

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE VARIABLES OPERACIONALES DE LA PIRÓLISIS EN SUELO PETROLIZADO Y SU MEZCLA CON BIOMASA

ADELITZA STRUBINGER¹, JOSÉ LANDAETA¹, DIEGO ALIZO¹, MÁRQUEZ GERSON¹

¹ Universidad Simón Bolívar. Departamento de Procesos y Sistemas. e-mail: strubingera@usb.ve/ 07-41083@usb.ve / 08-10688@usb.ve / dalizo@usb.ve

Recibido: noviembre 2016

Aprobado para publicación: marzo 2017

RESUMEN

El desarrollo y consolidación de la industria petrolera ha generado pasivos ambientales en toda su cadena de valor. Una parte importante corresponde a suelos contaminados con diferentes componentes del petróleo. Este trabajo estudia las condiciones del tratamiento térmico por pirólisis para su aplicación en un suelo altamente contaminado con crudo, así como su mezcla con aserrín de pino, con la finalidad de evaluar la aplicación de esta tecnología en la reparación de suelos y generación de biocarbón. Para lograr lo antes dicho se aplicaron diseños estadísticos considerando el efecto de variables como: temperatura, tiempo, rampa de calentamiento y mezclas de suelo/biomasa empleando un reactor por carga a escala de laboratorio. Las variables que presentaron un mayor efecto en el contenido de carbón fijo, materia orgánica volátil y material pirolizado fueron la temperatura de pirólisis y matriz de la muestra. La temperatura óptima se puede fijar en función de la temperatura máxima de pirólisis de los componentes orgánicos, en este caso a 550 °C. En relación con los otros parámetros, se puede mantener una rampa máxima de 10°C/min y 30 min de tiempo de pirólisis, debido a que ninguna tiene un efecto significativo. Bajo estas condiciones es posible reducir la materia orgánica por debajo de 10 g/kg en los suelos contaminados e incrementar su contenido de carbón fijo, en especial para el tratamiento de pirólisis directamente en el suelo contaminado. Finalmente, la adición de aserrín de pino permite incrementar el contenido de carbón fijo en más de un 150%; sin embargo, el efecto del tiempo y temperatura de pirólisis se hacen más relevantes.

Palabras clave: pirólisis, biomasa, suelos, petróleo, remediación

STUDY OF THE EFFECTS OF OPERATIONAL VARIABLES OF PYROLYSIS IN PETROLIZED SOIL AND ITS MIXTURE WITH BIOMASS

ABSTRACT

The development and consolidation of the petroleum industry have been generated environmental legacies of its entire value chain. An important part corresponds to hydrocarbon and different components of oil in contaminated soils. This paper studies operating conditions of pyrolysis heat treatment for use in a soil highly contaminated with oil, as well as mixing with pine sawdust as biomass, in order to assess the implementation of this technology in the remediation of soil and biochar generation. For this experiment, multifactorial statistical designs were applied, considering the effect of variables such as temperature, time, heating rate and mixtures soil/biomass using a batch reactor laboratory scale. The variables that presented a greater effect on fixed carbon, volatile organic material and pyrolyzed material content were temperature pyrolysis and sample matrix (single soil contaminated or mixed with biomass). The optimum temperature can be set depending on the maximum pyrolysis temperature of organic components, in this case at 550°C. In relation to the other parameters, a maximum heating rate of 10°C/min and 30 min of pyrolysis time can be maintained, because none has a significant effect on the charcoal generation and reduction of matter volatile organic. . Under these conditions it is possible to reduce organic matter below 10 g/kg in contaminated soils and increase its fixed carbon content, especially for the treatment of pyrolysis directly in contaminated soil. Finally, the addition of pine sawdust allows the fixed carbon content to be increased by more than 150%, however, the effect of the time and temperature of pyrolysis become more relevant.

Keywords: pyrolysis, biomass, soil, oil, remediation

INTRODUCCIÓN

Los derrames, fugas y otras emisiones de hidrocarburos de petróleo pueden causar grandes cantidades de contaminación en el ambiente, incluyendo a los suelos. Esto representa un importante problema ambiental con graves consecuencias que ha sido de preocupación en el ámbito internacional durante las últimas décadas (Lu et al., 2010). Para resolver esta problemática y asegurar la sostenibilidad del medio ambiente, se requiere de una amplia variedad de tecnologías de remediación que incluyen técnicas para revertir, reducir o detener la propagación de dichos contaminantes.

En el desarrollo y consolidación de la industria petrolera de Venezuela se han generado pasivos ambientales a lo largo de toda su cadena de valor. Muchos de estos tienen más de cuarenta años y forman parte del manejo y disposición inadecuado de los desechos y residuos. En Venezuela, existen más de doce mil excavaciones con residuos petroleros que no han recibido un tratamiento adecuado para evitar daños al ambiente y a la salud de los seres vivos. Las fosas de desecho están conformadas por tres fases: crudo emulsionado, agua y sólidos sedimentados. Actualmente, el saneamiento de las mismas se realiza de forma parcial ya que solo se trata el agua y los sedimentos, mientras que el crudo es trasladado a las llamadas macrofosas. Es por ello que es importante desarrollar tecnologías de remediación de suelos que sean amigables con el medio ambiente, además de que tengan un bajo costo para su aplicabilidad (Flores, 2011).

Las fosas del oriente del país son unas de las más afectadas. Entre ellas se tiene la fosa de Santa Ana de Barcelona, la de Aragua de Barcelona, así como las de Anaco y Freites. En estas últimas existe una filtración en el suelo bastante crítica, a tal punto que los agricultores con siembras aledañas, encuentran restos de estos compuestos que son arrojados de manera arbitraria sin un control que permita su propagación a lo largo de la capa terrestre (Flores, 2011). Los suelos contaminados provenientes de fosas encontradas en Maturín, producto de los procesos de explotación y producción de crudos de la faja del Orinoco, constituyen el centro de estudio de este trabajo.

