

Estabilización fisicoquímica en sedimentos y residuos mineros contaminados con hidrocarburos

Resumen: Las pruebas de optimización en residuos mineros contaminados con hidrocarburos utilizando la tecnología de estabilización fisicoquímica, es una de las técnicas de remediación de suelos, consiste en la combinación de agregados para la estabilización permitiendo encapsular a los contaminantes.

Se implementó la técnica de Estabilización en sedimentos contaminados con petróleo crudo y azufre provenientes de unidades mineras, permitiendo la inmovilización de los contaminantes, reducir los niveles de lixiviados y el nivel de concentración de toxicidad de acuerdo a lo establecido en la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

La metodología desarrollada, se basa en la determinación de los análisis fisicoquímicos, Grados ° API, pH, Toxicidad aguda, Pruebas de lixiviados en el extracto PECT, con la finalidad de comparar los límites máximos permisibles según la normatividad aplicable en criterios de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos (u otros contaminantes).

La estabilización se evaluó con diferentes agregados (CaO, TD y Cemento Cemex extra®) en diferentes concentraciones (Cao al 5% TD al 1.3%, Cemento 5.3%, 3.2% y 6.4%). Considerando el suelo tratado con cemento al 3.2% el mejor, de acuerdo a su factibilidad técnica, ambiental y económica, confirmando que la estabilización es una tecnología factible para el tratamiento de suelos y sedimentos contaminados con desechos aceitosos.

Palabras clave: Estabilización, hidrocarburos, residuos mineros, remediación, encapsulación, sedimentos.



Colaboración

Mayra Genezareth Contreras Pérez; Gustavo Valencia Valencia, Instituto Tecnológico Superior de Centla; Verónica Isidro Domínguez Rodríguez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; Sandra Manuela Suárez García, Instituto Tecnológico Superior de Centla.

Abstract: Optimization tests mining waste contaminated with hydrocarbons utilizing the physicochemical stabilization technology is one of the soil remediation techniques, it is a combination of aggregates allowing stabilization encapsulate contaminants.

Stabilization technique was implemented in contaminated with crude oil and sulfur mining units from sediments, allowing immobilization of pollutants, reduce leachate levels and the concentration level of toxicity as established in NOM-138-SEMARNAT / SS-2003.

Develop methodology is based on the determination of the physicochemical analysis, Degrees ° API, pH, acute toxicity tests, PECT leachate extract, the objective is compare the maximum permissible limits under applicable regulations on soil remediation criteria contaminated with hydrocarbons (or other contaminants).

Finally, the stabilization was evaluated with different aggregates (CaO, TD and Cemex Cement Extra®) in different concentrations (5% TD Cao to 1.3% Cement 5.3%, 3.2% and 6.4%). Considering the soil treated with cement to 3.2% the better, according to its technical, environmental and economic feasibility, confirming that stabilization is a feasible treatment for soils and sediments contaminated with oily waste technology.

Keywords: Stabilization, hydrocarbons, mining waste, remediation, encapsulating sediments.

INTRODUCCIÓN

La NOM-021-SEMARNAT-2000 define al suelo como una colección de cuerpos naturales formados por sólidos (minerales y orgánicos), líquidos y gases, sobre la superficie de los terrenos.

En la actualidad a nivel internacional, nacional y estatal, uno de los principales problemas ambientales es la contaminación de suelos con Hidrocarburos, impacto que se deriva desde el inicio de la actividad petrolera. Cabe mencionar que México es uno de los primeros países en la producción del petróleo, teniendo

una gama amplia en diferentes regiones y estados de la república. La contaminación de suelos en nuestro estado de Tabasco provienen principalmente de los derrames de hidrocarburos derivados del petróleo, por desbordamiento de las presas y por la rotura de oleoductos, este último caso aumenta debido a la corrosión de los ductos y a la dispersión a través de los escurrimientos superficiales de agua. Porta y colaboradores (1999) señalan que el suelo es considerado un recurso natural no renovable por lo difícil y costoso de renovar

En México existen diversas áreas impactadas con hidrocarburos, tal es el caso del pasivo ambiental de las unidades mineras que la industria petrolera mexicana empezó a endulzar el gas natural producido, mediante un proceso que elimina el ácido sulfhídrico (H₂S) del gas y mejora su calidad. Un subproducto de este endulzamiento es el azufre (S) que sirve como materia prima en varios procesos industriales.

