

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS EMPLEANDO COMPOST USADO DE CHAMPIÑÓN COMO AGENTE BIORREGENERADOR

Alba, F.^a, Ordieres, J.B.^a, Vergara, E. P.^a, Martínez de Pisón, F.J.^a,
González Marcos, A.^b, Ortiz Marcos, I.^c

^a Universidad de La Rioja; ^b Universidad de León.; ^c Universidad Politécnica de Madrid.

RESUMEN

En la presente comunicación se pretende describir las investigaciones llevadas a cabo por las Áreas de Proyectos de Ingeniería de las universidades de La Rioja, León y Madrid, en las que se ha realizado una experiencia de laboratorio de precipitación de los Metales Pesados presentes en aguas industriales empleando el compost usado de champiñón (*spent mushroom substrate*, SMS), generado en La Rioja, como agente biorremediador.

La clave del proyecto radica en el empleo de lo que ahora es considerado como un residuo, el SMS, como agente fundamental en el tratamiento biológico y de bajo coste de aguas contaminadas con MP.

La producción del sector del champiñón y de la seta en la Comunidad Autónoma de La Rioja es uno de los sectores que mayor desarrollo ha experimentado en los últimos años, habiendo pasado de 11.000 a 35.000 Tm, entre los años 1987 y 1999. Consecuencia directa de ello, es la producción de un elevado volumen de residuos que pueden ocasionar importantes problemas medioambientales, generados principalmente por la concentración del residuo en varios municipios de La Rioja Baja, apareciendo vertidos incontrolados, producción de lixiviados y malos olores. La producción anual de este residuo es de 210.000 Tm y se espera superar las 240.000 Tm en el año 2006.

La biorremediación es un término que describe metodologías que emplean organismos vivos de bajo nivel, hongos y bacterias, para eliminar compuestos tóxicos del ambiente. Una de las principales ventajas de este tipo de actuaciones reside en que se ejecutan in situ, es decir no se hace necesario el traslado, manejo y almacenamiento del material contaminado.

La decisión de elegir SMS como agente biorremediador viene apoyada por las características físicas y químicas que posee. El SMS tiene un pH cercano al neutro, tan deseable desde el punto de vista de la neutralización de las aguas ácidas. Son notables además los contenidos en carbono orgánico y calcio. Los cuatro componentes más importantes del SMS respecto al tratamiento de este tipo de aguas son la caliza, el yeso, la materia orgánica y el volumen. La piedra caliza (CaCO_3) ayuda en el amortiguamiento de pH. La disolución de yeso (CaSO_4) presente en el SMS genera sulfato disuelto (SO_4^{2-}), que es fundamental en el proceso de reducción de sulfatos. Tanto los procesos de oxidación como de reducción relacionados con la retención de

metales en las balsas con SMS dependen en gran medida de las poblaciones microbianas que requieren una fuente de carbono metabolizable. Así, el alto contenido en carbono del SMS proporciona carbono utilizable rápidamente para alimentar la oxidación del metal y las reacciones de reducción del sulfato. Finalmente, con objeto de servir como depósito de metales, particularmente para los sulfuros de metal, el volumen de SMS detiene los sulfuros, asegurando que se restringe el movimiento de los mismos.

Para la realización de la experiencia se han construido 7 biorreactores con distintos grupos y concentraciones de metales pesados. Los resultados obtenidos con estas experiencias han sido espectaculares habiendo obtenido en todos los casos, una media de retención del 90% de contaminantes. En la actualidad, se están extrapolando los resultados obtenidos para el diseño de instalaciones biológicas de tratamiento de aguas residuales industriales.

Palabras clave: Spent Mushroom substrate, SMS, biorremediation, sulphate reduction.

1. INTRODUCCIÓN.

En la presente comunicación se pretende describir las investigaciones llevadas por cabo en las Áreas de Proyectos de Ingeniería de las universidades de La Rioja, León y Madrid, en las que se ha realizado una experiencia de laboratorio de precipitación de los Metales Pesados presentes en aguas industriales empleando el compost usado de champiñón (spent mushroom substrate, SMS), generado en la Rioja, como agente biorremediador.

La **clave del proyecto** radica en el empleo de lo que ahora es considerado como un residuo, el SMS, como agente fundamental en el tratamiento biológico y de bajo coste de aguas contaminadas con MP.

2. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA GESTIÓN DE AMBOS RESIDUOS

2.1. AGUAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS.

Los contaminantes peligrosos contribuyen a que exista un número cada vez mayor de dolencias crónicas, como los cánceres y las enfermedades del corazón. Los contaminantes químicos pueden desempeñar también un papel en las enfermedades infecciosas, quizá dejando el cuerpo más vulnerable a las infecciones. La magnitud exacta del riesgo que representan, sin embargo, es difícil de cuantificar. Esto ha alimentado un intenso debate sobre lo que constituye un uso seguro y la eliminación de las sustancias tóxicas. Este debate se ha producido principalmente en los países ricos pero también se va produciendo cada vez más en el mundo en desarrollo. (MMA 2000)

Entre ese tipo de contaminantes peligrosos hay que incluir los metales pesados, y más concretamente las aguas contaminadas con **metales pesados disueltos**.