Estos suelos están mayormente contaminados con crudos pesados, extrapesados y meteorizados, los cuales reducen la fertilidad hasta un punto en que la mayoría de los nutrientes dejan de estar disponibles para plantas y cultivos. Los crudos, al ser más densos que el agua, reducen y restringen la permeabilidad: los hidrocarburos orgánicos llenan los poros del suelo, expulsan el agua y el aire, evitando así que las raíces de las plantas obtengan estos elementos vitales.

Las propiedades de la relación suelo-planta-agua son degradadas en distintos niveles, como la textura, capacidad de infiltración, conductividad hidráulica, contenido de humedad, pH y densidad, lo cual afecta el desarrollo de las raíces y las hojas, así como el crecimiento de las plantas y sus cultivos (Essien y John, 2010).

En la legislación venezolana no se presentan específicamente los valores de hidrocarburos totales de petróleo (TPH, por sus siglas del inglés: “*Total Petroleum Hydrocarbon*”) sino que se establecen los límites para aceites y grasas, como se presenta en la Tabla 1 (Decreto 2635, 1998). El valor de 1% m/m (10 g/kg suelo) coincide con el nivel guía desarrollado y propuesto por el Instituto Americano del Petróleo (API), el cual está basado en dos criterios: el efecto de toxicidad para las plantas y la movilidad de los hidrocarburos hacia el agua subterránea (American Petroleum Institute and Manufacturing, 1993).

Tabla 1. Contenido de aceites y grasas en materiales y desechos peligrosos.

Artículo	Disposición	g/kg
49 (Renglón 7)	Confinamiento en suelo	< 30
50 (Renglón 4)	Esparcimiento en suelo	< 10
53 (Renglón 1)	Prácticas de Bio-tratamiento	< 10-100

Dentro de las múltiples técnicas desarrolladas para la remediación de suelos afectados por estas fosas petrolizadas, se encuentran aquellas que reducen el agente contaminante, las que los modifican, y las que disminuyen su propagación por medio de procesos químicos, físicos o biológicos (Trejo, 2002).

Entre las técnicas de aislamiento se incluyen: el sellado, tecnologías de cubrimiento, de pantalla, vitrificación “*in situ*”, reducción de la volatilización, estabilización/solidificación. Por su parte, las técnicas de descontaminación fisicoquímicas corresponden a la extracción de vapores, inyección de aire, aireación, bombeo de agua, enjuague y lavado de suelos, tratamiento electro-cinético, químicos “*in situ*” y barreras reactivas permeables. Las biológicas son: biodegradación “*in situ*”, bio-estimulación “*in situ*”, bio-ventilación, bio-aspersión; también biodegradación “*ex situ*”, tales como: *Landfarmig*, bio-pilas, compostaje y fitorremediación. Inclusive se han reportado tecnologías térmicas como incineración y desorción térmica. Su efectividad depende de innumerables factores, como: las características agronómicas, topográficas y microbianas del suelo receptor, características y composición de los residuos aplicados, condiciones climáticas, entre otras (Castillo et al., 2005); (Romaniuk, Brandt, Rios y Giuffré, 2007).

Algunas medidas auxiliares tales como el tratamiento por bio-suspensión (Lu, Zhang, Sun, Wang y Zhong, 2009), oxidación química (Gong, 2012); (Lu et al., 2010), adición de surfactante (Urums, Grigson, Pekdemir y McMenamy, 2006), fueron incorporados en los procesos biológicos para mejorar la biodisponibilidad y/o adición de biocarbón o carbón activado, y de esta manera reducir la toxicidad del sustrato como enmiendas en ciertos suelos con fines de alcanzar su remediación.

El uso de biocarbón podría ser más económico en una remediación, ya que la materia prima está constituida esencialmente por residuos de otros procesos y su producción requiere menos energía y menos costo (Hale, Hanley, Lehmann, Zimmerman y Cornelissen, 2011). Entre los beneficios económicos del biocarbón, además de secuestrar el CO₂ atmosférico, se ha reportado la recuperación de la fertilidad de los suelos, lo cual está relacionado con un incremento de retención de agua, capacidad de intercambio catiónico, actividad microbiana del suelo y, finalmente, el crecimiento de la planta (Skjemstad, Reicosky, Wilts y McGowan, 2002); (Beesley, Moreno y Gómez, 2010). El biocarbón es el producto sólido que se obtiene tras calentar biomasa bajo un aporte de oxígeno limitado, es un proceso conocido como "pirólisis". El biocarbón se incluye dentro del grupo de productos denominados "carbón vegetal" o "carbono negro" (Zhu, Lu y Zhang, 2010). De acuerdo con un análisis del ciclo de vida reciente, por cada tonelada de residuos de biomasa seca utilizada a través de la pirólisis como biocarbón devuelto al suelo, se podría secuestrar alrededor de 800-900 kg de CO₂. Es por ello que en este contexto el biocarbón se ha convertido en una potencial estrategia de ganar-ganar para el cambio climático y la producción de alimentos a escala global. El biocarbón puede obtenerse a partir de casi cualquier materia prima, incluidos los desechos agrícolas y hasta los residuos verdes urbanos (Brewer, 2012). En el proceso de pirólisis se produce la descomposición termoquímica de compuestos orgánicos en un ambiente libre de oxígeno. Como producto se obtienen gases (no condensables y vapores condensables), líquidos (biocombustibles y alquitranes) y sólidos (carbón o biocarbón y cenizas). Esta descomposición puede clasificarse en pirólisis lenta, media o rápida (Ronsse, Dickinson, Nachenius y Prins, 2013).

