



***“Investigación de procesos avanzados de
descontaminación de lodos residuales
procedentes de lavado de suelos
contaminados con hidrocarburos”***

IGME 2008-2010



En la realización de este proyecto han participado por parte del IGME

- **Amelia Rubio Sánchez-Aguililla.** Doctora en Ciencias Biológicas. Laboratorio de Mineralurgia. Área de Laboratorios y Servicios.
- **Ana Gimeno García.** Ingeniero de Minas. Laboratorio de Ensayos Tecnológicos. Área de Laboratorios y Servicios.
- **Marta García Alonso.** Licenciada en Ciencias Químicas. Laboratorio de Ensayos Tecnológicos. Área de Laboratorios y Servicios.
- **Jesús Reyes Andrés.** Licenciado en Ciencias Químicas. Laboratorio de Química y Geoquímica. Área de Laboratorios y Servicios.



Colaborando por parte del resto de organismos participantes:

- F. Javier García Frutos, Olga Escolano, Rosa Pérez, Susana García **(CIEMAT)**
- M^a Dolores Fernández, Gregoria Carbonell, Mar Babín **(INIA)**
- Álvaro de Fresno, Jaime Laguna, Carlos Perucha, Francisco Martínez, Alejandro Fernández, Mar Marín **(AG AMBIENTAL)**

Este proyecto forma parte del proyecto de I+D+I, convocatoria 2008:

“INVESTIGACIÓN DE PROCESOS AVANZADOS DE DESCONTAMINACIÓN DE LODOS RESIDUALES PROCEDENTES DE LAVADO DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS”.

Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental.

Nº de expediente: 187/PC08/2-01.1



ÍNDICE

1. OBJETIVOS DEL PROYECTO	13
1.1. <i>Objetivo general del proyecto</i>	13
2. METODOLOGÍA DEL PROYECTO	14
2.1. <i>Lavado de suelos</i>	16
2.2. <i>Lodo residual</i>	17
2.3. <i>Caracterización inicial del residuo a tratar</i>	17
2.3.1. <i>Metodología de caracterización de la muestra inicial</i>	18
2.3.1.1. <i>Analítica de hidrocarburos</i>	18
2.3.1.2. <i>Componentes mayoritarios y composición mineralógica</i>	19
2.3.1.3. <i>Parámetros físico-químicos</i>	19
2.3.1.4. <i>Caracterización ecotoxicológica del residuo inicial. Ensayos Standard de la OCDE y microcosmos MS-3</i>	20
2.3.1.5. <i>Caracterización ecotoxicológica del residuo final. Ensayos Standard de la OCDE y microcosmos MS-3</i>	21
2.4. <i>Procesos físico-químicos de separación</i>	22
2.4.1. <i>Flotación-Aglomeración</i>	22
2.4.2. <i>Oxidación química</i>	22
2.5. <i>Biotratamientos</i>	25
2.5.1. <i>Landfarming escala laboratorio</i>	25
2.5.2. <i>Landfarming escala laboratorio en columnas</i>	29
2.5.3. <i>Landfarming escala explotación</i>	30
2.5.4. <i>Biorreactores escala laboratorio</i>	32
2.5.5. <i>Biorreactores escala Planta Piloto</i>	35
2.6. <i>Ecotoxicidad</i>	37



3. RESULTADOS	41
3.1. Caracterización inicial del residuo a tratar	41
3.1.1. Analítica de hidrocarburos	41
3.1.2. Componentes mayoritarios	42
3.1.3. Composición mineralógica	42
3.1.4. Parámetros físico-químicos	43
3.1.5. Distribución granulométrica	44
3.1.6. Caracterización ecotoxicológica del residuo inicial	45
3.2. Procesos físico-químicos de separación	55
3.2.1. Flotación-Aglomeración	55
3.2.1.1. Flotación natural con espumante	55
3.2.1.2. Flotación de silicatos	56
3.2.1.3. Carrier Flotation	57
3.2.2. Oxidación química	58
3.3. Biotratamientos	66
3.3.1. Landfarming escala laboratorio	66
3.3.2. Landfarming escala laboratorio en columnas	76
3.3.3. Landfarming escala explotación	79
3.3.4. Biorreactores escala laboratorio	90
3.3.5. Biorreactores escala Planta Piloto	135
3.4. Caracterización ecotoxicológica del residuo final	142
3.5. Estudio de viabilidad técnico-económica	150
3.5.1. Flotación-Aglomeración	150
3.5.2. Oxidación química	151
3.5.3. Landfarming	153



<i>3.5.4. Biorreactores</i>	153
<i>3.5.5. Conclusiones</i>	154
4. CONCLUSIONES	155
ANEXO 1. DIVULGACIÓN CIENTÍFICA DE RESULTADOS	160



ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Fig. 1. Esquema del proceso seguido para el lavado del suelo contaminado en la zona de estudio
- Fig. 2. Esquema de caracterización sobre el residuo limo-arcilloso
- Fig. 3. Detalle del experimento de biotratibilidad en fase sólida húmeda
- Fig. 4. Ensayos de landfarming en columnas
- Fig. 5. Diseño experimental de ensayos
- Fig. 6. Diseño experimental de ensayos
- Fig. 7. Ensayos en reactores
- Fig. 8. Planta Piloto
- Fig. 9. Descripción interna de los reactores de la Planta Piloto
- Fig. 10. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial, obtenido mediante GC/MS
- Fig. 11. Difractograma del residuo inicial LS-02
- Fig. 12. Distribución granulométrica acumulada del residuo inicial
- Fig. 13. Curva dosis-respuesta del porcentaje de aumento de fluorescencia respecto del control en células RTG=2 expuestas 150 min a distintas concentraciones del extracto orgánico de la muestra de lodo. Cada punto representa el valor medio de seis pocillos (n=6). Se indican mediante letras las diferencias significativas obtenidas por medio del análisis de varianza ($P < 0.05$) del efecto de las concentraciones respecto del control
- Fig. 14. Efecto del residuo en la curva de fluorescencia normalizada en F_m para Brassica, a diferentes concentraciones
- Fig. 15. Efecto del residuo en la conductancia estomática de Brassica a diferentes concentraciones
- Fig. 16. Productos de la Flotación natural con espumante
- Fig. 17. Carrier Flotation
- Fig. 18. Variación de peso versus ajuste de pH (pulpa al 15%)
- Fig. 19. Variación de TPHs versus ajuste de pH
- Fig. 20. Oxidación de TPHs versus ajuste de pH
- Fig. 21. Oxidación de TPHs versus relación H_2O_2 /TPHs/ Fe^{2+} (sin catalizador)
- Fig. 22. Oxidación de TPHs versus ajuste de pH (relación H_2O_2 /TPHs/ Fe^{2+} : 0.3/1/0)
- Fig. 23. Oxidación Fenton con adición de surfactante
- Fig. 24. Influencia de la dosificación de 2000 $\mu g/g$ de surfactante y del pH
- Fig. 25. Influencia del tiempo de reacción