Cuando los desechos tóxicos son vertidos a un cuerpo de agua, dichos compuestos se particionan entre la fase acuosa y la fase particulada, siendo éstas formadoras de sedimentos a lo largo del tiempo (Rand et al., 1995; Walker et al., 2006). De esta manera los sedimentos se comportan como aceptores finales de contaminantes pudiendo actuar como fuentes secundarias de contaminación (Burton, 2002). Los contaminantes asociados a los sedimentos pueden ser resuspendidos de forma natural, por procesos físicos o biológicos (bioturbación), o por la actividad humana, tal como frecuentemente ocurre en la actividad de dragado (USEPA, 1998; Sprovieri et al., 2007).

Es de importancia entonces buscar técnicas de remediación, extracción o contención de contaminantes en suelos y sedimentos. Estas tecnologías involucran una gran variedad de procesos como: evaporación y floculación entre otros. Van Deuren y colaboradores (1997) señala que algunos de estos procesos pueden emplearse para el tratamiento de suelos por ejemplo: oxidación/reducción (transformación), lavado de suelos (separación) y solidificación/extracción (inmovilización).

El objetivo de este trabajo es implementar la técnica de estabilización en sedimentos contaminados con petróleo crudo y azufre provenientes de unidades mineras mediante la obtención de mezclas que permitan la inmovilización de los contaminantes.

MATERIAL Y MÉTODOS

El material utilizado es proveniente de unidades mineras principalmente del estado de Veracruz. La Unidad Minera Texistepec (UMT), es un sitio que en el pasado albergaba un complejo industrial dedicado a las actividades de extracción de azufre y petróleo, pero a través del tiempo se convertiría en un importante pasivo ambiental debido a los grandes volúmenes de sedimentos

contaminados con hidrocarburos y aguas acidificadas, estos procesos originaron una rápida acumulación de residuos aceitosos y acidificados lo cual demandaba acciones enfocadas a resolver el problema de su tratamiento y disposición (Adams,1999; Guzmán, 2005) .

La metodología (Fig. 1) consiste en caracterizar el residuo contaminado mediante el nivel de concentración de hidrocarburos totales de petróleo, y la determinación de los Grados API, aplicar los diferentes tipos de mezclas y proporciones de agregados como tierra de diatomea, cemento y cal en prueba de estabilización al hidrocarburo, evaluar la calidad de la técnica Estabilización mediante la prueba de lixiviados midiendo hidrocarburos totales así como su toxicidad en el extracto PECT y pH y determinar la toxicidad aguda en lombrices californianas (Eisenia fétida) en laboratorio.

Medición de grados API en sedimentos: se basó en el método del hidrómetro convencional, de dilución de extrapolación de técnicas para la densidad API o grados (°API), que está directamente relacionado con el peso específico.

Análisis de pH: se determinó de acuerdo al método AS-02 establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000. Para la medición del pH se realizó pesando 10 gramos del material contaminados con sedimentos en un matraz Erlenmeyer de 250ml, vertiendo 200 ml del agua desionizada; se dejó en agitación por 30 min, después del tiempo determinado se dejó reposar durante 1 hora y posteriormente se tomó lectura.