La pirólisis lenta o carbonización convencional ofrece un mayor porcentaje de fracción sólida, y ocurre en un rango de temperatura entre 400 y 600°C con baja tasa de calentamiento y largos tiempos de residencia (que van de minutos a hora). En rangos de temperatura menores, el proceso es conocido como torrefacción, el cual causa una reacción en la estructura celular del producto que aumenta

su resistencia a la humedad. La pirólisis rápida ocurre a altas temperaturas de calentamiento, en un rango entre 400 y 550°C, y tiempos de residencia cortos, esto produce una mayor cantidad de biocombustible entre los productos. A diferencia de la pirólisis lenta, se busca implementar rampas de calentamiento rápidas para evitar reacciones secundarias que forman mayor cantidad de carbón y disminuyen el rendimiento del líquido (Brewer, 2012); (Chen y Kuo, 2011). Para el enfoque de la producción de biocarbón, se emplea mayormente la pirólisis lenta. Este carbón se puede obtener a partir de distintas biomásas, que son materias primas heterogéneas de composición fisicoquímica variable provenientes de especies vegetales o animales de descomposición reciente (Chen y Kuo, 2011). Las características del biocarbón dependerán principalmente de las condiciones a las cuales se tenga la biomasa original; el mismo es usado para mejorar o mantener la fertilidad de los suelos, debido a su textura, estructura porosa que probablemente sea la responsable de la optimización de la retención de agua, así como del aumento de la superficie del suelo. Además, la adición de biocarbón al suelo se ha asociado con un aumento de la eficiencia en la utilización de nutrientes (Lehmann et al., 2011). La obtención de material carbonoso directamente de suelos contaminados con petróleo y su mezcla con desechos lignocelulósicos, no se ha analizado de manera amplia. En este trabajo se estudia el efecto de las variables del proceso de conversión térmica de pirólisis en la generación de material carbonoso, directamente de suelos altamente contaminados con hidrocarburos pesados, extrapesados y meteorizados; así como su mezcla con una biomasa como el aserrín de pino. Este proceso de tratamiento térmico está enmarcado en el futuro desarrollo de nuevas tecnologías eficientes y económicas que permitan disminuir el impacto ambiental generado por las fosas petrolizadas del proceso de exploración y producción de crudos extrapesados, asegurando especialmente la restauración de áreas impactadas por la actividad petrolera.

Las variables o condiciones de operación estudiadas en el proceso térmico de pirólisis fueron: temperatura, tiempo, rampa de calentamiento y adición de biomasa o aserrín de pino (compuesto de 27,5% de lignina y 37,7% de celulosa, 11,6% de hemicelulosa y 9,8% de extraíble). Para establecer su efecto en el rendimiento de la producción de material carbonoso y la reducción de la materia orgánica, se empleó un reactor por carga a escala de laboratorio, usando la técnica de análisis termogravimétrico para realizar el estudio inmediato del material pirolizado. Las variables de respuesta estudiadas corresponden al contenido final de materia orgánica volátil: cenizas, carbón fijo y rendimiento de material pirolizado, considerando la diferencia entre las varianzas de cada uno de los parámetros (temperatura,

tiempo, rampa de calentamiento y mezcla suelo/biomasa), para seleccionar cuáles variables son o no significativas. Estas variables de respuestas se corresponden con el denominado análisis inmediato, el cual comprende una serie de cálculos que permiten determinar la humedad, materia volátil, carbón fijo y ceniza en materiales carbonosos. Estos ensayos son regularmente ejecutados por normativas ASTM (por sus siglas del inglés, “*American Society for Testing Materials*”), que necesitan gran cantidad de muestra y tiempo de ejecución. Sin embargo, en el presente trabajo se empleó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas del inglés, “*thermogravimetry analysis*”), basada en el trabajo de Mayoral, Izquierdo y Rubio (2001), porque permite obtener los valores mencionados de una manera eficaz al ser rápido, exacto y de resultados confiables.

MONTAJE EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se dividió en tres etapas: la primera consistió en la preparación preliminar de la muestra contaminada de petróleo y la biomasa (aserrín de pino). La segunda fue el proceso de pirólisis de muestras contaminadas con hidrocarburos y la mezcla de suelo contaminado y biomasa. En la tercera se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos para la obtención de los resultados de estudio inmediato del proceso pirolítico bajo el diseño experimental.

Preparación de muestra y biomasa

La muestra empleada fue un suelo franco arenoso contaminado con petróleo proveniente de la actividad de exploración y producción de la industria petrolera, cuyas características iniciales son las siguientes: $6,4 \pm 0,2$ % m/m de materia orgánica volátil (COVENIN 1647-80, 1980), $92,7 \pm 0,3$ % m/m de cenizas (COVENIN 1646, 1980), $1,0 \pm 0,5$ % m/m de carbón fijo (García et al., 2013), 57 ± 6 g/kg de aceites y grasas (García, Tarache, Ehrmann, & Strubinger, 2011) y $6,0 \pm 0,4$ de pH (ISO 10390, 2005). Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. El suelo contaminado fue secado a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ en un horno de calentamiento (WTB Binder 78532). Una porción de 2kg, homogeneizada y representativa fue tamizada a $<2\text{mm}$.