- Fig. 26. Velocidad de consumo de oxígeno en los ensayos control y con adición de nutrientes
- Fig. 27. Consumo acumulado de oxígeno en los ensayos control y con adición de nutrientes
- Fig. 28. Producción acumulada de CO₂ en los ensayos control y con adición de nutrientes
- Fig. 29. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial (negro) y de la muestra con nutrientes al cabo de 52 días de tratamiento (rojo), obtenido mediante GC/MS
- Fig. 30. Reducción de TPHs con el tiempo en los primeros ensayos en fase húmeda
- Fig. 31. Evolución de velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes (80% WHC)
- Fig. 32. Evolución de velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes (60% WHC)
- Fig. 33. Reducción de hidrocarburos comparativa para los ensayos óptimos en fase sólida
- Fig. 34. Evolución de las concentraciones de oxígeno en las columnas control (azul) y con nutrientes (violeta)
- Fig. 35. Evolución de las concentraciones de CO₂ en las columnas control (azul) y con nutrientes (violeta)
- Fig. 36. Registro de humedad y temperatura mediante sondas instaladas en la Columna 3
- Fig. 37. Evolución de TPHs comparativamente en los ensayos en columna, control y con nutrientes
- Fig. 38. Material empleado en su acopio original, se observa su carácter plástico
- Fig. 39. Pala Allu realizando la mezcla
- Fig. 40. Pala con material atascado que era necesario reprocessar
- Fig. 41. Material ya mezclado y dispuesto en la celda
- Fig. 42. Mezclado con rotobator
- Fig. 43. Volteado con arado de vertedera
- Fig. 44. Degradación de TPHs en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 45. Evolución Aerobias 37 °C en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 46. Evolución Aerobias 22 °C en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 47. Evolución del consumo de nitrato en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 48. Concentración del consumo de amonio en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 49. Evolución de la Humedad en las celdas (LF1 y LF2)
- Fig. 50. Comparativa de los cromatogramas de LF2 entre los días 23-02-10 (rojo) contra 28-04-10 (verde)



- Fig. 51. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes en pulpa
- Fig. 52. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control en pulpa
- Fig. 53. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos con adición de nutrientes en pulpa
- Fig. 54. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes al de la producción de dióxido de carbono para los ensayos control y con adición de nutrientes al 20% de densidad de pulpa
- Fig. 55. Evolución de la producción de dióxido de carbono para los ensayos control y con adición de nutrientes al 20% de densidad de pulpa
- Fig. 56. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1B
- Fig. 57. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1N
- Fig. 58. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 1%
- Fig. 59. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 1%
- Fig. 60. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5B
- Fig. 61. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5N
- Fig. 62. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 5%
- Fig. 63. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 5%
- Fig. 64. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10B
- Fig. 65. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N
- Fig. 66. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 10%
- Fig. 67. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 10%
- Fig. 68. Comparativa de los Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos
- Fig. 69. Comparativa de los Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos de control y con nutrientes
- Fig. 70. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial y de la muestra final al 20% de densidad de pulpa con nutrientes (rojo), obtenido mediante GC/MS
- Fig. 71. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control, con adición de nutrientes y surfactante en pulpa al 20%
- Fig. 72. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos en pulpa al 20%
- Fig. 73. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos en pulpa al 20% con nutrientes y surfactante
- Fig. 74. Rendimientos de eliminación de hidrocarburos de muestras al 20% de DP
- Fig. 75. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1
- Fig. 76. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2
- Fig. 77. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N3



- Fig. 78. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N4
- Fig. 79. Evolución del pH en función del tiempo
- Fig. 80. Evolución del Eh en función del tiempo
- Fig. 81. Evolución de la Conductividad en función del tiempo
- Fig. 82. Reducción de TPHs en función del tiempo en los ensayos al 10% de DP
- Fig. 83. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1A
- Fig. 84. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2
- Fig. 85. Comparativa en la reducción de TPHs en los ensayos 10N1A y 10N2
- Fig. 86. Influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 10% de DP con y sin nutrientes en la reducción de TPHs
- Fig. 87. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20B
- Fig. 88. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20BA
- Fig. 89. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20N
- Fig. 90. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20NA
- Fig. 91. Influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 20% de DP con y sin nutrientes en la reducción de TPHs
- Fig. 92. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10NLA
- Fig. 93. Evolución del pH en función del tiempo
- Fig. 94. Evolución del Eh en función del tiempo
- Fig. 95. Evolución de la Conductividad en función del tiempo
- Fig. 96. Reducción del contenido de TPHs de los ensayos en reactores
- Fig. 97. Ensayos en Planta Piloto de bioairlift
- Fig. 98. Reducción de TPHs en Reactor 3
- Fig. 99. Biorreactores
- Fig. 100. Sistema de control de la aireación
- Fig. 101. Detalle tapa lateral
- Fig. 102. Introducción de la muestra en reactor
- Fig. 103. Evolución del pH en función del tiempo
- Fig. 104. Evolución del Eh en función del tiempo
- Fig. 105. Evolución de la Conductividad en función del tiempo
- Fig. 106. Evolución de la Temperatura en función del tiempo
- Fig. 107. Evolución del contenido de TPHs en los ensayos llevado a cabo en Planta Piloto
- Fig. 108. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial (negro) y de la muestra final óptima del ensayo en Planta Piloto (rojo), obtenido mediante GC/MS