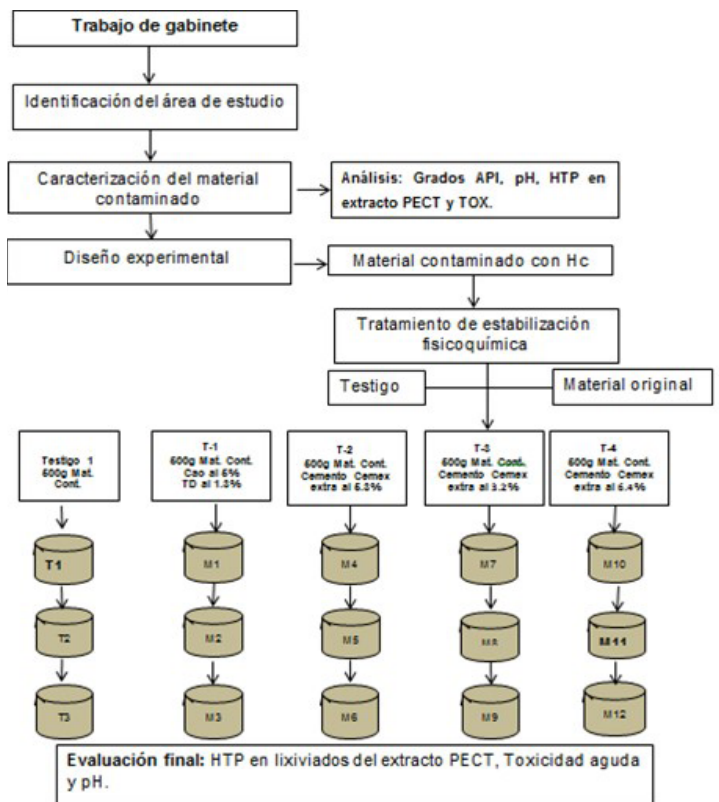


Figura 1. Metodología desarrollada

Determinación del extracto PECT: según lo establecido en la NOM-053-SEMARNAT 1993, se pesaron 10 gr del material estabilizado para la determinar extracto PECT en las diferentes muestras. Se añadió 5.7 ml de ácido acético a 500 ml de agua destilada o desmineralizada; se vertió 64ml de NaOH 1N y se afora a un litro. Cuando la solución se prepara en forma correcta, el pH de este reactivo es de 4.98 ± 0.05 .

Análisis de toxicidad en material contaminado: Para el análisis del material contaminado se preparó (i) solución reconstituyente (solución que ya viene incorporada con la bacteria comercial); (ii) solución diluyente al 2% de NaCl: preparación de la solución de cloruro de sodio al 2% en 100 ml de agua destilada, (iii) solución osmótica al 22% de NaCl: se preparó una solución de cloruro de sodio al 22% en 100 ml de agua destilada y por ultimo (iv) solución de Fenol.

Una vez preparada las soluciones para el análisis de Microtox se pesaron 10g del material contaminado y 10g de material estabilizado; posteriormente se añadieron 100ml de agua desionizada a los 10g de cada muestra en un matraz Erlenmeyer que se dejó en agitación por 24 horas. Se vierte la solución de la muestra en una jeringa colocándole un microfiltro con dimensiones de 25mm y 0.22µm respectivamente, hasta obtener una cantidad de 25ml aproximadamente del material contaminado y estabilizado. Posteriormente se depositó en los tubos Falco, para el análisis de Microtox.

Diseño experimental: Se diseñaron 15 moldes con una profundidad de 2 cm cada uno, con diferentes agregados en concentraciones diferentes, mediante un diseño de factor completamente aleatorizado. El tratamiento consistió en el proceso de estabilización el cual se desarrollaron 4 tratamientos y una prueba testigo, cada uno con diferentes proporciones de Cao, tierra diatomea y cemento como. Las proporciones de CaO son 4%; TD son 1.3%; cemento son 5.3 3.2 6.4% y 0% (testigo); los tratamiento en cada experimento se realizaron aleatoriamente.

Homogenización y aplicación: La composición del material contaminado corresponde a 60% de hidrocarburo y 40% de sedimento. Posterior al pesado y agregado de cal, cemento y tierra diatomea, se pesaron 500 gr de hidrocarburos para su tratamiento con los agregados, y se mezclaron en un recipiente (aluminio) hasta obtener su homogeneidad y posteriormente se depositó en los moldes y proporcionar sus respectivos tratamientos. Los moldes se dejaron curar durante 28 días para posteriormente realizarle las pruebas finales Extracto PET mediante una escala laboratorio. Al final el material estabilizado se consistió en un bloque sólido compacto. Este procedimiento se repitió para cada tratamiento por triplicado.

Determinación de toxicidad aguda: Los organismos de prueba son bacterias marinas bioluminiscentes (Photo-

bacterium phosphoreum, reclasificada como Vibrio fischerii) que producen una luz que está intrínsecamente ligada a la dinámica total del metabolismo de la célula. Bajo la NOM-112-SCFI-1995. Para la determinación del análisis de toxicidad aguda se identificaron 21 lombrices rojas californianas con un peso entre 400mg a 450mg. Las lombrices seleccionadas se depositaron en un recipiente de vidrio con papel filtro impregnado con el material contaminado y tratado respectivamente durante 3 horas.

Posteriormente se procedió a pesar 22.9mlg de suelo para preparar la solución de 1:1 del solvente tetracloroetileno, en donde se depositó 1ml de la solución en cada frasco de vidrio.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Medición de grados api en el hidrocarburo y sedimentos: de acuerdo al Instituto Mexicano del Petróleo a un nivel mundial de hidrocarburos líquidos, el petróleo se clasifica de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo) como se muestra en la tabla 1.

