

## Tratamiento integrado químico-biológico de suelos contaminados por bifenilos policlorados

Manuel Alejandro Manzano Quiñones

Doctor Ingeniero Químico

Profesor de Tecnologías del Medio Ambiente  
en la Escuela Politécnica Superior de Algeciras

Diego Sales Márquez

Doctor en Ciencias Químicas

Catedrático de Universidad (Área de Medio Ambiente,  
Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos)

José María Quiroga Alondo

Doctor en Ciencias Químicas, Catedrático

de Universidad (Área de Medio Ambiente,  
Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos)

### Summary

In this work a study of biological and chemical treatment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil has been done. The experiments have been carried out in pilot scale reactors and the results obtained showed 98% elimination and a high mineralization of PCBs employing a Integrated Chemical-Biological Treatment.

El reconocimiento de los efectos tóxicos de los PCB ha dado lugar a que surja un gran énfasis por desarrollar tecnologías de tratamiento de los residuos que lo contienen. Aunque la incineración es la tecnología más utilizada para residuos con alta concentración de PCB, se hacen necesarias otras alternativas para residuos con una gran fracción de material inerte tal y como son los suelos y sedimentos. El tratamiento integrado químico-biológico aerobio aparece como una opción para este tipo de residuos.

### Material y métodos

El suelo empleado ha sido de tipo cuarzoarenitas (analizado mediante Difracción de Rayos X, Phillips PW 1830) libre de materia orgánica (< 0.05 % peso) ya que es el tipo de suelo más afectado por fugas accidentales (Ravikumar y Gurol, 1994) y se contaminó siguiendo el método utilizado por Barriault y Sylvestre (1993) con Aroclor 1242 (Ref.-48585, SUPELCO) hasta alcanzar una concentración de 100 mg/Kg. El sulfato férrico y el agua oxigenada (35%) empleados en el presente trabajo fueron suministradas por Sharlab (La Jota 86, 08016, Barcelona, España).

El cultivo mixto aclimatado a la degradación de PCB empleado en los ensayos de biodegradación fueron cepas gram negativas del género *Pseudomonas* y fueron cedidas

por el "New York State Centre for Hazardous Wastes Management", (SUNY at Buffalo, NY) que a su vez las habían aislado de terrenos fuertemente contaminados por bifenilos policlorados próximos a las instalaciones industriales de ALCOA (Aluminium Company of America) en Buffalo (NY, EE.UU.).

En el presente trabajo, en primer lugar, se realizaron ensayos de biodegradación de PCB adsorbidos en suelos con objeto de estudiar la influencia de diversas variables. Los reactores empleados fueron de vidrio pyrex de 2.5 L de capacidad, cubiertos de papel de aluminio y se mantuvieron agitados mediante palas de acero a 200 rpm, de forma que no se observaba deposición de sólidos en el fondo de los reactores.

Los experimentos de oxidación química se realizaron en reactores de vidrio pyrex de 2.5 L de capacidad que contaban con la posibilidad de ser irradiados mediante dos lámparas fluorescente de 30W (Phillips TLD 30W/54). El contenido de los reactores se mantenía en agitación mediante palas de acero.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado, llevándose blancos (con 400 ppm de  $HgCl_2$  en los ensayos biológicos y con agua destilada en lugar de las disoluciones oxidantes en los ensayos de oxidación química) para determinar las pérdidas que no eran debidas a los procesos estudiados. Estos

reactores de control contaban con trampas de carbón activo para determinar las pérdidas por evaporación.

Los PCBs se analizaron a través de Cromatografía Gaseosa con Detector de Captura Electrónica (Perkin Elmer Autosystem,  $^{65}\text{Ni}$ ) empleando como estándar interno el hexaclorociclohexano. El método cromatográfico empleado fue el de Ofjord et al. (1994), empleando el desarrollado por Quensen et al. (1990) para la extracción de los PCBs.

La determinación de los cloruros se realizó mediante electroforesis capilar (Waters Quanta 4000 CIA System) de acuerdo con el método N601 Waters según las normas ASTM D1066. Por último, la determinación del pH y temperatura se realizó mediante electrodos selectivos de acuerdo con métodos normalizados (Standard Methods, 1989).