La biomasa o aserrín de pino fue obtenido de un aserradero comercial ubicado en la capital del estado Miranda, constituido por la pulpa de la madera en forma de virutas. Esta fue sometida a un proceso de molienda con la finalidad de obtener una granulometría equivalente a la del suelo contaminado (< 2 mm). La caracterización inicial de este material reportó: $80,71 \pm 0,01$ % m/m de materia orgánica volátil (COVENIN 1647, 1980), $0,41 \pm 0,05$ % m/m de

cenizas (COVENIN 1646, 1980) y $13,43 \pm 0,01$ % m/m de carbón fijo (García et al., 2013), todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. Estos resultados concuerdan con los reportados para el pino de Monterrey con valores de 78,8; 12,9 y 0,3% para los contenidos de materia volátil, carbón fijo y cenizas, respectivamente (Cetin, Moghtaderi, Gupta y Wall, 2004).

Tratamiento térmico por pirólisis

Tanto la muestra de suelo contaminado, como la mezcla de suelo contaminado con la biomasa, fueron sometidas a un proceso de pirólisis en un reactor de cuarzo tipo tubular, transfiriéndole calor por medio de un horno de calentamiento transversal (Thermo Scientif Modelo Lindberg Blue).

El reactor se empaquetó con $35,0 \pm 0,1\text{g}$ de suelo contaminado y $5,0 \pm 0,1\text{g}$ de aserrín de pino, previamente homogeneizado, para el caso de la mezcla de suelo contaminado y biomasa; y $40,0 \pm 0,1\text{g}$ para el caso de la muestra de solo suelo. Considerando que el aserrín de pino será un aditivo al proceso de pirólisis del suelo contaminado – que tiene un costo asociado tanto para su adquisición como en el consumo de energía para su conversión térmica –, el mismo fue fijado en la máxima proporción que permite asegurar que el volumen del aserrín en el reactor no fuese mayor a 1/3 en relación al suelo contaminado, lo cual corresponde a 100-150 g/kg aproximadamente.

Previo a cada corrida se purgó el sistema con una corriente de nitrógeno al reactor para asegurar la ausencia de oxígeno. Adicionalmente, el montaje estuvo constituido por un sistema de condensación para la fracción de vapores condensables; así como una trampa de 20 ± 1 ml acetato de cadmio a una concentración de 10 g/L para atrapar las posibles fracciones de compuestos azufrados. El rendimiento en porcentaje de material pirolizado fue determinado por la diferencia de peso antes y después de la aplicación del proceso de pirólisis.

Todas las corridas se ejecutaron por duplicado, en un diseño aleatorizado en condiciones de reproducibilidad, para un total de 32 corridas. En la Tabla 2 se presentan las dieciséis combinaciones posibles de los dos niveles de las diferentes variables. Para la temperatura de pirólisis los valores considerados fueron 350 y 550°C , el tiempo 30 min y 90 min, rampas de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y $10^\circ\text{C}/\text{min}$; finalmente, el suelo contaminado solo o con la mezcla de biomasa. Tales valores son presentados en la Figura 1 en forma de esquema con la finalidad de proporcionar una visión más amplia y general del proceso metodológico desarrollado.

Tabla 2. Combinación de niveles y factores estudiados en la pirólisis de suelo contaminado.

ID	Mezcla	Rampa °C/min	Temperatura °C	Tiempo min	
S_2_350_30	Suelo Contaminado	2	350	30	
S_2_350_90		2	350	90	
S_10_350_30		10	350	30	
S_10_350_90		10	350	90	
S_2_550_30	Suelo Contaminado	2	550	30	
S_2_550_90		2	550	90	
S_10_550_30		10	550	30	
S_10_550_90		10	550	90	
SP_2_350_30		Suelo + Pino	2	350	30
SP_2_350_90			2	350	90
SP_10_350_30	10		350	30	
SP_10_350_90	10		350	90	
SP_2_550_30	2		550	30	
SP_2_550_90	2		550	90	
SP_10_550_30	10		550	30	
SP_10_550_90	10		550	90	

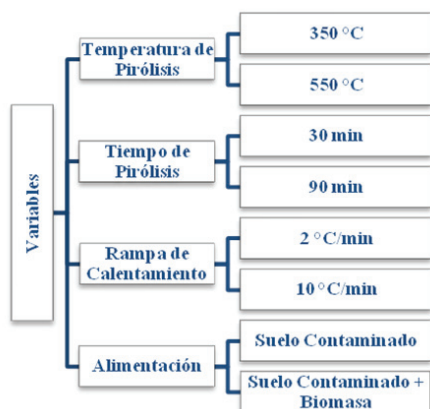


Figura 1. Niveles y variables en el diseño factorial 2⁴

Análisis inmediato por estudio termogravimétrico

En la caracterización se utilizó un equipo TA Instruments Q500 con porta-muestras de platino de 100 mg. El proceso de análisis se realizó bajo atmósfera de nitrógeno para la determinación de humedad y materia orgánica volátil; cambiando a una atmósfera de aire para la determinación de cenizas, tal como es reportado por Mayoral et al. (2001). Mientras, el porcentaje de carbón fijo se determinó

por diferencia realizando el balance presentado en la ecuación 1 (García et al., 2013).

$$\%FC = 100 - (\%Cenizas + \%VM) \quad (1)$$

Donde %FC, %Cenizas y %VM, representan el porcentaje en masa de carbón fijo, ceniza y materia volátil. En todos los casos fueron pesados entre 30 y 50 mg de muestra previamente homogeneizada.

Análisis estadístico

La determinación del efecto de diferentes variables en la pirólisis a través del diseño factorial se empleó el programa de análisis estadístico Statgraphics®.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las Tablas 3 y 4 presentan los resultados de % m/m de materia pirolizada y el análisis inmediato (materia orgánica volátil, cenizas y carbón fijo) de la muestra contaminada con crudo y su mezcla con aserrín de pino. A partir de estos resultados se realizó el estudio de varianza (ANOVA) para evaluar el efecto de las variables.