Se realizaron las comparaciones entre el porcentaje de aceite y el porcentaje del Hidrocarburo, para saber el grado de densidad y el tipo de fracción de hidrocarburo los cuales señalan que es un hidrocarburo extra pesado. El resultado obtenido de los ° API se realizó mediante paquetería de office (Excel 2013) representados en gráficos, los cuales señalan que es un hidrocarburo extra pesado Se realizaron las comparaciones entre el porcentaje de aceite y el porcentaje del Hidrocarburo, para saber el grado de densidad y el tipo de fracción de hidrocarburo

Tabla 1. Grados API

Aceite crudo	Densidad (g/cm3)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	<0.83	>39

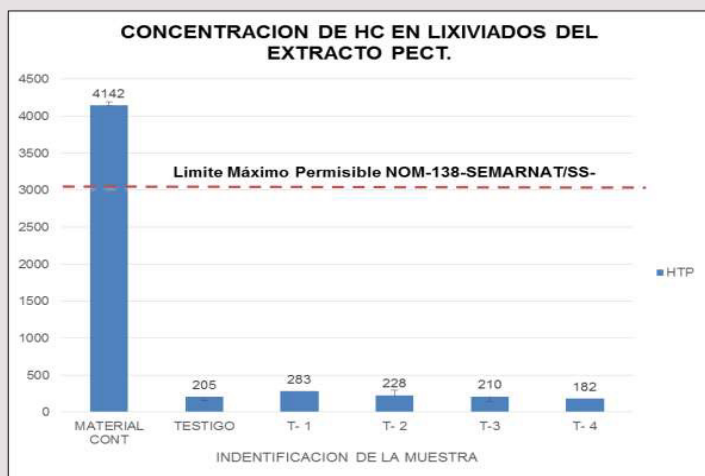
Potencial de hidrógeno (pH): Comparando el resultado final de los análisis del pH la muestra contaminada (inicial) y de los 4 tratamientos de la muestra tratada (final), se determina que el pH inicial de la muestra S/T es de 7.3 y el pH final de las muestras tratadas están en un rango promedio entre 7.6 y 8.0 como se observa en la tabla 2. Lo que indica que los tratamientos T1 y T3 no tienen mucha variación al compararlo con la muestra contaminada lo que hace más fácil para su remediación como se señala en la gráfico 1.

La línea punteada del gráfico muestra el dato de referencia según lo establecido en la NOM-021-SE-

MARNAT-2000 y se observa una variación significativa de 7 +2

Tabla 2. pH inicial y final de los tratamientos

Muestras	pH inicial	pH final	Clasificación de la NOM-021-SEMARNAT-2000
MAT CONT.	7.3	7.3	Neutro
TESTIGO	7.2	7.3	Neutro
T-1	8.9	9.0	Fuertemente alcalino
T-2	8.8	8.8	Fuertemente alcalino
T-3	7.9	8.0	Medianamente alcalino
T-4	7.6	7.6	Medianamente alcalino



Gráfica 2. Concentración de Hc en el extracto PECT.

Extra® y el tratamiento T-4 que contiene 6.4% de Cemento Extra® fue de un rango de 1- 2.4 UT, lo cual no es tóxico y no representa ningún daño ambiental (Gráfico 3).

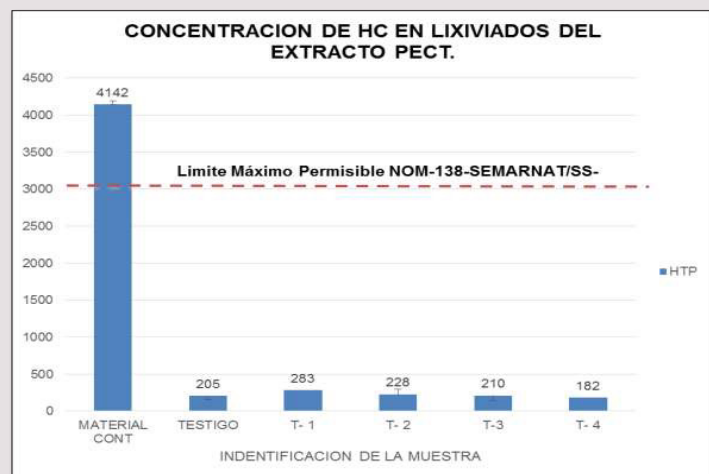


Gráfico 1. pH de los tratamientos de agregados

Hidrocarburos presentes en lixiviado del material estabilizado: Se observa en la gráfico 2 que los hidrocarburos en el lixiviado del material contaminado excede hasta por 1400 ppm lo establecido en la Norma oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993 (línea punteada en rojo); mientras que agregando la máxima cantidad de reactivo (4% CaO y 1.3% TD, 5.3%, 3.2%, 6.4% CEM) no excede los límites máximos permisibles.