## Resultados y discusión

### Biorremediación de suelos contaminados por PCB

Las variables ensayadas fueron: (1) relación masa de suelo/volumen de disolución (m/V), (2) efecto de la adición de un tensioactivo no iónico (nonilfenol polietoxilado, Empilan NP8, Albright & Wilson) a distintas concentraciones, (3) adición de bifenilo como cosustrato a distintas concentraciones y frecuencias, y (4) efecto de la bioestimulación y bioaumentación (B y B): incremento mensual de un 10% de los nutrientes inorgánicos y  $10^8$  bacterias/gramo suelo/mes. En la Tabla I se resumen los resultados obtenidos.

A la vista de estos resultados las condiciones seleccionadas fueron: una relación m/V de 1/10 g/mL y adición de 100 ppm del cosustrato (bifenilo) cada 2 días, sin adicionar tensioactivo y sin emplear técnicas de bioaumentación y bioestimulación.

Variable estudiada	Empilan NP8	m/V (g/mL)	Bifenilo	Bioestimulación y bioaumentación	% Eliminación de PCBs
Influencia del cosustrato (bifenilo)	---	1/10	0 ppm	No	32
	---	1/10	1000 ppm *	No	54
	---	1/10	1000ppm/mes	No	41
	---	1/10	100 ppm/2 días	No	60
Influencia de Bioest. y Bioaum.	---	1/10	1000 ppm *	Sí	55
	---	1/10	1000 ppm *	No	54
Influencia de la relación m/V	---	1/10	1000 ppm *	No	54
	---	1/5	1000 ppm *	No	45
	---	1/2	1000 ppm *	No	42
Efecto de la adición de un tensioactivo	0 ppm	1/10	1000 ppm *	No	54
	1 ppm	1/10	1000 ppm *	No	29
	10 ppm	1/10	1000 ppm *	No	26
	100 ppm	1/10	1000 ppm *	No	20

\*adicionado al comienzo del experimento

Tabla I. Resultados de los ensayos previos de optimización de variables

A continuación (Figura 1, izquierda) se muestra la evolución del porcentaje de Aroclor 1242 residual en el ensayo realizado en estas condiciones.

En la Figura 1 puede observarse como después de sólo 5 días de ensayo se ha reducido la concentración total de PCB en sedimentos un 14%, incrementándose hasta cerca del 50% en los 20 primeros días de ensayo. Al final del ensayo, transcurridos 120 días desde el comienzo, la biodegradación alcanzada resultó ser del 60%. En la Figura 1 (derecha) se muestran la evolución del porcentaje residual por homólogos en este mismo experimento.

Puede observarse la tendencia

de un menor porcentaje de biodegradación al incrementarse el grado de cloración. Así, los congéneres diclorados son los que se biodegradan en mayor extensión y a mayor velocidad, alcanzándose el 100% tras 60 días de ensayo. Los porcentajes de eliminación de los congéneres triclorados y tetraclorados fueron del 90 y 27%, respectivamente después de 60 días.

Middelton y col. (1991), postularon un modelo empírico que evaluaba la concentración de PAH en suelo via bioremediación.

$$C_t = C_r + (C_0 - C_r) e^{-kt}$$

Donde:

$C_t$  = la concentración del compuesto orgánico a tiempo t,

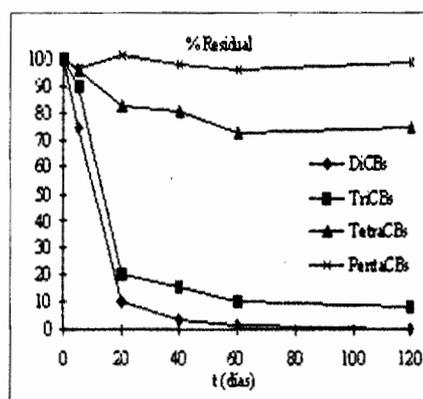
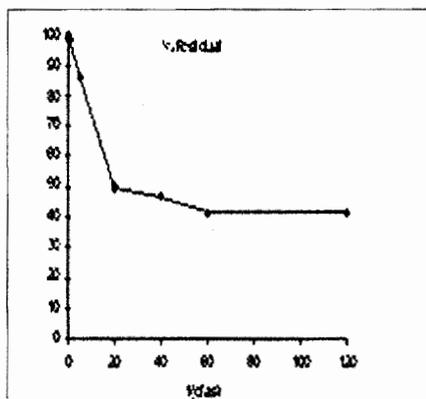


Figura 1. Evolución del porcentaje residual de bifenilos policlorados: Aroclor 1242 r (izquierda) y por homólogos (derecha)