La Figura 2 presenta el gráfico del ANOVA para el diseño factorial 2⁴ correspondiente al % m/m de materia pirolizada. Se puede observar que las variables de temperatura de pirólisis y matriz de la muestra (suelo y suelo + pino) tienen una probabilidad inferior a 0,05; siendo estadísticamente significativo su efecto. Mientras, la rampa de calentamiento y el tiempo de pirólisis no fueron relevantes. Estos resultados fueron equivalentes para el % m/m de carbón fijo, donde un incremento de la temperatura y la mezcla con la biomasa representan un aumento en la cantidad de material pirolizado. Por su parte, para la materia orgánica volátil los efectos significativos obtenidos fueron la temperatura y tiempo de pirólisis. Un incremento de estas variables representa una disminución de la respuesta.

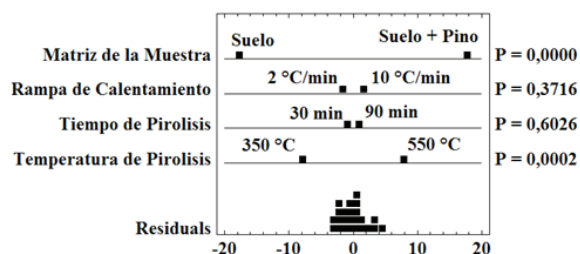


Figura 2. Gráfico del análisis de varianza del % m/m de materia pirolizada

Es evidente que la cantidad de material pirolizado y el carbón fijo son dependientes de la matriz de la muestra. En general, un mayor contenido de materia orgánica produce una mayor pérdida de material durante la pirólisis y puede generar mayor cantidad de carbón fijo.

Tabla 3. Porcentaje (% m/m) de material pirolizado y materia orgánica volátil.

ID	Media ± desviación estándar (Coeficiente de Variación)	
	Material Pirrolizado, % m/m	Materia Orgánica Volátil, % m/m
S_2_350_30	4,6 ± 0,4 (8,7%)	5,2 ± 0,1 (2,7%)
S_2_350_90	3,2 ± 0,3 (9,4%)	4,9 ± 0,1 (2,2%)
S_10_350_30	4,5 ± 0,4 (8,9%)	5,7 ± 0,6 (10%)
S_10_350_90	4,5 ± 0,3 (6,7%)	4,8 ± 0,2 (4,2%)
S_2_550_30	8,0 ± 0,4 (5%)	1,5 ± 0,2 (12,2%)
S_2_550_90	9,0 ± 1,2 (13,3%)	0,84 ± 0,06 (7,1%)
S_10_550_30	9,1 ± 2 (22%)	1,7 ± 0,1 (5,9%)
S_10_550_90	16,3 ± 1,5 (9,2%)	0,46 ± 0,11 (23,9%)
SP_2_350_30	14,5 ± 2,9 (20%)	4,5 ± 0,8 (16,7%)
SP_2_350_90	16,5 ± 2,1 (12,7%)	8,0 ± 0,9 (11,4%)
SP_10_350_30	13,9 ± 3,3 (23,7%)	5,3 ± 0,8 (15,7%)
SP_10_350_90	14,7 ± 1,1 (7,5%)	6,4 ± 0,3 (4,6%)
SP_2_550_30	17,3 ± 1,1 (6,4%)	0,90 ± 0,03 (3,3%)
SP_2_550_90	14,4 ± 0,1 (0,7%)	0,66 ± 0,06 (9,1%)
SP_10_550_30	13,2 ± 0,6 (4,5%)	1,2 ± 0,2 (18,7%)
SP_10_550_90	16,8 ± 3,9 (23,2%)	1,3 ± 0,1 (5,3%)

Como se observa en los termogramas presentados en las Figura 3 y 4, respectivamente, el suelo contaminado con hidrocarburos tiene una pérdida de materia orgánica cercana al 6% m/m, mientras que en el pino es de un 75% m/m. Cuando este último se adiciona en la mezcla, estamos

incrementado el contenido de materia orgánica en al menos 10% m/m.

Lo discutido anteriormente se evidencia en la Figura 5 donde se indica la media de cada una de las muestras, frente al % m/m de carbón fijo. La muestra de suelo solo con crudo, arrojó un valor medio de 1,5 % m/m, mientras para el suelo más aserrín de pino, fue de 3,9 % m/m. Es decir, un mayor contenido inicial de materia orgánica en la muestra puede generar mayor cantidad de carbón fijo.

Tabla 4. Porcentaje (% m/m) de cenizas y carbón fijo.