Análisis de toxicidad: Este análisis se realizó con la metodología de la norma NMX-AA-112-1995-SCFI, (Microtox) modificado por Kanga (1998). Para determinar el nivel de toxicidad se empleó la escala de toxicidad realizada por Cornelio (2001) como se señala en la tabla 3. El material contaminado y testigo se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles que señala la normatividad; de la misma forma para los los tratamientos T-1 que contienen 5% de CaO y 1.3 % de TD; tratamiento T-2 con 5.3% de Cemento Extra®; tratamiento T-3 con 3.2 de cemento

Determinación de toxicidad aguda eisenia fétida: los resultados obtenidos en el periodo de exposición aguda de lombrices con el contaminante se pudo observar que el comportamiento de las lombrices no resulto tóxico, durante los primeros dos días no presentaron cambios físicos en la coloración, sus movimientos no presentaron alteraciones o estrés, este mismo comportamiento se observó durante las primeras 48 horas y en todas las concentraciones con sus respectivas réplicas.

Tabla 3. Niveles de Toxicidad

Nivel	Concentración efectiva 50 (CE50) ppm	Unidades de toxicidad (x 10-6 ppm)
No tóxico/casi nulo	>95,000	<10.52
Indeterminado	84,700-95,000	10.52-11.80
Ligeramente tóxico	58,900-84,700	11.80-16.97
Tóxico	36,000-58,900	16.97-27.77
Muy tóxico	<36,000	>27.77

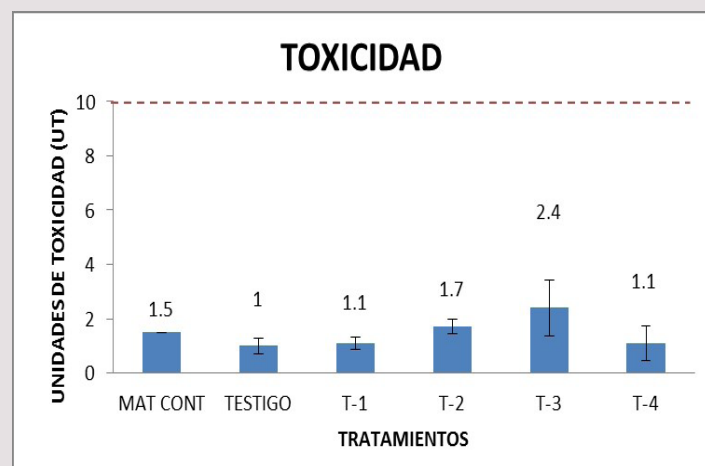


Gráfico 3. Resultado de Toxicidad.

CONCLUSIONES

Para el petróleo crudo extra pesado y fracciones pesadas de petróleo refinado (que no son fluidas a temperatura ambiente), la gravedad API se determina normalmente utilizando equipo especializado -Gay-Lussac picnómetro (método ASTM D369-84, revisado 2002). Por tal motivo se hace mención de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, la cual establece los límites máximos permisibles para hidrocarburos, sus especificaciones, caracterización y remediación.

En este trabajo realizado y comparando los resultados con el método de termo-hidrómetro ASTM D6822-02 (revisada en 2008) se obtuvo un hidrocarburo extrapesado y en la determinación de HC en lixiviados en el extracto PECT, los tratamientos 3 y 4 se encuentran en un rango de 183 y 210 ppm, cumpliendo con los límites máximos permisibles de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

Para el análisis del Potencial de Hidrómetro (pH) se determinó de acuerdo al método AS-02 establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000. Los parámetros analizados finales relacionados con el pH aumentan de acuerdo a las diferentes concentraciones de agregados durante el tratamiento debido a la reacción puzolánica que forma la cal incrementándose a un potencial de Hidrógeno alcalino sin llegar a ser corrosivo.