	DiCB	TriCB	TetraCB	Totales
$C_r$	0.12 (0.09)	2.62 (2.7)	25.41 (25.9)	40.7 (41)
$K$ (días <sup>-1</sup> )	0.0823	0.0654	0.044	0.074
$r^2$	0.982	0.967	0.966	0.987

\*Los datos entre paréntesis son los valores observados experimentalmente

Tabla II. Parámetros de ajuste al modelo cinético de Middelton

$C_0$  = la concentración inicial del compuesto orgánico,

$C_r$  = la concentración del compuesto orgánico que es resistente a la biodegradación o que no está biodisponible, y

$K$  = constante de velocidad de primer orden, t<sup>-1</sup>

A continuación se muestran los resultados de la aplicación del Modelo de Middelton o Modelo General de Bioremediación a la experiencia de biodegradación aerobia de PCB adsorbidos sobre suelos realizada en el reactor de tanque agitado con las condiciones ya optimizadas y empleando las bacterias aclimatadas.

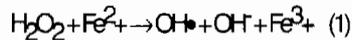
En primer lugar, se observa que el ajuste ha sido bueno como así lo muestra los coeficientes de correlación obtenidos y la similitud existente entre los valores de concentración residual calculados experimentalmente, entre paréntesis en la tabla, y los predichos por el modelo.

Además, puede verse la influencia del número de cloros de los congéneres, aumentando las cantidades relativas residuales y disminuyendo las constantes cinéticas de degradación al incrementar-

se el grado de cloración.

## Oxidación Fenton de PCBs en suelos

La oxidación Fenton consiste en una descomposición catalítica del agua oxigenada para producir radicales hidroxilos (reacción 1) los cuales producen oxidaciones no específicas, y reacciona con los compuestos orgánicos, RH, con una constante de velocidad bimolecular del orden de 10<sup>7</sup> a 10<sup>10</sup> L/mol-s, originando radicales orgánicos como intermediatos transitorios (reacción 2), que posteriormente se oxidan por reacciones en cadena de transferencia de electrones (Watts et al., 1990; Tyre et al., 1991).



El procedimiento Fenton estándar consiste en la adición lenta de una disolución diluida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una solución sustrato-Fe (II) que está siendo agitada vigorosamente (Lipezyska-Kochany, 1991).

Sin embargo, el estado físico de los contaminantes en el suelo hace necesario un proceso más vigoroso que consiste en la adición secuencial del hierro y el agua oxigenada (Watts et al., 1990).

Las variables que se estudiaron, al objeto de optimizar el proceso, fueron; concentración de agua oxigenada, concentración de hierro, temperatura de reacción, relación masa de suelo/volumen de disolu-

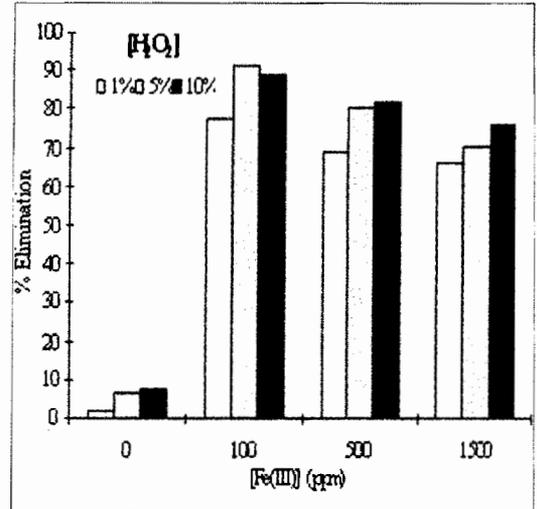


Figura 2. Eliminación del Aroclor 1242 en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>+3</sup>

ción oxidante (m/V), agitación y la influencia de realizar la reacción a atmósfera abierta o cerrada.

En la Figura 2 se representan los porcentajes de eliminación del Aroclor 1242 en los ensayos realizados con distintas concentraciones de hierro y agua oxigenada (todos ellos con m/V=1/5 g/ml; 15°C).