ID	Media ± desviación estándar (Coeficiente de Variación)	
	Cenizas % m/m	Carbón Fijo % m/m
S_2_350_30	93,9 ± 0,1 (0,1%)	0,95 ± 0,08 (8,4%)
S_2_350_90	94,2 ± 0,2 (0,2%)	0,91 ± 0,04 (4,4%)
S_10_350_30	93,5 ± 0,7 (0,7%)	0,81 ± 0,07 (8,6%)
S_10_350_90	94,4 ± 0,1 (0,1%)	0,87 ± 0,10 (11,5%)
S_2_550_30	97,0 ± 0,3 (0,3%)	1,5 ± 0,1 (8,6%)
S_2_550_90	94,5 ± 0,5 (0,5%)	4,7 ± 0,4 (8,6%)
S_10_550_30	96,9 ± 0,2 (0,2%)	1,4 ± 0,1 (6,3%)
S_10_550_90	98,3 ± 0,1 (0,1%)	1,2 ± 0,1 (5%)
SP_2_350_30	92,5 ± 0,2 (0,2%)	3,0 ± 0,6 (19,3%)
SP_2_350_90	87,4 ± 0,9 (1%)	4,64 ± 0,01 (0,2%)
SP_10_350_30	91,3 ± 0,6 (0,6%)	3,4 ± 0,3 (7,7%)
SP_10_350_90	90,1 ± 0,5 (0,6%)	3,6 ± 0,2 (6,2%)
SP_2_550_30	95,4 ± 0,4 (0,5%)	3,7 ± 0,5 (12,6%)
SP_2_550_90	95,1 ± 0,6 (0,7%)	4,3 ± 0,6 (13,1%)
SP_10_550_30	95,0 ± 0,1 (0%)	3,8 ± 0,2 (6,3%)
SP_10_550_90	93,8 ± 0,9 (0,9%)	4,9 ± 0,8 (16,1%)

La temperatura de pirólisis fue un parámetro relevante en cualquiera de las variables estudiadas. Se puede observar que la máxima temperatura empleada en las experiencias de 550°C, es el punto óptimo si se quiere favorecer la producción de carbón y reducir al mínimo la cantidad de materia orgánica presente luego de la pirólisis. Se puede concluir que la temperatura debe ser fijada a su valor máximo, el cual está relacionado con la cantidad de materia orgánica proveniente de la biomasa. Adicionalmente, se muestra de manera exacta y contundente, que una temperatura de pirólisis de 350 °C no permite pirolizar toda la materia orgánica, ya que los puntos de ebullición de estos compuestos son de una temperatura bastante más altas.

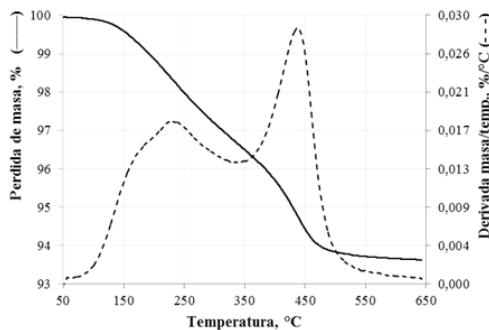


Figura 3. Termograma característico de la pirólisis de suelo contaminado

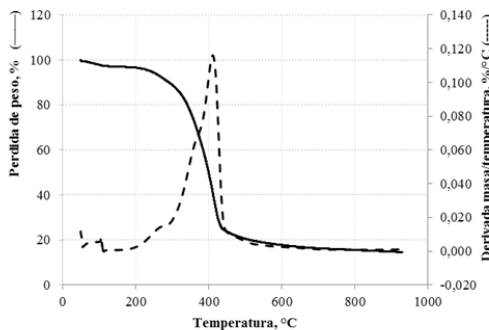


Figura 4. Termograma característico de la muestra del material lignocelulósico proveniente del pino

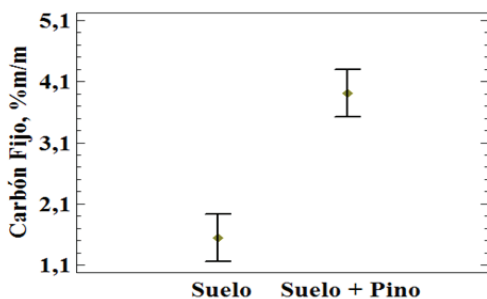


Figura 5. Gráfico de medias del % m/m de carbón fijo en relación a las mezclas de suelos y suelo + pino (el error corresponde al intervalo de confianza para $\alpha=0,05$)

Debido a la diferencia observada en las matrices de estudio, se realizó un análisis factorial dividiendo los datos en dos bloques y evaluando los efectos principales, para la muestra de suelo contaminado con crudo y su mezcla con aserrín de pino. Estos resultados corresponden a un análisis multifactorial 2³.

Análisis multifactorial de suelo contaminado

En la Figura 6 se presenta el gráfico de Pareto para el % m/m de carbón fijo con base en el suelo contaminado con el propósito de introducir de forma sencilla, concisa y rápida una comparación del efecto de cada una de las variables estudiadas (temperatura y tiempo de pirólisis, rampa de calentamiento). Se observó que para la variable de respuesta correspondiente al % m/m de carbón fijo, el parámetro de temperatura de pirólisis es la que tiene un mayor efecto. Adicionalmente, éste es de carácter proporcional, es decir, un incremento en la temperatura de pirólisis favorece un aumento en la cantidad de carbón fijo.

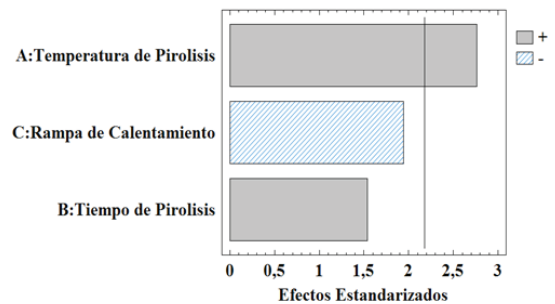


Figura 6. Gráfico de Pareto del % m/m de Carbón fijo en la experiencia de solo suelo contaminado

Por otra parte, variables como la rampa de calentamiento y el tiempo de pirólisis no tienen un efecto significativo en la cantidad de carbón fijo generado. Sin embargo, se puede observar que la rampa tiene un efecto negativo (una disminución en la variable permite un incremento en la respuesta) en la obtención de carbón fijo. Esto era de esperarse, ya que algunos resultados preliminares del laboratorio han reportado que la reducción de la rampa de calentamiento incrementa el contenido de carbón fijo en la muestra pirolizada.