Para la determinación de los criterios de toxicidad en este trabajo se tomó como referencia el equipo de microtox que es aplicables para sedimentos y suelos, por lo tanto se considera un suelo no tóxico según las especificaciones de la Norma Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI; los tratamientos resultaron por debajo de estos niveles, declarándose como no tóxicos.

Schifano y colaboradores (2005), evaluaron la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo usando una mezcla de cal viva, encontrando que mezclando suelos con cal viva se disminuye significativamente la concentración y lixiviación de hidrocarburos del petróleo en suelos.

En la determinación de los criterios de toxicidad en la presa de agua de mina, Texistepec Veracruz se considera un suelo no tóxico cuando se alcanza un nivel umbral < (7.43 UT) según las especificaciones de la Norma Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI; los tratamientos resultaron por debajo de estos niveles, declarándose como no tóxicos.

En el bioensayo de toxicidad con lombriz californianas los resultados obtenidos fueron que el material contaminado y tratado no resultaron tóxico; debido a que los contaminantes se volatilizaron.

REFERENCIAS

Norma

[1] *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT 2003). Norma Oficial Mexicana NOM-138 SEMARNAT/SS-2003. Que establece los Límites Máximos Permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las Especificaciones para su Caracterización y Remediación.*

[2] *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT 2000). Norma oficial mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.*

Capítulo de un libro

[3] *Porta C., Jaime. López A., Marta y Roquero D., Carlos. (1999). Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. 2da Edición. Edit. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España, 849p.*

Artículos de Revistas Científicas

[4] *Rand, G. M., Wells, P. G. & McCarty, L. S. (1995). Introduction to Aquatic Toxicology. In: Rand, G. M. (eds) "Fundamental of aquatic Toxicology". Taylor and Francis, Washinton, DC.*

[5] *Burton, G.A., (2002). Sediment Quality Criteria in Use Around the World. Limnology.*

[6] *USEPA (Environmental Protection Agency). (1998). Contaminated sediment management strategy. EPA 823-R-98-001. Office of Water, Washinton, DC.*

[7] *Sprovieri, M., Feo, M.L, Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S. & Marsella, E. (2007). Heavy metals, polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Surface Sediments of The Naples harbour (southern Italy).*

[8] *Van Deuren, J., Z. Wang, Z. y J. Ledbetter (1997). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3ra Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.*

[9] *Adams, R.H; Domínguez, R.V I.; García, H.L. (1999). Potencial de la Biorremediación de Suelo y Agua Impactados por Petróleo en el Trópico Mexicano. Terra Latinoamericana, abril-junio, 159-174.*

Tesis

[10] *Guzmán O. Francisco J. (2005) Prueba de Factibilidad a Escala Laboratorio para la Remediación del Suelo Contaminado con Hidrocarburos de la Presa Agua de Mina de la Unidad Minera Texistepec, Veracruz (Tesis de Licenciatura), Tabasco, México: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. 14-15 pp.*

Norma

[11] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT 1993). NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-053-SEMARNAT-1993 Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. [12] Norma Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI Análisis de agua y sedimentos - evaluación de toxicidad aguda con *photobacterium phosphoreum*-método de prueba

Tesis.

[13] Kanga L., K. 1998. Evaluación de Técnicas para el Manejo de Humedad en Celdas de Biorremediación para la Restauración de Sitios Impactados por Hidrocarburos en el Sureste de México. Tesis de Lic. en Ecol., Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

[14] Cornelio G., Y. de J. 2001. Evaluación preliminar de toxicidad por plaguicidas (Mancozeb) en aguas y sedimentos en zonas plataneras del río Teapa; Tabasco, México. Tesis de licenciatura. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, 103 p.

Método de prueba

[15] American Society for Testing and Materials International. (2002). ASTM D369-84(2002) Standard test method for specific gravity of creosote fractions and residue. Pennsylvania: West Conshohocken

[16] American Society for Testing and Materials International. (2008). ASTM D6822-02(2008) Standard test method for density, relative density, and API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by thermohydrometer method. Pennsylvania: West Conshohocken.

Artículo de Revista Científica

[17] Schifano, V., MacLeod, C. L., Dudeney, A. W. Dudeney, R. (2005). Remediation of Soils Contaminated With Petroleum Hydrocarbons Using Quicklime Mixing. In: Stabilization/solidification Treatment and Remediation. Taylor and Francis Group Plc. Londres.



Tierra, Medio Ambiente y Energía

Ingeniantes

Instituto Tecnológico Superior de Misantla