A pesar de las abundantes pruebas de los efectos nocivos para la salud, la exposición a los metales pesados continúa y puede incrementarse a falta de una política consensuada y concreta. El mercurio todavía se utiliza profusamente en las minas de oro de América

Latina. El arsénico, junto con los compuestos de cobre y cromo, es un ingrediente muy común en los conservantes de la madera. El plomo se usa, aunque cada día menos, como aditivo para la gasolina. El mayor uso del carbón en el futuro incrementará la exposición a los metales porque las cenizas contienen muchos metales tóxicos y pueden ser aspiradas hasta el interior de los pulmones. Estas implicaciones resultan obvias en países como China o la India, donde el carbón constituye aún la primera fuente de energía. (MMA 2000)

2.2. COMPOST USADO DE CHAMPIÑÓN.

La industria del champiñón ha sido siempre considerada problemática desde el punto de vista medioambiental. El uso de estiércol como sustrato, la propia operación de compostaje y la venta incontrolada crea un grave problema medioambiental, polución en el aire y olores que atraen moscas u otros insectos transmisores de enfermedades, que se ve agravado por la mayor conciencia medioambiental. A raíz de esto las leyes y normativas de los diferentes países se han endurecido y han provocado un mayor control de la contaminación producida (Alba, et al., 2004).

Según datos facilitados por la Consejería de Turismo y Medio Ambiente (CTMA, 2000), en los últimos 5 años, el sector de producción de champiñón ha duplicado su capacidad productiva, con un volumen de 65.000 toneladas al año y una facturación anual de unos 57 millones de euros, la décima parte de la producción final agraria y la mayor cifra por cultivo en La Rioja, tras el vino. De cada 100 kilos de champiñón que se producen en el mundo, tres y medio se cultivan en la Rioja. La mayor parte de los 350 productores de champiñón y seta riojanos vive casi exclusivamente de los ingresos que genera este cultivo y sobre ellos se asienta toda la estructura productiva y comercializadora del sector. Actualmente se producen al año en La Rioja, 12,5 millones de paquetes de compost de champiñón y 2 millones de paquetes de sustrato de seta.

Como se puede observar, la producción del residuo que se pretende utilizar como agente biorremediador, en la comunidad autónoma de La Rioja, no tiene precedentes en lo que a volumen se refiere. Esta es la razón principal por la que esta comunidad puede ser pionera en la utilización de SMS como agente biorremediador desde dos puntos de vista diferentes. En uno de ellos se pretende solucionar el problema de las aguas contaminadas con metales pesados que afecta a muchas de las industrias españolas. Por el otro, se elimina un problema que actualmente ocasiona importantes riesgos medioambientales, generados principalmente por la concentración del residuo en varios municipios de La Rioja Baja, apareciendo vertidos incontrolados, producción de lixiviados y malos olores (Alba y Ordieres, 2000).

3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS. BIORREMEDIACIÓN.

3.1. BIORREMEDIACIÓN.

La biorremediación se puede definir como el uso de microorganismos para la degradación de productos químicos peligrosos que se encuentran esparcidos en el terreno, los sedimentos, el agua, u otros materiales contaminados. A menudo los microorganismos metabolizan los productos químicos para producir dióxido de carbono o metano, agua y biomasa. Alternativamente, los contaminantes pueden ser enzimáticamente transformados para metabolizarse en otros que son menos tóxicos o inocuos.

Existen cinco factores críticos que deberían ser considerados cuando se evalúa el uso de las técnicas de biorremediación como método de limpieza en un residuo determinado:

- La magnitud, la toxicidad, y la movilidad de contaminantes. Es imperativo que el lugar sea investigado y caracterizado para determinar:
 - La extensión horizontal y vertical de contaminación;
 - Las clases y las concentraciones de contaminantes en el sitio;
 - La movilidad de los contaminantes, que en parte depende de las características geológicas del sitio.
- La proximidad de receptores humanos y ambientales. En cualquier caso, el uso de las diferentes técnicas de biorremediación no debe implicar el aumento de riesgos tanto para los receptores medioambientales como para los receptores humanos.
- Degradabilidad de los contaminantes. La biodegradabilidad de un compuesto es generalmente alto si el compuesto ocurre de forma natural en el ambiente, es el caso de los hidrocarburos derivados del petróleo. A menudo, los compuestos con un peso molecular alto, particularmente esos con estructuras complejas y los sustituyentes halógenos, se degradan más lentamente que los hidrocarburos de cadena simple o los compuestos bajo. La tasa y la extensión para la cual el compuesto es metabolizado en el ambiente está a menudo determinado por la disponibilidad de aceptadores de electrón y otros nutrientes.
- Usos futuros del lugar. Un factor crítico en decidirse si la biorremediación es la tecnología apropiada es saber si se van a reducir los riesgos hasta niveles aceptables de la tasa y la extensión de degradación.
- Monitorización del procedimiento. Hay incertidumbres inherentes en el uso de las técnicas de biorremediación en acuíferos y terrenos contaminados. Este tipo de incertidumbres se originan por las heterogeneidades físicas, químicas y biológicas de la matriz contaminada. Es importante reconocer que los procesos biológicos son

dinámicos y, el dado conocimiento actual, a menudo falta la capacidad de pronóstico de tecnologías más convencionales.

3.2. BIORREMEDIACIÓN EMPLEANDO SMS

La decisión de elegir SMS viene apoyada por las características físicas y químicas que posee. El SMS tiene un **pH** cercano al **neutro**, tan deseable desde el punto de vista de la neutralización de las aguas ácidas. Son notables además los **contenidos** en **carbono orgánico** y **calcio**. Los cuatro componentes más importantes del SMS respecto al tratamiento de este tipo de aguas son la **caliza**, el **yeso**, la **materia orgánica** y el **volumen**.