- Tabla 1. Descripción de tareas
- Tabla 2. Matriz de los ensayos de landfarming en laboratorio
- Tabla 3. Matriz de los ensayos de landfarming realizados en laboratorio
- Tabla 4. Ensayos CIEMAT
- Tabla 5. Ensayos IGME
- Tabla 6. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas
- Tabla 7. Análisis de elementos mayoritarios de la muestra inicial
- Tabla 8. Composición mineralógica de la muestra inicial
- Tabla 9. Parámetros físico-químicos de la muestra inicial
- Tabla 10. Análisis granulométrico de la muestra inicial mediante Cyclosizer
- Tabla 11. Valores de CL(E)₅₀ e intervalo de confianza al 95%, para los organismos del suelo, en el ensayo OCDE y MS-3
- Tabla 12. Datos de toxicidad para los organismos del suelo, expresados como porcentaje de inhibición respecto al control, obtenido en los ensayos OCDE y MS-3
- Tabla 13. Datos de toxicidad para los microorganismos expuestos al residuo en condiciones de incubación estándar y en microcosmos en columnas MS-3
- Tabla 14. Resultados de los ensayos de flotación con espumante
- Tabla 15. Resultados de los ensayos de flotación de silicatos
- Tabla 16. Resultados de los ensayos de flotación con hulla
- Tabla 17. Análisis de carbonatos (UNE 103-200-93)
- Tabla 18. Contenido de Fe²⁺ en solución
- Tabla 19. Caracterización de la muestra inicial y tratada mediante oxidación Fenton
- Tabla 20. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras inicial y final con relación de nutrientes 100/10/1
- Tabla 21. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 80% WHC
- Tabla 22. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 60% WHC
- Tabla 23. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras óptimas finales de los ensayos al 60% WHC, 70% WHC y 80% WHC
- Tabla 24. Condiciones experimentales obtenidas para el lodo residual investigado
- Tabla 25. Resultados de laboratorio del material acopiado en las dos celdas y del material una vez mezclado con la materia orgánica y fertilizante



- Tabla 26. Resumen de los trabajos realizados en las 2 celdas
- Tabla 27. Resultados de los análisis del muestreo en las 2 celdas (LF1 y LF2)
- Tabla 28. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa
- Tabla 29. Biotratamientos. Relación de ensayos realizados en el IGME
- Tabla 30. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1B
- Tabla 31. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1N
- Tabla 32. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5B
- Tabla 33. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5N
- Tabla 34. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10B
- Tabla 35. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N
- Tabla 36. Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos
- Tabla 37. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras inicial y al 10 y 20% con nutrientes 100/10/0.5
- Tabla 38. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 20% densidad de pulpa
- Tabla 39. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1
- Tabla 40. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2
- Tabla 41. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N3
- Tabla 42. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N4
- Tabla 43. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1A
- Tabla 44. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2
- Tabla 45. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20B
- Tabla 46. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20BA
- Tabla 47. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20N
- Tabla 48. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20NA
- Tabla 49. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10NLA
- Tabla 50. Evolución de los parámetros estudiados en los reactores
- Tabla 51. Evolución de los parámetros estudiados en el Reactor 3
- Tabla 52. Reducción de TPHs en Reactor 3
- Tabla 53. Evolución de los parámetros estudiados en los reactores
- Tabla 54. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de la muestra final óptima del ensayo en Planta Piloto
- Tabla 55. Resultados de los análisis de toxicidad con la muestra inicial de residuo y las muestras procedentes de los procesos de recuperación obtenidos en el ensayo multiespecies MS-3



- Tabla 56. Datos de toxicidad para los microorganismos en el ensayo de mineralización de carbono a diferentes concentraciones siguiendo la metodología estándar de la OCDE
- Tabla 57. Toxicidad para *Daphnia* de los extractos orgánicos obtenidos de las muestras iniciales de lodo y los lodos descontaminados, expresada como EC_{50}
- Tabla 58. Efectos sobre las actividades enzimáticas: fosfatasa ácida y deshidrogenasa, medidos en la muestra inicial de lodo y las muestras obtenidas en los diferentes tratamientos de descontaminación
- Tabla 59. Datos de toxicidad sobre la actividad enzimática fosfatasa alcalina, expresados como EC_{50}



1. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.1. Objetivo general del proyecto

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de tecnologías alternativas para el tratamiento de residuos limo-arcillosos procedentes de técnicas de lavado de suelos contaminados con hidrocarburos, desde el punto de vista medioambiental más aceptables que la deposición en vertedero o tratamientos térmicos.

Los objetivos específicos científico-tecnológicos y medioambientales son los siguientes:

- Mejorar los métodos de caracterización de los residuos generados en los procesos de descontaminación de suelos contaminados por hidrocarburos, tanto desde el punto de vista analítico, como ecotoxicológico.
- Desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento, físico-químicas y biológicas (Flotación-Aglomeración, Oxidación química, Adición de surfactantes y Biorrecuperación), que posibiliten una gestión medioambiental más aceptable que las normalmente utilizadas para este tipo de residuos.
- Estudiar la viabilidad de las alternativas propuestas.



2. METODOLOGÍA DEL PROYECTO

El plan de trabajo se ha estructurado en los cinco paquetes de trabajo siguientes:

- Caracterización inicial del residuo a tratar.
- Tratamientos físico-químicos: Flotación-Aglomeración, Oxidación química, Adición de surfactantes.
- Biotratamientos: Lechos (landfarming) y Biorreactores.
- Evaluación de la ecotoxicidad del residuo inicial y de los obtenidos mediante los procesos investigados.
- Estudio de viabilidad técnico-económica de los procesos propuestos.

La Tabla 1 muestra de forma resumida la descripción de las tareas en los paquetes de trabajo y los organismos involucrados.