Así mismo, en la Figura 7 se presenta un gráfico de superficie que muestra el efecto de la rampa de calentamiento y la temperatura de pirólisis en el % m/m de carbón fijo del suelo contaminado pirolizado. Como se puede observar, el efecto de la rampa de calentamiento sobre el contenido de carbón fijo en la muestra pirolizada no está influenciado por la temperatura de pirólisis. Se

puede apreciar que tanto para la temperatura de 350°C como 550°C el incremento de la rampa de calentamiento de 2 a 10°C/min no produce cambios significantes en el contenido de carbón fijo. Por tanto, para la matriz de suelo contaminado con hidrocarburos, las condiciones óptimas de pirólisis permiten reducir toda la materia orgánica por debajo de < 10 g/kg (1 % m/m), esta incluye tanto aceites y grasas como hidrocarburo. Esto podría permitir alcanzar los límites establecidos en el Decreto 2635 (1998), además de incrementar el contenido de carbón fijo que podría mejorar las condiciones de fertilidad del suelo. Estas condiciones dependen principalmente de la temperatura, la cual puede ser establecida en función de la máxima temperatura de pirólisis registrada por los componentes orgánicos presentes en la muestra, en este caso la de 550°C. En relación con los otros parámetros se puede mantener una rampa máxima de 10 °C/min y al menos 30 min de tiempo de pirólisis.

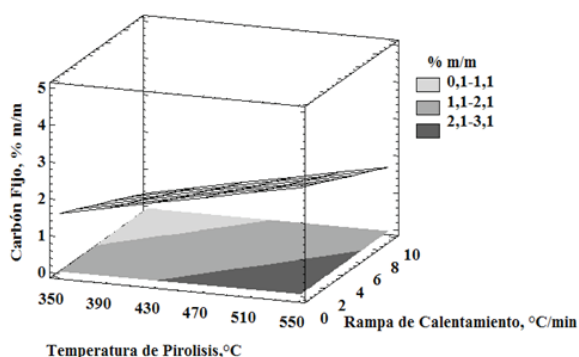


Figura 7. Gráfico de Superficie del % m/m de Carbón fijo en relación a la rampa y la temperatura de pirólisis para el suelo contaminado

Análisis de mezcla suelo contaminado + pino

Finalmente, se realizó el análisis multifactorial 2³, que estudia el efecto de las variables en la pirólisis de la mezcla del suelo contaminado con hidrocarburos y la biomasa (pino). Ninguna de ellas reportó un efecto significativo en el % m/m de material pirolizado. Mientras, el tiempo de pirólisis fue estadísticamente representativo para el contenido de materia orgánica volátil y el carbón fijo. En cualquiera de los casos un incremento de la variable produce una reducción de la respuesta.

En la Figura 8 se muestra el gráfico de superficie que representa el efecto del tiempo y temperatura de pirólisis en el % m/m de materia orgánica volátil. Como se puede observar: a mayor contenido de materia orgánica presente en la muestra a pirolizar, el efecto de la temperatura y

tiempo de calentamiento puede ser más relevante, por lo que se requiere más tiempo y temperaturas más altas para pirolizar la mayor cantidad de materia orgánica volátil.

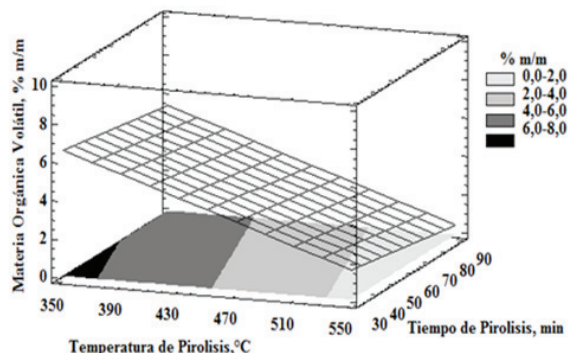


Figura 8. Gráfico de Superficie del % de material pirolizado en relación a la rampa de calentamiento y la temperatura de pirólisis para la mezcla de suelo contaminado y aserrín de pino

CONCLUSIONES

Las características de la muestra a pirolizar es una de las variables que mayormente influyen en el % m/m de material pirolizado, contenido de carbón fijo y contenido de materia orgánica volátil en la muestra ya pirolizada.

Al evaluar efecto de la temperatura de pirólisis, tiempo de pirólisis y rampa de calentamiento para las muestras estudiadas (suelo contaminado y suelo+pino) se determinó que el % m/m de carbón fijo, materia orgánica volátil y material pirolizado dependen principalmente de la temperatura, la cual puede ser establecida en función de la máxima temperatura de pirólisis registrada por los componentes orgánicos presentes en la muestra, en este caso a 550°C. En relación con los otros parámetros se puede mantener una rampa máxima de 10°C/min y al menos 30 min de tiempo de pirólisis.

En relación a la matriz de las muestras, mientras mayor contenido de materia orgánica esté presente, más importante es emplear temperaturas y tiempos de pirólisis altos, en especial en suelo mezclado con biomasa, el cual reportó incremento en el rendimiento de carbón fijo en comparación con la pirólisis de solo el suelo contaminado.

La pirólisis del suelo contaminado, en las condiciones óptimas de trabajo, permite reducir el contenido de materia orgánica y/o contaminantes por debajo de < 10 g/kg, lo cual podría permitir alcanzar límites establecidos en el

Decreto 2635 (1998) para aceites y grasas. Además, permite incrementar el contenido de carbón fijo que podría mejorar las condiciones de fertilidad del suelo.