La **piedra caliza** (CaCO_3) ayuda en el amortiguamiento de pH, y es a menudo utilizada junto con el SMS como base de humedal (balsa o biorreactor). La disolución de **yeso** (CaSO_4) presente en el SMS genera sulfato disuelto (SO_4^{2-}), que es fundamental en el proceso de reducción de sulfato (sulfato-reducción).

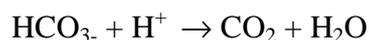
Tanto los procesos de oxidación (biooxidación) como de reducción (sulfato-reducción) relacionados con la retención de metales en los humedales SMS dependen en gran medida de las **poblaciones microbianas** que requieren una fuente de carbono metabolizable. Así, el alto contenido en **carbono** del SMS proporciona carbono utilizable rápidamente para alimentar la oxidación del metal y las reacciones de reducción del sulfato. Finalmente, con objeto de servir como depósito de metales, particularmente para los sulfuros de metal, el **volumen** de SMS retiene los sulfuros, asegurando que se restringe el movimiento de los mismos.

Otras ventajas del SMS frente a otros sustratos son las bajas concentraciones de metales pesados y de contaminantes orgánicos que contienen, la uniformidad en su composición y la ausencia de patógenos humanos animales o vegetales. A continuación se describen los **procesos** que se producen cuando se utiliza SMS como agente biorregenerador.

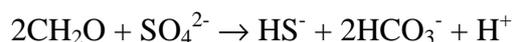
La **disolución de caliza** produce la alcalinidad necesaria (en forma de HCO_3^-) que es equivalente a la alcalinidad producida por la reducción de sulfato:



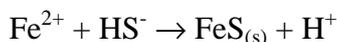
El bicarbonato producido puede después consumir iones libres de hidrógeno, **elevando** así el **pH del agua ácida**:



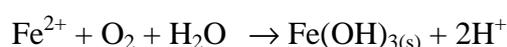
Cuando el SMS se expone al agua ácida, se filtra Ca^{2+} , y así aparecen concentraciones elevadas en el efluente en relación con el agua de entrada. Las diferencias en las concentraciones de calcio entre una y otra se pueden utilizar como un indicador de la alcalinidad generada por la disolución de caliza. **La reducción de sulfato** (sulfato-reducción) se produce en sedimentos anaeróbicos, y puede describirse con la siguiente reacción de conjunto:



donde el CH_2O representa la materia orgánica en descomposición presente en el SMS. Si el ión ferroso (ejemplo de metal pesado) está presente en el agua intersticial rápidamente tendrá lugar la siguiente reacción:



De esta forma, la reducción de sulfato (SO_4^{2-}) produce HS^- , que se combina con el Fe^{2+} para producir sulfuro de hierro sólido (FeS). El SMS saturado de agua es capaz de formar una zona anóxica completa que es sensible a la reducción de sulfato. Sin embargo, en la superficie del SMS, especialmente cerca de la boca del humedal, donde el SMS contacta primero con el agua, la **oxidación** del hierro es un proceso importante:



Además del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, se puede formar goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ferrihidrato ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y Fe cristalino. Esto da como resultado una masa de hierro en forma cristalina o amorfa que se acumula tanto en la parte de arriba del humedal como en la superficie.

La fase del metal retenido y almacenado en el tratamiento para su efectividad a largo plazo, normalmente deriva en que uno de los procesos sea dominante (sulfato-reducción o biooxidación). Cuando el hierro y el manganeso se encuentran en forma de óxidos, estos pueden llegar a ser inestables y entrar, otra vez, a formar parte del agua como iones divalentes solubles. Sin embargo, cuando estos metales se encuentran en forma de sulfuros o en forma cristalina estable se prefieren a los anteriores a la hora de depositarse en el humedal. Estas formas son más estables y no experimentan ninguna reducción cuando se libera el ión ferroso al agua.

En los humedales (lagunas de almacenamiento de agua residuales) en los que diferencia una zona de oxidación de otra zona anóxica, el hierro puede depositarse inicialmente en la superficie como óxido y almacenarse en el sustrato en el proceso de reducción de formación de los sulfuros.

Normalmente, el hierro en forma cristalina, es menos reactivo que las formas amorfas y esto puede ser debido a que se tiene un área un poco menor que la necesaria. Así, capa de color amarillo que se observa normalmente en los humedales, que es hierro amorfo, gradualmente se va reduciendo, cuando se van produciendo formas ferrosas en las capas profundas del sustrato.

La solución propuesta en varias publicaciones para el caso de la biorremediación de aguas contaminadas de metales pesados empleando SMS, es la de añadir una capa de sustrato de este residuo para provocar las reacciones de precipitación de los metales en un proceso pasivo. Lo más importante de estos tratamientos pasivos y objeto de estudio profundo en la presente comunicación, es conocer cual es la **efectividad** y su **longevidad**.

4. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DE LA EXPERIENCIA PROPUESTA.