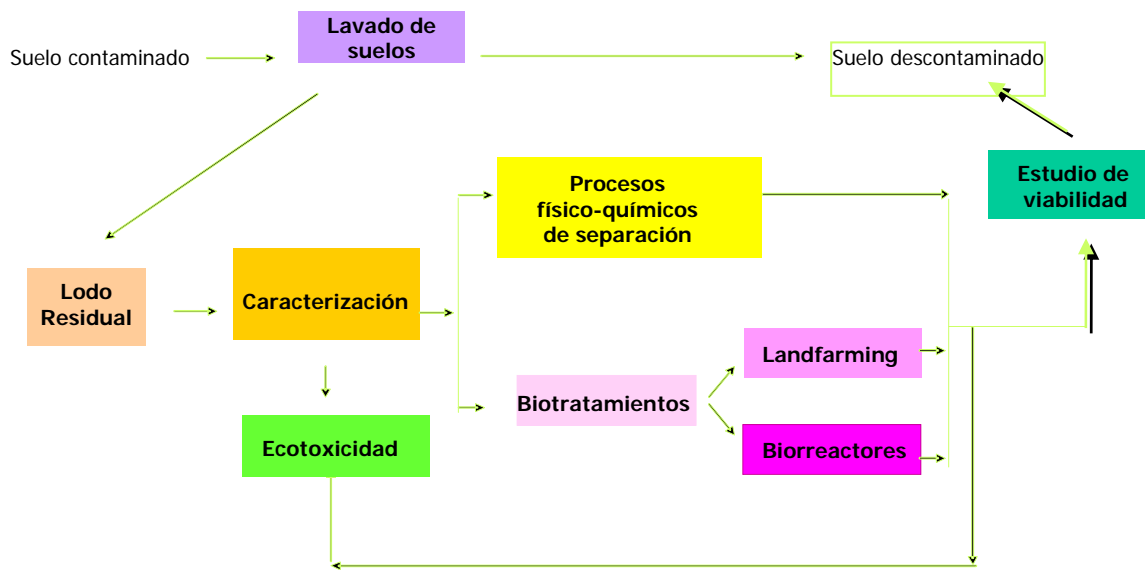
Tabla 1. Descripción de tareas

Paquete de trabajo	Descripción de tareas	Organismos involucrados
<i>PT1</i>	Caracterización	CIEMAT, INIA, IGME, AG Ambiental
<i>PT2.1</i>	Flotación-Aglomeración	CIEMAT, IGME
<i>PT2.2</i>	Oxidación química	CIEMAT
<i>PT3.1.1</i>	Landfarming escala laboratorio	CIEMAT
<i>PT3.1.2</i>	Landfarming escala explotación	AG Ambiental, CIEMAT
<i>PT3.2.1</i>	Biorreactores escala laboratorio	IGME, CIEMAT
<i>PT3.2.2</i>	Biorreactores escala Planta Piloto	IGME
<i>PT4</i>	Ecotoxicidad	INIA
<i>PT5</i>	Viabilidad	AG Ambiental

El esquema de tratamiento propuesto en el proyecto se resume en el siguiente esquema:



Esquema general del proyecto





2.1. Lavado de suelos

La Fig. 1 muestra un esquema del proceso seguido para el lavado del suelo contaminado en la zona de estudio.

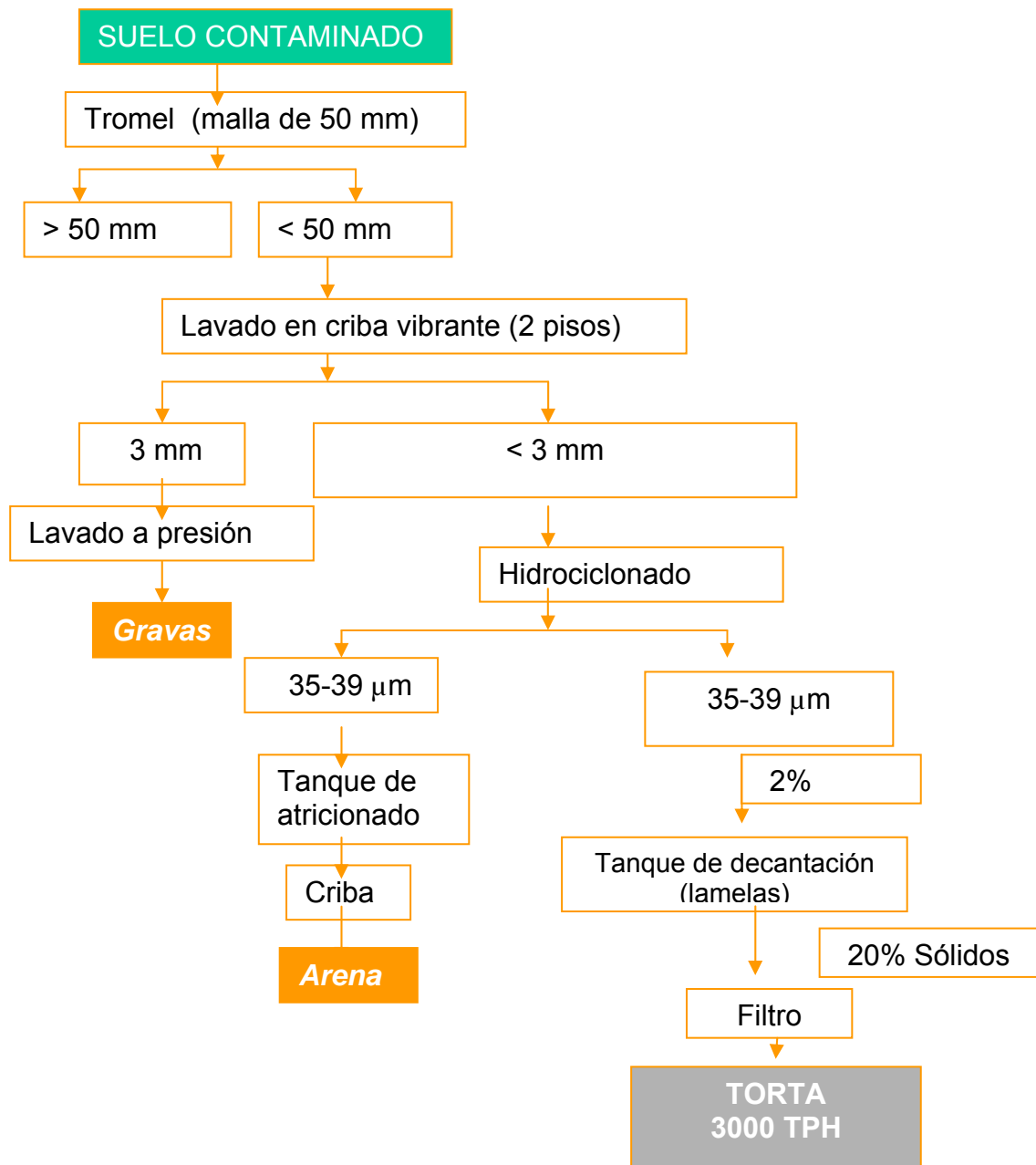


Fig. 1. Esquema del proceso seguido para el lavado del suelo contaminado en la zona de estudio

Se produce un residuo limo-arcilloso con una media de 3000 TPHs. Existe una gran dificultad de eliminación de los contaminantes orgánicos adsorbidos en las partículas limo-arcillosas.



2.2. Lodo residual

La empresa AG Ambiental ha realizado una toma de la muestra de lodo limo-arcilloso de la planta de lavado de suelos, que distribuyó en bidones de unos 30 kg cada uno y repartió a cada uno de los socios participantes (IGME, INIA, CIEMAT y AG Ambiental) para la realización de las tareas propuestas. A esta muestra se la ha denominado LS-02.

El procedimiento de preparación de la muestra ha sido el mismo para todos los equipos de investigación.

Para la caracterización de la muestra inicial, se tomó una muestra representativa del lote original de unos 5 kg, la cual se ha secado al aire hasta peso constante. El resto de la muestra se reservó, almacenándose a 4 °C.

La muestra a ensayar, una vez seca, se disgregó manualmente y se hicieron submuestras para llevar a cabo la caracterización físico-química y los ensayos de tratabilidad previstos.

