 1%

HUMEDAD: 8.4 %

SOLUBILIDAD EN EL AGUA:

PORCENTAJE DE VOLATILIDAD POR VOLUMEN: No aplicable

PRESIÓN DE VAPOR (mmHg): No aplicable

DENSIDAD DE VAPOR (airE=1): No aplica

SECTION VI: PELIGRO DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

PUNTO DE LLAMA: No aplica

LÍMITES INFLAMABLES: No aplica

MEDIO DE EXTINCIÓN: agua

PROCEDIMIENTO PARA FUEGO ESPECIAL: No aplica

RIESGOS DE LA EXPLOSIÓN: No aplica

SECTION VII: REACTIVIDAD

ESTABILIDAD: estable

INCOMPATIBILIDAD

(CONDICIONES A EVITAR): Alta temperatura y humedad

CONDICIONES DE REACTIVIDAD: No aplica

SECTION VIII: MEDIDAS PREVENTIVAS

PROTECCIÓN RESPIRATORIA: Uso de máscara cuando no exista ventilación.

VENTILACIÓN: es recomendada la ventilación local, cuando el producto sea usado en áreas confinadas.

GUANTES DE PROTECCIÓN: guantes de latex

PROTECCIÓN PARA LOS OJOS: uso de lents

OTRO EQUIPO DE PROTECCIÓN: ninguno

PRECAUCIONES A SER TOMANDAS PARA EL MANEJO Y EL BODEGAJE

En un lugar con ventilación adecuada, utilizar protección para ojos y piel.

MÉTODO DE DISPOSICIÓN

No contiene materiales peligrosos

CONSTITUCIÓN QUÍMICA DEL BIOSOIL

C	1,2	%
S	7,5	%
N (total)	3,0	%
Cd	0,0	mg/kg
Ca	140,1	mg/kg
Zn	133,7	mg/kg
Cloruro	27,4	mg/kg
Cu	8,0	mg/kg
Sn	0,2	mg/kg
Fe	2.129,5	mg/kg
Mo	0,0	mg/kg
Ni	6,4	mg/kg

Ag	0,0	mg/kg
NO ₃	1.940,0	mg/kg
NO ₂	0,1	mg/kg
SO ₄	2.099,0	mg/kg
CN-	1,3	mg/kg
Hg	0,1	mg/kg
Se	2,0	mg/kg
PAH		mg/kg
Fluoraten	0,5	mg/kg
Benzo (b) fluorateno	0,5	mg/kg
Benzo (k) fluorateno	0,5	mg/kg
Benzo (A) pireno	0,5	mg/kg
Indenol (1,2,3,c,d)pireno	0,5	mg/kg
Benzo(g,h,i)perileno	0,5	mg/kg

Anexo 4 Informe de Análisis

Fotografía 1 Área de lavado de tubería



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografía 2 Área de almacenamiento de tubería de perforación



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografía 3 Planta de tratamiento químico de las aguas de Weatherford



Fuente: Verónica Rojas, (Coca, 2005)

Fotografía 4 Lecho de Tratamiento



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografía 5 Lodos tendidos sobre una geomembrana para ser estabilizados



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografia 6 Aspersor utilizado para mantener la cama húmeda



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografía 7 Materia orgánica en proceso de descomposición y distribuida en el lecho en pedazos pequeños



Fuente: Verónica Rojas (Coca, 2005)

Fotografía 8 Disminución del material en el lecho



Fuente: Verónica Rojas, 30/06/2005 (Coca, 2005)