4.1. ANTECEDENTES.

Como base para el diseño de la presente experiencia, se han tomado como referencia los estudios de varios autores que han ensayado distintos métodos de biorremediación con diferentes cargas contaminantes y metales pesados, pero empleando un mismo elemento biorregenerador común, el SMS. Dichos estudios han sido los siguientes: “*Tratamiento Biológico de AMD bajo condiciones Sulfato Reductoras con Residuos Sólidos como Sustrato*” (Chang, et al, 1999), “*Tratamiento de Aguas Contaminadas con Metales utilizando Bacterias Sulfatoreductoras: Resultados de una Experiencia Piloto*” (Dvorak, et al., 1992), “*Tratamiento de las Aguas Ácidas de Mina por Bacterias Sulfato Reductoras: Resultado de un Experimento a Escala*” (Christensen, et al., 1996), “*Tratamiento del Drenaje Ácido de las Minas en Wetlands de Flujo Vertical*”. (Demchack, et al., 2001), “*Tratamiento Pasivo de Aguas Ácidas de Mina mediante Sistemas de Flujo Vertical*” (Zipper y Cage, 2001), “*Biorremediación de Aguas Contaminadas con Crudo y Metales Pesados*” (Groudeva, et al., 2000) y “*Desarrollo de los Bioprocesos de Sulfato Reducción para Eliminar Metales Pesados de Aguas y Suelos Contaminados*” (Gupta, et al., 1995).

En la mayoría de los casos las experiencias se han realizado sobre las aguas ácidas de las minas abandonadas (AMD). En general, las aguas residuales y lixiviados de este tipo de instalaciones se generan en grandes cantidades y además están expuestas al aire libre. Para aliviar la contaminación en el medio ambiente, las AMD se pueden neutralizar utilizando cal y carbonato cálcico, pero esto resulta muy caro y genera grandes cantidades de fangos. En algunos casos, incluso se ha utilizado agua oxigenada y ozono para conseguir oxidar el ión de ferroso a férrico.

4.2. DISEÑO DE LA EXPERIENCIA

Debido a que este proyecto de investigación se encuentra en su primera fase de desarrollo, a la hora diseñar la presente experiencia, se ha tenido una especial consideración por aquellos autores que han realizado su proceso a nivel de laboratorio, empleando el SMS como único agente biorregenerador.

En el caso Chang, (Chang, et al., 1999) el volumen de trabajo consistía en vasos de 200 ml. En ellos se introdujeron 35 gr de SMS y aproximadamente 60 ml de agua contaminada a tratar. Su caudal de trabajo se mantenía en 10 ml diarios. Para Dvorak, (Dvorak, et al. 1992) su volumen de trabajo consistía en 3 tanques de 200 l cada uno. En cada uno de ellos se introdujeron 52 kg de SMS que se saturaban con agua a tratar. Su caudal de trabajo se mantenía en aproximadamente 80 l diarios.

Teniendo en cuenta estas experiencias y que las posibilidades máximas de gestión de agua tratada eran de 1 litro al día por biorreactor, se concluyó que la cantidad de SMS que debía contener los biorreactores era de **5kg**. Para esta cantidad de SMS y de nuevo, según los autores anteriores, se definieron 2 flujos de agua a tratar con una relación de

1:10, **1litro/día** y **100 ml/día**. Una vez determinada la cantidad de SMS a emplear y el flujo diario de agua a tratar, restaba por determinar el diseño del recipiente adecuado para albergar el proceso de depuración con SMS.

Se construyeron **7 biorreactores**, seis de ellos para el agua contaminada, dos para cada tipo de disolución, y otro para el de referencia con el agua bidestilada. Los biorreactores cuyo flujo de agua era de 1 litro se llenaron con un volumen de agua preparada de **10 litros** y los correspondientes al flujo de 100 ml se añadió un volumen inicial de **15 litros**.

Para denominar los biorreactores se tuvo en cuenta la disolución que contienen y el caudal al que están sometidos:

- **BL.1:** Biorreactor de referencia, blanco, sometido a un caudal diario de 1l.
- **N1.1:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S1, con un caudal diario de 1l.
- **N1.100:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S1, con un caudal diario de 100 ml.
- **N2.1:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S2, con un caudal diario de 1l.
- **N2.100:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S2, con un caudal diario de 100 ml.
- **N3.1:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S3, con un caudal diario de 1l.
- **N3.100:** Biorreactor sometido a la acción de la disolución S3, con un caudal diario de 100 ml.

Aunque se esperaban resultados positivos de reducción de los metales pesados desde la primera semana, se mantuvo la experiencia en el tiempo para determinar la **longevidad** del proceso. Actualmente se continúan tomando lecturas de 2 de las disoluciones indicadas (Nº1 y 2).

4.3. AGUA CONTAMINADA ARTIFICIALMENTE EMPLEADA EN LA INVESTIGACIÓN.

Teniendo en cuenta las experiencias realizadas por los diferentes autores citados, los metales estudiados han sido los siguientes: **Plomo, Cromo, Hierro (II y III), Cobalto, Níquel, Manganeso, Cinc, Cobre y Aluminio**. Ante la imposibilidad de disponer de un agua industrial “real” que contase con todos estos metales en concentraciones significativas, se ha preparado en laboratorio unas **disoluciones madre** con una carga de metales conocidas. Para evitar precipitaciones derivadas del pH de la disolución o de posibles interferencias químicas entre los metales, los metales objeto de estudio se agruparon en 3 disoluciones distintas con metales y niveles de pH distintos.

Para determinar la **carga de contaminante** de las disoluciones madre, se han tenido en cuenta los **máximos valores de vertido de la CAR**. En base a estos datos y teniendo en cuenta la pretensión de realizar la experiencia con un agua “muy contaminada”, se ha

confeccionado una regla según la cuál, se ha **multiplicado el valor máximo de vertido** por **25**, salvo en el caso del hierro, que por su relevancia ha sido multiplicado por **50**. A continuación se indican las concentraciones de cada uno de los metales, los límites de vertido correspondientes en la CAR y el agrupamiento de los mismos en las 3 disoluciones (**S1, S2 y S3**) .