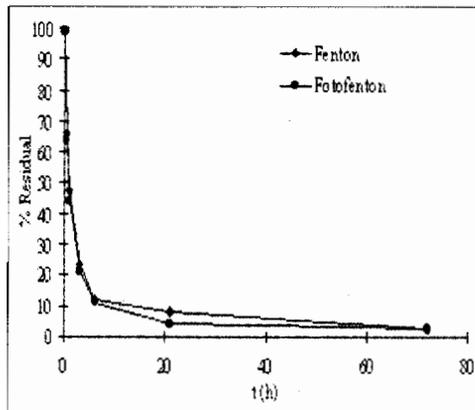
Se observa que los niveles de eliminación de los PCBs (1) disminuyen al aumentar la concentración del catalizador Fe<sup>+3</sup> (lo que se debe a una pérdida de la eficacia del proceso al disminuir el hierro soluble) y (2) aumentan cuanto mayor es la concentración de agua oxigenada empleada (como consecuencia de una mayor concentración en el medio de radicales hidroxilos).

A partir de estos resultados se decidió proseguir el resto de la experimentación con agua oxigenada al 5% y 100 ppm Fe<sup>+3</sup>. Para el caso de suelos contaminados por PCBs de bajo grado de cloración, podría bastar la concentración del 1%, ya que con esta concentración se consiguen porcentajes de eliminación muy elevados de los congéneres menos clorados (99% DiCBs, 90% TriCBs, 83% TetraCBs).

A continuación (Tabla III) se resumen los resultados obtenidos en el resto de ensayos de optimización de variables (todos ellos reali-

Variable	T(°C)	m/V (g/mL)	Agitación	Sistema	% Eliminación
Temperatura	15	1/5	Sí	Cerrado	92
	30	1/5	Sí	Cerrado	95
	50	1/5	Sí	Cerrado	97
Agitación	15	1/5	Sí	Cerrado	92
	15	1/5	No	Cerrado	67
Sistema	15	1/5	Sí	Abierto	66
	15	1/5	Sí	Cerrado	67
Relación	15	1/1	Sí	Cerrado	50
	15	1/3	Sí	Cerrado	92
m/V	15	1/3	Sí	Cerrado	92
	15	1/5	Sí	Cerrado	93

Tabla III. Porcentajes de eliminación en los ensayos de optimización de variables



**Figura 3.** Porcentaje de eliminación del Aroclor 1242 en las experiencias de oxidación Fenton con y sin iluminación ( $H_2O_2$  al 5%; 100ppm de  $Fe^{+3}$ ;  $m/V=1/3$  Kg/L).

zados con 100 ppm de  $Fe^{+3}$  y  $H_2O_2$  al 5%):

Las principales conclusiones de este grupo de experimentos fueron las siguientes: (1) el coste que conlleva el aumento de temperatura del medio de reacción no está justificado por el incremento en los niveles de eliminación, (2) la agitación ejerce un efecto favorable sobre la eliminación dado que se facilita el adecuado contacto entre los reactivos oxidantes y el suelo contaminado, (3) no influye el hecho de que el reactor esté o no abierto a la atmósfera y (4) los resultados con relaciones  $m/V$  de 1/3 y 1/5 g/mL son muy similares y superiores a los obtenidos con la relación  $m/V=1/1$  g/mL.

Las condiciones seleccionadas en estos ensayos previos ( $H_2O_2$  al 5%; 100 ppm de  $Fe^{+3}$ ;  $m/V=1/3$  g/mL; agitación vigorosa; sin calefacción) están dentro de los márgenes de competitividad económica establecidos por Watts y Dilly, (1996) quienes llegaron a la conclusión de que para que la remediación de un suelo contaminado sea factible económicamente, la concentración de agua oxigenada de estar comprendida entre 0.1 y 2.0 M (en la presente experimentación es de 1.5 M), y la relación  $m/V$  debe estar entre 1/0.5 y 1/3.

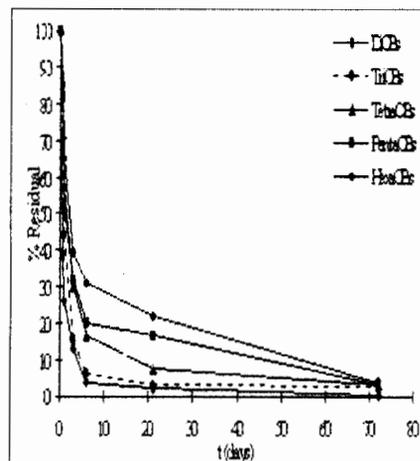
En la Figura 3 se representa el porcentaje residual del Aroclor 1242 en experimentos realizados

con y sin iluminación y empleando las condiciones previamente seleccionadas. En ambos casos se realizaron ajustes de pH para mantenerlo comprendido en el intervalo 2.65-2.85 (Pignatello, 1994).