Así, se tomaron los siguientes lotes representativos para:

- Analítica de hidrocarburos.
- Análisis de compuestos mayoritarios.
- Determinación de parámetros físico-químicos: humedad, formas de carbono, contenido en nitrógeno total, pH, conductividad, capacidad de retención de agua y análisis granulométrico.
- Biotratamientos.

Para los ensayos escala Planta Piloto en el IGME se han recibido siete bidones de lodo residual de unos 30 kg cada uno, contaminados con hidrocarburos tipo diesel, según información facilitada por AG Ambiental. A esta muestra se le ha denominado LS-03. Esta muestra caracterizada química, mineralógicamente y en contenido de TPHs, puede considerarse equivalente para su tratamiento a la muestra LS-02.

2.3. Caracterización inicial del residuo a tratar

La Fig. 2 muestra un esquema representativo de la caracterización realizada sobre el residuo limo-arcilloso a tratar:

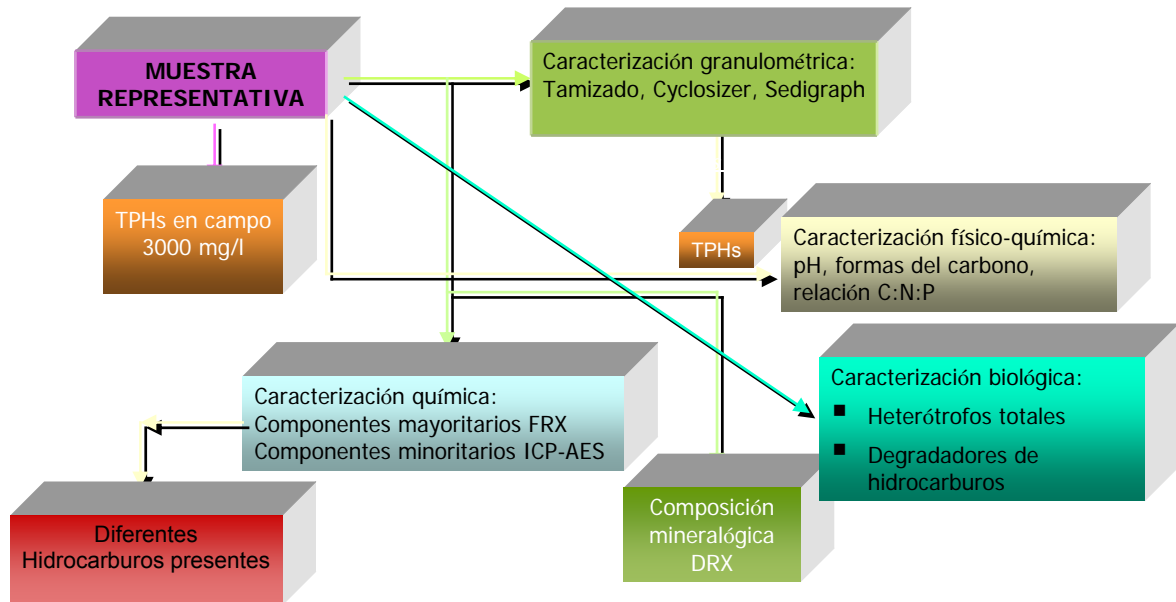


Fig. 2. Esquema de caracterización sobre el residuo limo-arcilloso

2.3.1. Metodología de caracterización de la muestra inicial

2.3.1.1. Analítica de hidrocarburos

La determinación de los hidrocarburos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases-FID, determinándose hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40. Paralelamente, se determinó el contenido de hidrocarburos totales del petróleo (TPHs) mediante extracción con n-hexano y espectroscopia de infrarrojo.

En primer lugar se ha llevado a cabo la caracterización de las muestras iniciales representativas de cada lote recibido por cada grupo de investigación, para comprobar la homogeneidad de la muestra tomada.

Así mismo, se ha llevado a cabo una caracterización mediante GC-MS para establecer la relación C17/Pristano y C18/Fitano en la muestra inicial, y ver su evolución en los ensayos de tratabilidad.



2.3.1.2. Componentes mayoritarios y composición mineralógica

El contenido de componentes mayoritarios presentes en la muestra se llevó a cabo en el IGME y se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X. El análisis se completó con la determinación de sodio mediante Absorción atómica y con la determinación de la pérdida por calcinación a 950 °C por gravimetría, mediante procedimientos PTE-RX-001, PTE-QU-035 y PTE-QU-006.

La composición mineralógica se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) según procedimiento PTE-RX-004.

2.3.1.3. Parámetros físico-químicos

Se determinaron los parámetros físico-químicos más importantes y los necesarios para el posterior estudio de tratabilidad.

La humedad se determinó mediante gravimetría a 60 °C hasta peso constante PTE-MI-007.

Las formas de carbono se determinaron de la forma siguiente:

- El carbono total se analizó mediante combustión completa a 1000 °C y posterior análisis en equipo de análisis elemental, según norma UNE 77321:2003.
- El carbono inorgánico se determinó en el mismo equipo, previa calcinación de la muestra a 550 °C durante 1 hora.
- El contenido en carbonatos se determinó mediante calcímetro de Bernard.
- El carbono orgánico total se determinó por diferencia entre las formas de carbono total e inorgánico según se ha descrito. De acuerdo a (Oen, Amy M.P. et al, 2006) se ha determinado también el carbono *black*. Con ello, se discierne entre el carbono orgánico total y el carbono orgánico menos disponible.
- Finalmente, también se ha determinado mediante el método de Walkley y Black, de análisis de materia orgánica en suelos, el carbono orgánico oxidable dentro del carbono orgánico total, que informa a efectos de utilización o mineralización.

El contenido en nitrógeno total se determinó mediante análisis elemental.



El pH y conductividad se determinaron mediante procedimientos (PE-CF-TS-10 y PE-CF-TS-11) respectivamente.

La capacidad de retención de agua se realizó mediante el método del cilindro según procedimiento, PE-CF-TS-17. La densidad real se determinó mediante estereopícnómetro de helio AccuPyc 1330 según procedimiento PTE-MI-004.

El análisis granulométrico de la muestra inicial se llevó a cabo, mediante elutriación en equipo Cyclosizer según procedimientos PTE-MI-001 y PTE-MI-002.