METALES	LÍMITE DE VERTIDO en la CAR	CONCENTRACIÓN IMPLEMENTADA	DISOLUCIÓN TIPO
PLOMO	1	25	S1, pH = 7.5
CROMO (TOTAL)	0.5	10	
HIERRO (III)	10	500	S2, pH = 5.0
COBALTO	1	25	
NÍQUEL	5	100	
MANGANESO	2	50	
HIERRO (II)	10	500	S3, pH < 3.5
CINC	5	100	
COBRE	2	50	
ALUMINIO	20	500	

Tabla 1. Carga de contaminantes de las disoluciones madre (mg/l)

4.4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE BIORREACTORES.

El diseño de los biorreactores ha seguido las pautas determinadas por el tipo de reactores de flujo vertical, que consisten en celdas de tratamiento con una base perforada y drenaje en su base sobre la que se sitúa una capa de sustrato orgánico y una lámina de agua estática. El agua fluye verticalmente a través del compost, se recoge y se descarga a través de un sistema de tuberías. Este diseño intenta sustituir a los tradicionales “humedales” que son sistemas de lagunaje, tanto aerobio, como anaerobio.

Cada **biorreactor** está fabricado en metracrilato. Para realizar la operaciones propias de la generación del flujo correspondiente (100ml/día o 1 l/día) se ha dispuesto de una llave de apertura en su base. Las dimensiones del mismo aseguran que los 5 kg de SMS quedan totalmente sumergidos con los 10, o en su caso, 15 litros de disolución madre correspondiente que se añaden inicialmente. De esta manera, se aseguran las condiciones anaeróbicas del proceso de biorremediación.

Se construyeron tres conjuntos diferentes. El primero de ellos contiene los depósitos destinados a albergar el biorreactor de referencia, denominado BL, y los correspondientes a la disolución N1, denominados N1.1 y N1.100. El segundo contendrá los depósitos destinados a albergar la segunda disolución, denominados N2.1 y N2.100, y por último, el tercero, contendrá los depósitos destinados a albergar los biorreactores de la disolución N3, denominados N3.1 y N3.100.

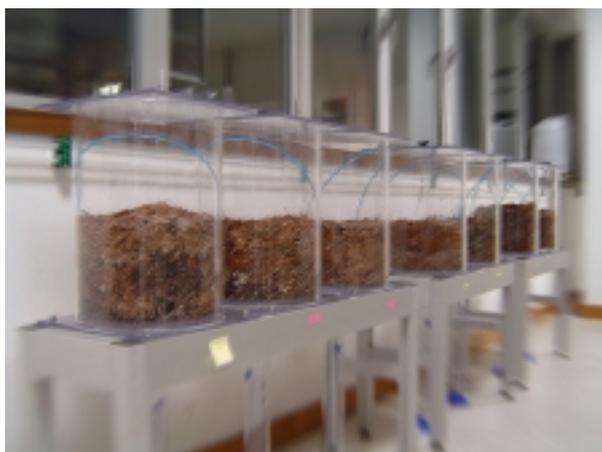
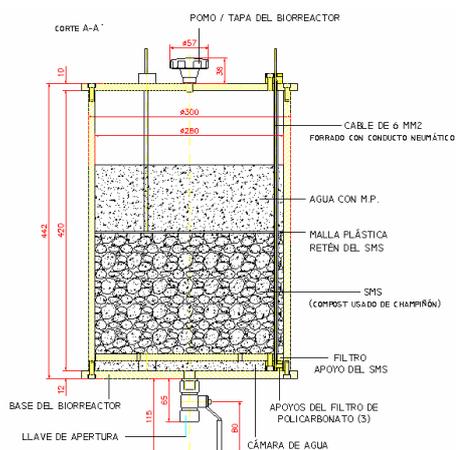


Fig. 1. Esquema y vista de biorreactores empleados.

5. RESULTADOS OBTENIDOS

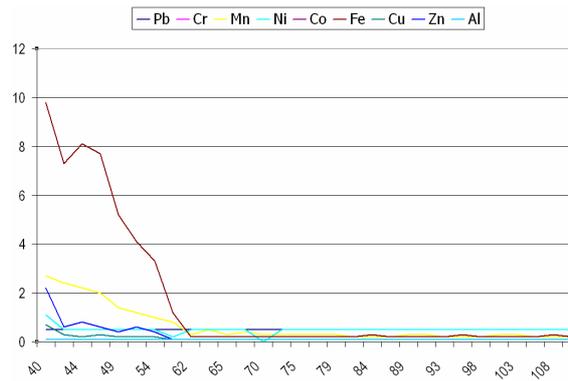
5.1. GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS DISUELTOS

En el momento de la redacción de la presente comunicación se habían obtenido las lecturas correspondientes a los **primeros 100 días** del experimento. A continuación, se muestran las gráficas correspondientes a la concentración de cada metal estudiado, en su correspondiente disolución.