Se observa una evolución similar en los ensayos, con y sin iluminación, obteniéndose una eliminación de los bifenilos policlorados inicialmente presentes del 98% en ambos casos después de 72 horas de tratamiento (razón por la que se obvió la necesidad de iluminación).

En la Figura 4 se representa la evolución de los distintos grupos de homólogos presentes en el Aroclor 1242 en el ensayo realizado sin iluminación. Puede observarse que a medida que se incrementa el grado de cloración disminuye el porcentaje de eliminación. Así, a las 3 horas de comenzar la experiencia, los congéneres diclorados (DiCBs) se han eliminado en un 87 %, mientras que los triclorados (TriCBs) han sido oxidados en un 84 %, reduciéndose la eliminación conseguida en los tetraclorobifenilos (TetraCBs), pentaclorobifenilos (PentaCBs) y hexaclorobifenilos (HexaCBs) hasta un 70, 68, y 61 % respectivamente. Estas diferencias se reducen a las 72 horas ya que todos los congéneres han sido degradados en un porcentaje comprendido entre el 96 % en el caso de los hexaclorados y el 99.7 % para los diclorados.

Suponiendo que la oxidación tiene lugar en fase sólida (debido a la gran hidrofobicidad de los PCBs), la principal reacción que tendría lugar sería la representada por la



**Figura 4.** Evolución del porcentaje residual por homólogos en el ensayo realizado sin iluminación.

siguiente ecuación:

$OH \cdot + PCB=S \Rightarrow PCB-OH$  (KOH). Donde: PCB=S representa los PCBs asociados a partículas,  $OH \cdot$  son los radicales hidroxilo y PCB-OH son los PCBs hidroxilados. La expresión cinética asociada sería:

$$-d[PCB]_t / dt = -d[PCB=S] / dt = K_{OH} [PCB=S][OH \cdot]$$

Debido a la alta concentración de agua oxigenada empleada ( $\eta_{PCB}/\eta_{H_2O_2}=1:12.400$ ) es de suponer que la concentración de radicales hidroxilos se mantendrá en exceso durante la reacción y, por lo tanto, la transformación del Aroclor 1242 podría modelarse como un proceso de pseudo primer orden con una constante de pseudo primer orden  $K_{OH} = K_{OH} [OH \cdot]$ , y viniendo dada la concentración de PCB en cualquier instante por la siguiente ecuación:  $[PCB]=[PCB]_0 e^{-K_{OH} t}$

Los resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales del ensayo realizado en reactores de tanque agitado al modelo cinéti-

	DiCBs	TriCBs	TetraCBs	PentaCBs	HexaCBs	Aroclor 1242
$K_{OH} (h^{-1})$	1.582	0.773	0.457	0.421	0.277	0.632
$r^2$	0.968	0.989	0.964	0.921	0.912	0.964

**Tabla IV.** Constante cinética y coeficiente de correlación obtenidos al ajustar los datos experimentales al modelo cinético de pseudo de primer orden

co de pseudo primer orden se muestran en la Tabla IV. En primer lugar se observa que el ajuste ha sido bueno con coeficientes de correlación por lo general superiores a 0.95.

Además, de los datos expuestos en la Tabla IV se deduce que la velocidad de reacción disminuye al incrementarse el grado de cloración de los congéneres como así lo muestran los valores de la constante cinética  $K_{OH\cdot}$  que decrecen al aumentar el grado de cloración. Por otra parte, la constante de velocidad de reacción de los bifenilos policlorados con los radicales  $OH\cdot$  decrece en un factor de 3.7 al pasar de los DiCBs a los PentaCBs, algo más que en las experiencias de Sedlak y Andren (1991) en las que el factor resultó ser igual a dos.

### Tratamiento integrado Químico-Biológico en reactores de tanque agitado

Los elevados porcentajes de eliminación de los PCBs obtenidos mediante la oxidación Fenton, permiten establecer que la aplicación de un tratamiento biológico aerobio sobre el suelo ya oxidado químicamente sería prácticamente inapreciable en términos de eliminación de la estructura original de los PCBs, ya que la biodegradación aerobia es efectiva, principalmente, para los congéneres de bajo grado de cloración que son los que han desaparecido en mayor extensión. Por otra parte, las concentraciones de carbono orgánico en la fase sólida y acuosa antes del tratamiento químico eran de 74 mg C/Kg y 1.7 mg C/L, respectivamente, mientras que una vez concluido el tratamiento químico, a las 72 horas, el contenido era inferior a 10 mg C/Kg en la fase sólida y de 28.5 mg C/L en la fase líquida. De ello se deduce que los PCBs no han sido mineralizados durante el tratamiento químico sino que ha dado lugar a una serie de productos solubles por lo que se decidió someter el líquido sobrenadante a un tratamiento biológico aerobio.