2.3.1.4. Caracterización ecotoxicológica del residuo inicial. Ensayos Standard de la OCDE y microcosmos MS-3

Para la caracterización inicial del residuo procedente del proceso de descontaminación de hidrocarburos, se han utilizado dos metodologías alternativas y que proporcionan información complementaria: una batería de ensayos de ecotoxicidad y un ensayo en microcosmos terrestre. En el primer caso se ha realizado una batería de ensayos donde se ha valorado la toxicidad del residuo en lombrices (OCDE, 1984), plantas (OCDE, 2006), y microorganismos (OCDE, 2000). A partir del residuo y siguiendo el protocolo DIN 38414, se han obtenidos extractos sobre los que se ha determinado su toxicidad mediante los ensayos estándar, adaptados al uso de extractos, con algas (OCDE, 2006) y daphnias (OCDE, 2006). La toxicidad de los extractos para peces se determinó mediante ensayos *in vitro* con la línea celular RTG-2 (células de gónada de trucha), estudiándose efectos subletales de los extractos sobre la cascada del citocromo (actividad EROD) y las defensas celulares antioxidantes, con la sonda 2',7'-diclorofluoresceína diacetato, así como alteraciones de los procesos de defensa celular (actividad β -galactosidasa) y efectos citotóxicos de viabilidad (ensayo del rojo neutro) y división celular (ensayo de proteína total). Estos métodos *in vitro*, presentan la gran ventaja de minimizar el volumen de muestra necesario y siguen las nuevas directrices europeas en cuanto al reemplazo de vertebrados en experimentación.

Para la segunda alternativa, el ensayo en microcosmos terrestre, se ha utilizado el sistema multiespecies MS-3, que combina en un único ensayo los seis ensayos de la OCDE que contempla el Real Decreto 9/2005 ahorrando tiempo y costes. Además, permite valorar la transferencia de los contaminantes del suelo a las aguas superficiales y subterráneas así como conocer la biodisponibilidad de los contaminantes. Se realizan en columnas de suelo, bajo condiciones ambientales controladas, en las que además de los microorganismos propios del suelo, se



introducen invertebrados terrestres (*Eisenia fetida*) y plantas (tres especies de las recomendadas en la OCDE). Llevan incorporados recipientes que permiten la colección de los lixiviados, sobre los que se valorarán los efectos sobre organismos acuáticos (algas, microcrustáceos y peces) mediante los ensayos de toxicidad descritos anteriormente. El ensayo aquí utilizado, MS-3, se considera de nivel intermedio en los estudios de evaluación de riesgo ambiental y permite estudiar los efectos de los contaminantes en el residuo en condiciones más realistas. Los ensayos sobre una sola especie proporcionan una información útil pero parcial, ya que existen muchos aspectos funcionales y estructurales que requieren un estudio más complejo que incluya interacciones entre diferentes especies representantes de distintos niveles de la cadena trófica.

Las condiciones básicas de estos microcosmos de suelo, han sido desarrolladas íntegramente por el Laboratorio de Ecotoxicología del INIA.

2.3.1.5. Caracterización ecotoxicológica del residuo final. Ensayos Standard de la OCDE y microcosmos MS-3

La disminución del contenido en contaminantes durante el procedimiento de recuperación de suelos o residuos, no es suficiente para valorar la ausencia de riesgo ambiental, especialmente en mezclas tan complejas como los hidrocarburos. Es necesario realizar ensayos de toxicidad que permitan medir los efectos reales de los contaminantes que aun permanecen en la muestra y los posibles metabolitos sobre diferentes organismos. Además, estos ensayos permiten valorar la eficacia de los diferentes tratamientos desde un punto de vista ecotoxicológico y compararlos entre sí.

Se ha realizado una valoración ecotoxicológica de los residuos obtenidos en los diferentes procesos de descontaminación realizados: biorreactores (B), procesos de landfarming (LF1: adición de agua oxigenada; LF2: adición de nutrientes), así como, de una muestra control que se ha dejado evolucionar en condiciones ambientales (L0), como medida de la atenuación natural de las muestras.

El potencial de toxicidad de las muestras se analizó mediante un ensayo de microcosmos terrestre, en concreto un sistema multiespecie desarrollado en INIA, utilizando columnas de suelo que se describió en anteriormente. Se analizaron los residuos sin diluir (100%), ya que no se esperaba obtener toxicidad en las muestras a menor concentración, teniendo en cuenta los niveles de toxicidad obtenidos con el lodo inicial y la disminución de hidrocarburos obtenida en los procesos de



descontaminación. La toxicidad para los microorganismos del suelo se determinó siguiendo el método de la OCDE N° 217 modificado, pero considerando diferentes diluciones. En el caso de los microorganismos es interesante trabajar a varias concentraciones debido a que el ensayo se realiza con las poblaciones autóctonas del suelo, que pueden estar adaptadas a la presencia de contaminantes en el caso de los residuos.

2.4. Procesos físico-químicos de separación

2.4.1. Flotación-Aglomeración

Los ensayos de flotación se han llevado a cabo con maquina de flotación convencional Denver de laboratorio con celda de 2.5 L de capacidad.

Se llevaron a cabo tres diferentes tipos de flotaciones:

- Flotación natural con espumante. Consistente en comprobar la flotabilidad natural de la muestra simplemente añadiendo espumante y ver si había segregación de hidrocarburos en los productos de flotación.
- Flotación de silicatos. Consistente en la separación por flotación de las arcillas (caolín) y silicatos (moscovita) presentes en la muestra mediante colectores adecuados y ver si conllevaba una segregación en los hidrocarburos.
- *Carrier Flotation* con adición previa de carbón flotable (hulla). Consistente en comprobar si la adición a la muestra inicial de carbón fácilmente flotable conllevaba una separación por aglomeración selectiva de las fases minerales portadoras de los hidrocarburos.

2.4.2. Oxidación química

El proceso de oxidación química estudiado ha sido la oxidación tipo Fenton, tratamiento a priori viable en muestras similares a la estudiada en el proyecto. La oxidación tipo Fenton es una reacción catalizada por Fe^{2+} en la que el agente oxidante es agua oxigenada.

Los experimentos que se han llevado a cabo han sido tipo "batch". Se han realizado en vasos de precipitados de 100 mL en los que se ha agitado magnéticamente una pulpa formada por la muestra y agua añadida, hasta la concentración seleccionada.



La temperatura de trabajo ha sido la temperatura ambiente del laboratorio (aproximadamente 20 °C). Una vez finalizados los ensayos, la pulpa se ha filtrado por gravedad y la muestra, una vez seca al aire, ha sido analizada para valorar los resultados obtenidos.

El análisis de TPHs se ha realizado por extracción con hexano y medida con infrarrojo en un equipo de Wilks Enterprise, Infracal® TOG/PTH Analyser modelo HATR-T2.