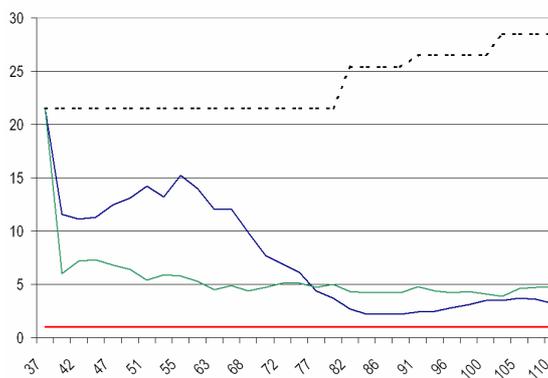
En cada gráfica se observan las siguientes concentraciones (mg/l):

- Concentración del metal de la disolución madre (carga de partida):
NEGRO (discontinua)
- Concentración del metal estudiado con caudal de 1 l /día: **COLOR AZUL**
- Concentración del metal estudiado con caudal de 100 ml/ día: **COLOR VERDE**
- Concentración máxima de vertido en la CAR (carga permitida): **COLOR ROJO**

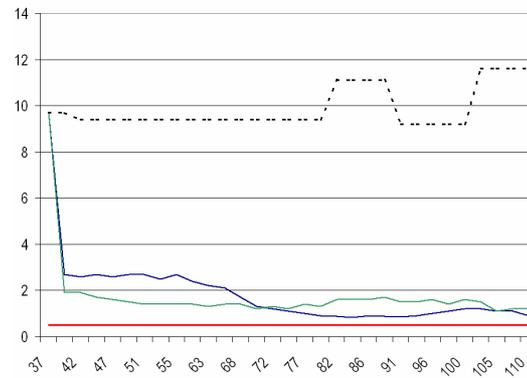
Se determinó como primer día del experimento (día 0) aquel en el que se prepararon las disoluciones madre. Posteriormente estas disoluciones permanecieron almacenadas (37 días) sin introducirse aún en los biorreactores destino. Esta operación se ha realizado para que posibles fenómenos de precipitación “naturales” (debidos a interferencias químicas entre metales) no generasen posteriormente fenómenos “falsos” de precipitación, atribuidos a procesos biológicos de sulfato-reducción. Como se puede observar a continuación, estos días primeros días sin flujo de disolución, ni toma de lecturas de concentraciones, no están recogidos en las gráficas.



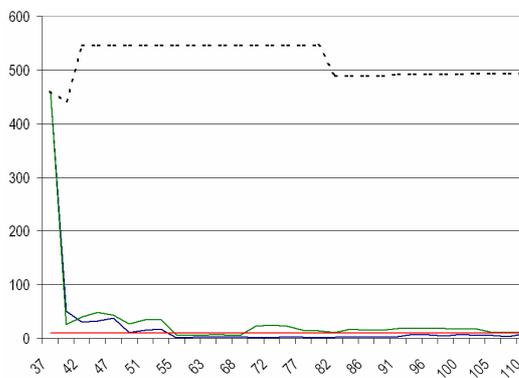
Gr. 1. Concentraciones de MP del Biorreactor de referencia (agua bidestilada, **BL.1**)



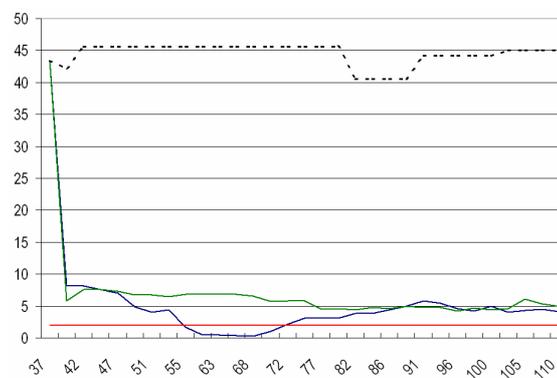
Gr. 2. Pb en Biorreactor N°1 (N1.1 y N1.100)



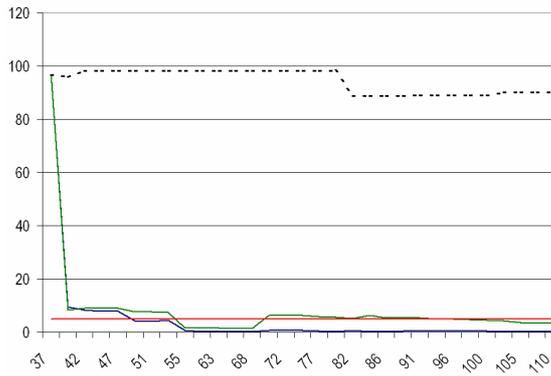
Gr. 3. Cr en Biorreactor N°1 (N1.1 y N1.100)



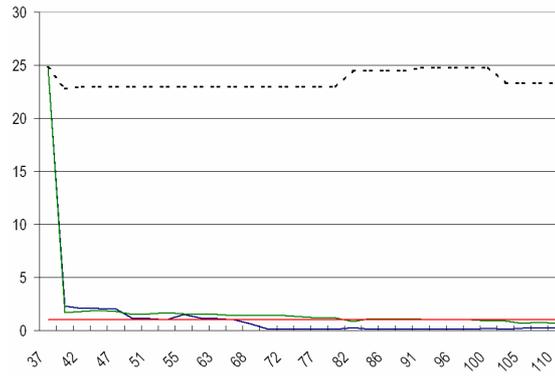
Gr. 4. Fe(III) en Biorreactor N°2 (N2.1 y N2.100)



Gr. 5. Mn en Biorreactor N°2 (N2.1 y N2.100)

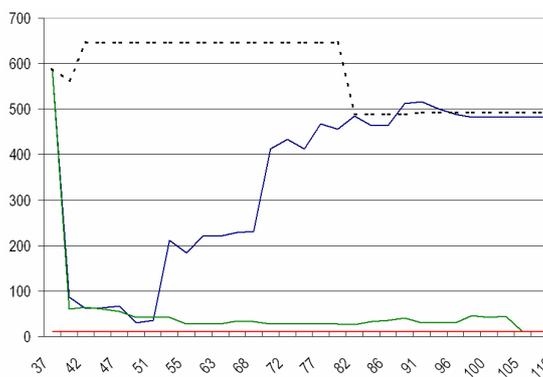


Gr. 6. Ni en Biorreactor N°2 (N2.1 y N2.100)