AGRADECIMIENTOS

A los laboratorios de Carbón y Residuales del Petróleo, Física Nuclear y Desechos Tóxicos de la Universidad Simón Bolívar, por facilitar la instrumentación y metodologías requeridas en el proyecto.

REFERENCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE & MANUFACTURING, D. M., DEPARTMENT, (1993). *Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils*, Washington, D.C., American Petroleum Institute.

BEESEY, L., MORENO, E. & GOMEZ, E. (2010). Effects of Biochar and Greenwaste Compost Amendments on Mobility, Bioavailability and Toxicity of Inorganic and Organic Contaminants in a Multi-Element Polluted Soil. *Environmental pollution*, 158(6), 2282-2287.

BREWER, C. (2012). *Biochar Characterization and Engineering*. Doctor of Philosophy Dissertation in Biorenewable Resources and Technology, Iowa State University.

CASTILLO, F., ROLDÁN, M., BLASCO, R., HUERTAS, M., CABALLERO, F., MORENO, V., & MARTÍNEZ, L. (2005). *Bioteología Ambiental. Editorial Tébar*, SL Madrid, España, 359-378.

CETIN, E., MOGHTADERI, B., GUPTA, R. & WALL, T. (2004). Influence of Pyrolysis Conditions on the Structure and Gasification Reactivity of Biomass Chars. *Fuel*, 83 (16), 2139-2150.

COVENIN 1646 (1980). *Carbón. Determinación de cenizas*. Caracas: Fondonorma

COVENIN 1647 (1980). *Carbón. Determinación de materia volátil*. Caracas: Fondonorma

CHEN, W. H. & KUO, P.-C. (2011). Torrefaction and Co-torrefaction Characterization of Hemicellulose, Cellulose and Lignin as well as Torrefaction of Some Basic Constituents in Biomass. *Energy*, 36 (2), 803-811.

DECRETO 2635 (1998). *Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos*. Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245.

ESSIEN, O. & JOHN, I. (2010). Impact of Crude-Oil Spillage Pollution and Chemical Remediation on Agricultural Soil Properties and Crop Growth. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 14 (4), 147-154.

FLORES, S. D. J. (2011). *Evaluación del tratamiento de las aguas de producción desde una planta de inyección de agua salada hasta pozos inyectores del campo MATA-R PDVSA gas anaco*. Ing. en Química, Universidad de Oriente.

GARCÍA, O., TARACHE, A., T., EHRMANN, U. & STRUBINGER A. (2011) P. Estudio y optimización de las variables que afectan la cuantificación de aceites y grasas totales en suelos petrolizados usando un extractor

GARCÍA, R., PIZARRO, C., LAVÍN, A. G., & BUENO, J. L. (2013). Biomass Proximate Analysis Using Thermogravimetry. *Bioresource Technology*, 139, 1-4.

GONG, X. B. (2012). Remediation of Weathered Petroleum Oil-contaminated Soil Using a Combination of Biostimulation and Modified Fenton Oxidation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 70 89-95.

HALE, S., HANLEY, K., LEHMANN, J., ZIMMERMAN, A. & CORNELISSEN, G. (2011). Effects of Chemical, Biological, and Physical Aging as well as Soil Addition on the Sorption of Pyrene to Activated Carbon and Biochar. *Environmental science & technology*, 45 (24), 10445-10453.

ISO 10390 (2005). *Soil quality - Determination of pH*. ISO/TC 190/SC 3: International Organization for Standardization.

LEHMANN, J., RILLIG, M. C., THIES, J., MASIELLO, C. A., HOCKADAY, W. C. & CROWLEY, D. (2011). Biochar Effects on Soil Biota—a Review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 (9), 1812-1836.

LU, M., ZHANG, Z., QIAO, W., WEI, X., GUAN, Y., MA, Q. & GUAN, Y. (2010). Remediation of Petroleum-Contaminated Soil After Composting by Sequential

- Treatment with Fenton-like Oxidation and Biodegradation. *Bioresource technology*, 101 (7), 2106-2113.
- LU, M., ZHANG, Z., SUN, S., WANG, Q. & ZHONG, W. (2009). Enhanced Degradation of Bioremediation Residues in Petroleum-Contaminated Soil Using a Two-liquid-phase Bioslurry Reactor. *Chemosphere*, 77 (2), 161-168.
- MAYORAL, M., IZQUIERDO, M., ANDRES, J. & RUBIO, B. (2001). Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, 370 (1), 91-97.
- ROMANIUK, R., BRANDT, J. F., RIOS, P. R. & GIUFFRÉ, L. (2007). Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos. *Ciencia del suelo*, 25 (2), 139-149.
- RONSSSE, F., DICKINSON, D., NACHENIUS, R., & PRINS, W. (2013). Biomass Pyrolysis and Biochar Characterization. *In Proceedings of the 1st FOREBIOM Workshop* (Vol. 4, No. 4, p. 2013).
- SKJEMSTAD, J. O., REICOSKY, D. C., WILTS, A. R. & MCGOWAN, J. A. (2002). Charcoal Carbon in US Agricultural Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66 (4), 1249-1255.
- TREJO, J. A. V. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, SEMARNAP, Instituto Nacional de Ecología.
- URUM, K., GRIGSON, S., PEKDEMIR, T. & MCMENAMY, S. (2006). A comparison of the Efficiency of Different Surfactants for Removal of Crude Oil from Contaminated Soils. *Chemosphere*, 62 (9), 1403-1410.
- ZHU, L., LU, L. & ZHANG, D. (2010). Mitigation and Remediation Technologies for Organic Contaminated Soils. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4 (4), 373-386.