Se han estudiado diferentes variables para poder establecer las condiciones de trabajo óptimas:

- Concentración de la pulpa
- pH
- Relación H_2O_2 / TPHs / Fe^{2+}
- Tiempo de reacción
- Adición de surfactantes

Concentración de pulpa

En primer lugar se ha optimizado la relación sólido-agua para mantener una agitación correcta en las condiciones de laboratorio en las que se han realizado los ensayos.

pH

A la concentración de pulpa seleccionada, el pH de la suspensión fue de 8.3. El intervalo recomendado para llevar a cabo una oxidación Fenton es de 3-5. Por tanto, se realizó un tratamiento con ácido sulfúrico, previo al proceso de oxidación, hasta alcanzar un valor de pH apropiado. El contenido en carbonatos de la muestra supone un consumo importante de reactivo, por lo que se ha estudiado la relación entre el rendimiento de oxidación de los hidrocarburos y el pH de trabajo, con objeto optimizar el gasto de ácido.

Se ha analizado el contenido de carbonatos de la muestra antes y después de tratarla con ácido sulfúrico y con agua oxigenada, para confirmar que la pérdida de peso ocurrida al disminuir el pH es debida a la transformación en dióxido de carbono de los carbonatos contenidos en la muestra inicial.



Lógicamente esta variación de pH supone también una variación en el peso de partida de muestra seca y del contenido de TPHs. Para estudiar esta evolución se ha ajustado el pH entre 8.3 y 3.0 con ácido sulfúrico, se ha secado la muestra al aire y se ha analizado el contenido de TPHs y las pérdidas de peso habidas.

Una vez seleccionada la mejor relación $H_2O_2/TPHs/Fe^{2+}$, se ha estudiado la evolución del rendimiento de oxidación en función del pH con objeto de reducir, hasta un valor asumible industrialmente, el consumo de ácido sulfúrico.

Relación $H_2O_2 / TPHs / Fe^{2+}$

En cuanto a la relación $H_2O_2/TPHs/Fe^{2+}$ el intervalo seleccionado para estudio ha sido de 0.3/1/0.025 hasta 0.6/1/0.1. Se ha ensayado en primer lugar a pH fijo de 3.

Dado que la muestra tiene un contenido en Fe_2O_3 de un 14%, al añadir ácido sulfúrico es posible que se ponga en solución ión ferroso procedente del propio residuo, por lo que no habría necesidad de añadir catalizador de forma externa. Para confirmar este punto se han ensayado las relaciones $H_2O_2/TPHs/Fe^{2+}$ desde 0.3/1/0 hasta 0.6/1/0. Para confirmar la existencia de Fe^{2+} se han analizado los sobrenadantes después de la adición de ácido sulfúrico.

También se ha analizado el contenido de hierro después de la adición de ácido sulfúrico con objeto de confirmar que no es necesaria la adición de hierro ferroso externo porque al disminuir el pH se pone en solución concentración suficiente del catalizador proveniente de la propia muestra.

Adición de surfactantes

Se ha seleccionado para realizar los ensayos un surfactante comercial, Ivey-sol[®], cuya efectividad en muestras de similares características ha sido previamente contrastada.

Se ha estudiado su efecto variando la concentración, el orden de adición de reactivos y el pH.

La concentración micelar crítica del surfactante es de 0.02% peso/volumen. Se ha ensayado este valor, el 50% y el 25% (desde 2000 $\mu g/g$ suelo hasta 500 $\mu g/g$ suelo).



La adición de surfactante se ha estudiado anterior y posteriormente a la adición del agente oxidante.

Se ha estudiado el comportamiento del surfactante a pH natural y a pH 4, ya que a este valor se comprobó que en los ensayos sin surfactante el rendimiento de oxidación era el mayor.

Tiempo de reacción

Optimizadas las condiciones de oxidación, se ha realizado un seguimiento a diferentes tiempos de reacción con el fin de reducir la duración de los ensayos todo lo posible, ya que esto condiciona el tamaño de los futuros reactores industriales.

Concentración de pulpa

Aunque todos los ensayos a escala de laboratorio se han realizado con agitación electromagnética, con objeto de simular las condiciones en una futura planta industrial, se ha procedido a realizar el proceso en un reactor con agitación de palas, intentando aumentar la concentración de la pulpa sin que disminuya el rendimiento del proceso.

Análisis de muestra tratada

Una vez optimizados todos los parámetros estudiados, en la muestra final tratada mediante proceso Fenton en las mejores condiciones, se han analizado los hidrocarburos C10-C40 con separación de cadenas, utilizando un cromatógrafo de gases con FID.

2.5. Biotratamientos

2.5.1. Landfarming escala laboratorio

Estos ensayos de tratabilidad a nivel de laboratorio van a tener como finalidad estudiar las posibilidades de biotratamiento del lodo residual enfocado a un tratamiento en lecho (*landfarming*).

Teniendo en cuenta diversas referencias bibliográficas, para que un tratamiento de este tipo pueda ser viable, se tienen que dar una serie de condiciones en cuanto a



las características del material a tratar, tipo de hidrocarburos contaminantes y condiciones ambientales.

En cuanto a las características del material a tratar debe cumplir que:

- La densidad de poblaciones heterótrofas sea $>10^3$ UFC/g.
- El pH que esté comprendido entre 6 y 8.
- La humedad debe estar entre 40 y 80% de la capacidad de retención de agua.
- La temperatura entre 10 y 45 °C.
- La concentración de nutrientes típica debe estar en el rango C:N:P de 100:10:1 a 100:10:0.5.
- La textura del material afecta a la permeabilidad, contenido en humedad, densidad y a la buena distribución del oxígeno. Por ello, materiales con texturas muy finas serían inadecuados y deberían mezclarse con otros que favorezcan la aireación y manejo, como serrín o paja.

En cuanto a los hidrocarburos contaminantes, la degradabilidad dependerá de su estructura química y propiedades siendo generalmente más degradables los alifáticos que los aromáticos y los de menor longitud de cadena que los de mayor, de tal forma que las gasolinas serán más fácilmente degradables que el diesel, fuel o aceites lubricantes. También influirá su concentración, de tal forma que concentraciones muy altas, en el rango de 10.000 a 50.000 mg/kg de TPHs, pueden ser inhibitorias. Por otra parte, hay que tener en cuenta que degradaciones de TPHs mayores del 95% son muy difíciles de conseguir debido a la presencia de especies recalcitrantes o no degradables.

En cuanto a las condiciones ambientales o climáticas la temperatura óptima debe estar entre 10 y 45 °C, y hay que tener en cuenta el régimen de precipitaciones y viento.