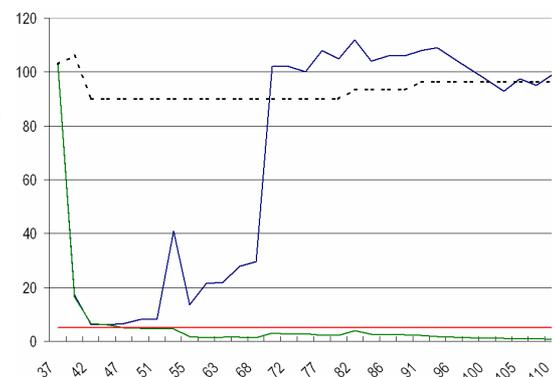


Gr. 7. Co en Biorreactor

N°2 (N2.1 y N2.100)

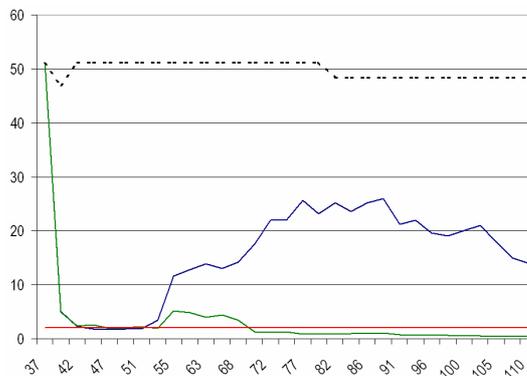


Gr. 8. Fe (II) en Biorreactor N°3 (N3.1 y N3.100)

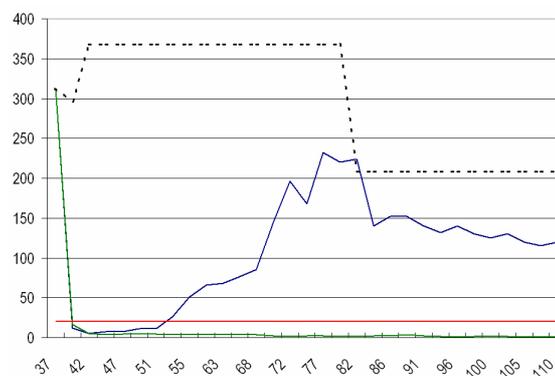


Gr. 9. Zn en Biorreactor

N°3 (N3.1 y N3.100)



Gr. 10. Cu en Biorreactor N°3 (N3.1 y N3.100)



Gr. 11. Al en Biorreactor

N°3 (N3.1 y N3.100)

5.2. RESULTADOS OBTENIDOS

- Se han obtenido resultados **espectaculares** en **TODOS** los casos, para todos los metales y con los 2 flujos estudiados (1 l/día y 100 ml/día).
- La tasa media de retención de metales pesados disueltos supera el **95 %**. Dicho valor se alcanza en menos de 5 días.

- En los casos de los metales, **Fe(III)**, **Ni** y **Co**, tanto las disoluciones de los biorreactores de flujo **100 ml/día**, como la de **1 litro/día**, alcanzan valores de concentración de vertido **por debajo** de los permitidos por CAR, con tasas de reducción superiores al **98%**, en un plazo inferior a los 15 días, alcanzando dichos valores prácticamente después de **5 días**. Esta tasa de depuración se ha **mantenido durante los 73 días** de duración del experimento (longevidad del proceso que **en la actualidad continúa**). Teniendo en cuenta este período de actividad y que se emplean en cada biorreactor únicamente 5 Kg de SMS, se puede concluir que se requiere 1 Kg de SMS para permitir el vertido de 15 litros de disolución contaminada con las concentraciones indicadas (25 veces superior al permitido en el caso del Ni y Co y 50 veces en el del Fe (III)), aunque, dado que actualmente el SMS no ha agotado su potencial, se espera que este ratio mejore significativamente.
- Resultados parecidos a los anteriores, pero sin llegar a los valores de vertido de la normativa, se han obtenido con los metales **Pb**, **Cr** y **Mn**. Tanto en los casos de intercambio de 100 ml/día como en los de 1 l/día, se han alcanzado tasas de depuración superiores al **90%**.
- En los biorreactores con la disolución N°3 (N3.1 y N3.100) los metales **Fe(II)**, **Zn**, **Cu** y **Al** han obtenido valores de reducción superiores al **95%**, alcanzando en el caso del **Cu** y **Al** valores inferiores a los de vertido. Con el flujo de 100 ml/día estos valores han permanecido en el tiempo, NO así, en el caso del flujo de 1 litro/día en el que a partir del décimo día el filtro de SMS ha perdido efectividad para todos los metales. Esta circunstancia está siendo objeto de estudio actualmente pero parece ser debida a la existencia de caminos preferenciales dentro de la masa de compost en los que se haya superado la capacidad sulfato-reductora del SMS para un flujo de 1 l/día. Este fenómeno no parece ser debida a la muerte del micelio (bacteria sulfatoreductora) debido a que su actividad se mantiene en el caso del flujo de 100 ml/día.