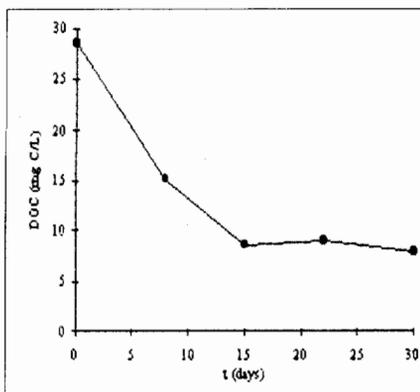


Figura 5. Evolución del carbono orgánico disuelto durante la biodegradación aerobia ( $T=22\pm 2^{\circ}C$ ,  $pH=7.05$ )

El experimento de biodegradación se realizó tras neutralizar el sobrenadante con NaOH 1N, adicionar el tampón fosfato (0.05 M) y la disolución nutriente mineral con el inóculo. Durante el experimento los niveles de oxígeno disuelto disminuyeron desde las 8.1 ppm al comienzo del experimento, hasta 6.8 ppm a los 15 días de comenzar el ensayo, variando la población bacteriana viable desde  $1.1 \times 10^6$  cel./mL hasta  $3.2 \times 10^7$  en ese mismo periodo de tiempo.

La Figura 5 muestra la evolución del carbono orgánico disuelto en este experimento. Puede observarse como se ha producido una mineralización del 72% de los productos generados por la oxidación Fenton después de 30 días de tratamiento biológico, lo que indicaría que el pretratamiento químico da lugar a productos fácilmente biodegradables.

### Agradecimientos

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología y al Ministerio de Educación y Cultura español por su apoyo económico y al New York State Centre for Hazardous Waste Management (Buffalo, N.Y.) por su valiosa colaboración científica.

### Bibliografía

1. Barriault, D. and Sylvestre, M. (1993). *Factors affecting PCB degradation by an implanted bacterial strain in soil microcosm*. Canada Journal of Microbiology 39, 594-602.

2. Lipezynska-Kochany, E. (1991) *Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reactions*. Chemosphere, 22, 529-535.

3. Middleton, A.C.; Nakles, C.V. y Linz, D.G. "The Influence of Soil Composition on Bioremediation of PAH-Contaminated Soil", Remediation, Autumn, pp 391-406, 1991

4. Ofjord, G.D.; Puhakka, J.A. y Ferguson, J.F. "Reductive Dechlorination of Aroclor 1254 by Marine Sediment Cultures". Environ. Sci. Technol., Vol. 28, No 13, 1994

5. Pignatello, J.J. and Chapa, G. (1994) *Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and light*. Environmental Toxicology & Chemistry, 13 (3), 423-427.

6. Quensen, J.F.; Boyd, S.A. y Tiedje, J.M. "Dechlorination of Four Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by Anaerobic Microorganisms from sediments", Appl. and Environm. Microbiol., Vol. 56, N° 8, pp 2360-2369, 1990

7. Ravikumar J.X. y Gurol, M.D. "Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand". Environ. Sci. Technol. V 28, N° 3, pp 394-400, 1994

8. Sedlak, D.L. and Andren, A.W. (1991) *Aqueous-phase oxidation of PCBs by hydroxyl radicals*. Environmental Science and Technology, 25 (8), 1419-1426.

9. *Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA-AWWA-WPFC. 1989.

10. Tyre, B.W.; Watts, R.J. and Miller, G.C. (1991) *Treatment of four biorefractory compounds in soil using catalyzed hydrogen peroxide*. Journal Environmental Quality, 20, 832-838.

11. Watts, R.J. and Dilly, S.E. (1996) *Evaluation of iron catalyst for the fenton-like remediation diesel-contaminated soils*. Journal of Hazardous Materials, 51, 209-224.

12. Watts, R.J.; Udell, M.D. and Rauch, P.A. (1990) *Treatment of PCP-contaminated soil using Fenton's reagent*. Hazardous Waste and Hazardous Management, 7 (4), 335-345.