6. CONCLUSIONES

6.1. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES

- Actualmente se continúa con la toma de lecturas correspondientes a las disoluciones N°1 y 2 (biorreactores N1.1, N1.100, N2.1 y N2.100). Tras los primeros resultados obtenidos y constatando la efectividad del proceso de sulfato-reducción, se pretende conocer cuál es el período máximo de actividad del SMS para dichas disoluciones y así determinar el **ratio**: litros de agua contaminada con una carga determinada, que es capaz de depurar 1 Kg de SMS (determinación de la **longevidad** del proceso). El conocimiento de este valor determinará la cantidad de residuo que habrá que gestionar oportunamente (principalmente en forma de lodo). La posibilidad de asumir estos costes determinará si esta tecnología puede ser empleada junto con la ya existentes.

- El biorreactor correspondiente al “blanco” (BL.1) se ha sacrificado para probar la efectividad de la **recirculación** de la disolución N°1 (**Pb** y **Cr**). De esta manera, se pretende experimentar con la retención escalonada de metales a partir de varios filtros de SMS colocados en serie. Esta prueba se lleva a cabo con la disolución N°1 para intentar disminuir los valores de concentración del efluente de salida por debajo de los niveles de vertido. En este momento, los valores preliminares de dichas disoluciones demuestran el éxito en la consecución de este hecho.
- La disolución N°3, contenida en los biorreactores N3.100 y N3.1, se ha sustituido por 2 aguas industriales reales. La primera de ellas (**AR.1**, flujo de 1 l/día) procede de la balsas de almacenamiento de lixiviados del vertedero de una planta de inertización de polvo de acería (Oñeder S.A., Azcotia, Guipuzcoa) en la que existe un problema de alta concentraciones de **Pb**. En el segundo caso (**ST.2**, flujo de 2 l/día), el agua contaminada procede del depósito de aguas residuales de una fábrica de etiquetas de vino (Santo Román S.A., Calahorra, La Rioja) con problemas de **Zn**. Los resultados preliminares, a día de hoy, son igual de espectaculares que los indicados en la presente comunicación.
- Tal y como ya se está experimentado actualmente (**ST.2**, flujo de 2 l/día) se pretende aumentar los flujos de agua tratada con la intención mejorar, en la medida de lo posible, el ratio de depuración del SMS.
- El SMS recogido de la disolución N°3 se está analizando para determinar la naturaleza de las moléculas insolubles de los metales pesados precipitados. Se pretende determinar el proceso de reducción predominante (sulfato-reducción o bioxidación) para que el diseño de la instalación industrial sea el más acertado posible.

6.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

- Para determinar las causas que han originado la pérdida de efectividad del SMS con la disolución N°3 para el caso de flujo de 1 l/día, se pretende estudiar el efecto de la remoción periódica del compost para eliminar los posibles caminos preferenciales en los que se haya agotado la capacidad de la reacción sulfato-reductora.
- Tal y como ya se ha indicado, el vertido controlado, es la única tecnología de gestión que se propone actualmente para el SMS “reagotado” (sin capacidad filtrante). Sin embargo, se está planteando la posibilidad de emplear los lodos generados como sustrato de cultivos “especiales” que permitan la fijación y estabilización de los metales presentes en los mismos.
- Se ha detectado que el efluente, prácticamente libre de metales pesados disueltos, presenta una carga orgánica importante (altos niveles de DBO₅). Por lo tanto, se debe plantear la existencia de un proceso en serie de oxidación para poder rebajar los niveles presentes a niveles de vertido.

- Para no perder de vista el empleo de esta tecnología a nivel industrial se estudiará la manera de extrapolar los resultados obtenidos para instalación piloto en el que se trate un caudal significativamente mayor al que es capaz de asumir los biorreactores existentes. La capacidad aproximada de la próxima instalación no será inferior a 1 m³.

7. BIBLIOGRAFÍA

Alba, F. , Ordieres, J.B., 2000. Una solución para los residuos del champiñón y la uva generando abono orgánico de calidad en la C.A.R.. TAM, 11, 73-80.

Alba, F. , Ordieres, J.B., Vergara, E. P., Martínez de Pisón, F.J., 2004. Manure production as a solution to mushroom and wine waste. Bioresource Technology, (pendiente de re-evaluación).

Chang, I.S., Shin, P.K., Kim, B.H., 1999. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. Water Environment Research Centre, Korea Institute of Science and Technology.

CTMA-Consejería de Turismo y Medio Ambiente, 2000. Plan Director de Residuos de la Rioja 2000-2006. Gobierno de La Rioja.

Ministerio de Medio Ambiente, Recursos Mundiales 2000.

Christensen, B., Laake, M., Lien, T., 1996. Treatment of acid mine water by sulfate reducing bacteria: Results from a bench scale experiment. Water Research. 30, 7, pp. 1617-1624(8).

Demchack, J., Morrow, T., Skousen, J., 2001. Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 1, 1, pp. 71-80(10).

Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M., Mcintire, P.E., 1992. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. Biotechnology and Bioengineering, 40.

Groudeva, V.I., Groudev, S.N., Doycheva, A.S., 2000. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic metals. International Journal of Mineral Processing. 62, 1-4.

Gupta, M., Suidan, M., Sayles, G.D., Acheson, C.M. 1995. Development of a Sulfate-Reducing Bioprocess To Remove Heavy Metals From Contaminated Water and Soil. EPA, Bioremediation of Hazardous Wastes. Research, Development, and Field Evaluations.

Zipper, C., Cage, C., 2001. Passive Treatment Of Acid Mine Drainage With Vertical Flow Systems. Virginia Cooperative Extension. 460-133