Los ensayos de biotratibilidad se realizaron a escala microcosmos utilizando cámaras de incubación con diferentes condiciones operativas. El seguimiento del proceso se llevó a cabo mediante respirometría, utilizando el respirómetro Micro-Oxymax, que dispone de dos sensores, uno de oxígeno paramagnético para evaluar el consumo de oxígeno y otro infrarrojo para evaluar la producción de CO₂ en cada una de las cámaras de forma simultánea e independiente.



Teniendo en cuenta las premisas descritas anteriormente, relativas a condiciones que debe cumplir el material y que deben establecerse para que un tratamiento como el que se va a estudiar tenga posibilidades de éxito, inicialmente, parecen cumplirse ya que:

- El pH es adecuado.
- En cuanto a la humedad que debe estar entre 40 y 80% de la capacidad de retención de agua, se ha elegido una intermedia del 70%.
- La concentración de nutrientes típica debe estar en el rango C:N:P de 100:10:1 a 100:10:0.5. Las relaciones que presenta de partida la muestra son muy altas ya que el contenido en nitrógeno en forma de nitrato y el de fósforo en forma de fosfato es muy pequeño. En principio la muestra es deficiente en nitrógeno, por lo que se le añade como fuente nutriente de nitrógeno, nitrato amónico, hasta una relación C:N de 100:1. En cuanto al fósforo, se le adiciona fosfato de potasio dibásico trihidratado ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) hasta una relación C:P de 100:1 y comparativamente C:P de 100:0.5.
- Por tanto, en los ensayos en los que se adicionaron nutrientes las relaciones C:N:P con las que se ha trabajado fueron de 100:10:1 y 100:10:0.5.
- Uno de los mayores inconvenientes es la textura del material, que es muy fino y los hidrocarburos parecen estar asociados con la fracción arcilla, lo que influye negativamente en su disponibilidad. Por ello, en los ensayos se ha mezclado el material con paja para facilitar su aireación, en proporción del 6%.

Se realizó una primera serie de ensayos con objeto de estudiar la influencia de los nutrientes manteniendo las condiciones de humedad de la muestra al 70% de su WHC. La matriz de ensayos se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz de los ensayos de landfarming en laboratorio

Ensayo /Condición	Réplicas por ensayo 70% WHC
Ensayo control	3
C/N/P: 100/10/1	3
C/N/P: 100/10/0.5	3
Paja	1



- Ensayo control: es la muestra sin adición de nutrientes (Cámaras 11, 12 y 13).
- C/N/P 100/10/1: es la muestra con adición de nutrientes según se ha descrito (Cámara 14, 15 y 16).
- C/N/P 100/10/0.5: es la muestra con adición de nutrientes con menor relación de fosfato según se ha descrito (Cámaras 17, 18 y 19).
- En la Cámara 20 se puso sólo la paja para tener control de su consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono.

Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 20-25 °C. La duración de estos primeros ensayos fue de 61 días. El equipo fue programado para que realizara las medidas de oxígeno y dióxido de carbono en cada cámara cada doce horas, refrescando después de cada medida. Para facilitar la aireación y manejabilidad del producto, dada su fina granulometría, se mezcló con paja (molida a < 5 mm) en una proporción del 6% en peso respecto al residuo seco. Así mismo, las cámaras se voltearon manualmente simulando un “arado” de forma periódica semanal.

Las cámaras conectadas al respirómetro son de 250 mL, conteniendo 20 g de residuo y la proporción de paja referida. En la Fig. 3 se puede ver el dispositivo experimental.



Fig. 3. Detalle del experimento de biotratabilidad en fase sólida húmeda

Se sacrificaron réplicas a diferentes tiempos de tratamiento y condiciones (45, 52 y 61 días), para estudiar la evolución de proceso con el tiempo. En estas muestras se determinó el contenido en hidrocarburos totales mediante IR.

En algunas de las muestras sacrificadas interesantes o en muestras finales con buenos resultados se determinó el contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 mediante GC-FID.



En una última etapa se han completado los ensayos de influencia de la humedad respecto de la capacidad de retención de agua del residuo y la relación adecuada C/N/P de nutrientes, con los ensayos al 80 y 60% de WHC. Como resumen, en la Tabla 3 aparecen las variables que se han estudiado.

Tabla 3. Matriz de los ensayos de landfarming realizados en laboratorio

Ensayo/ Condición	Réplicas por ensayo 60% WHC Tercera serie de ensayos	Réplicas por ensayo 70% WHC Primera serie de ensayos	Réplicas por ensayo 80% WHC Segunda serie de ensayos
Ensayo control	3	3	3
C/N/P 100/10/1	3	3	3
C/N/P 100/10/0.5	3	3	3
Paja	1	1	1

- Ensayo control: son las muestras sin adición de nutrientes.
- C/N/P 100/10/1: son las muestras con adición de nutrientes.
- C/N/P 100/10/0.5: son las muestras con adición de nutrientes con menor relación de fósforo.
- Paja: son las cámaras en la que sólo se pone paja para tener control de su consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono.

2.5.2. Landfarming escala laboratorio en columnas

Estos ensayos de tratabilidad a nivel de laboratorio a escala de mesocosmos van a tener como finalidad estudiar las posibilidades de biotratamiento del lodo residual enfocado a un tratamiento en lecho (*landfarming*).

Para ello, se dispone de una batería de columnas de vidrio empaquetadas diseñadas para realización de ensayos de tratabilidad tanto de atenuación natural, mejorada y *bioventing* provistas de aireación, toma de muestras a diferentes alturas, análisis de gases y TPHs.

El ensayo, se lleva a cabo en cuatro columnas: dos de ellas empaquetadas con el residuo en condiciones control y otras dos con el residuo en las condiciones óptimas determinadas en los ensayos microcosmos. Cada columna se ha cargado con 4.125g de residuo y el agua necesaria hasta alcanzar el 70% de su WHC y la adición paja (6%) y nutrientes en las Columnas 3 y 4 (C3 y C4) y sin nutrientes (control) en



las Columnas 1 y 2 (C1 y C2). En la Fig. 4 se muestra el diseño experimental. Durante la duración de los ensayos se estudia la evolución de:

- Mineralización (consumo de oxígeno y producción de CO₂).
- Hidrocarburos (TPHs y en algunas C10-C40 con separación de cadenas).
- Ecotoxicidad, muestra óptima.

Así mismo, en una de las columnas, Columna 3, se instalaron sensores de humedad y temperatura registrándose su evolución mediante Datalogger, ya que el ensayo se llevó a cabo al aire libre.

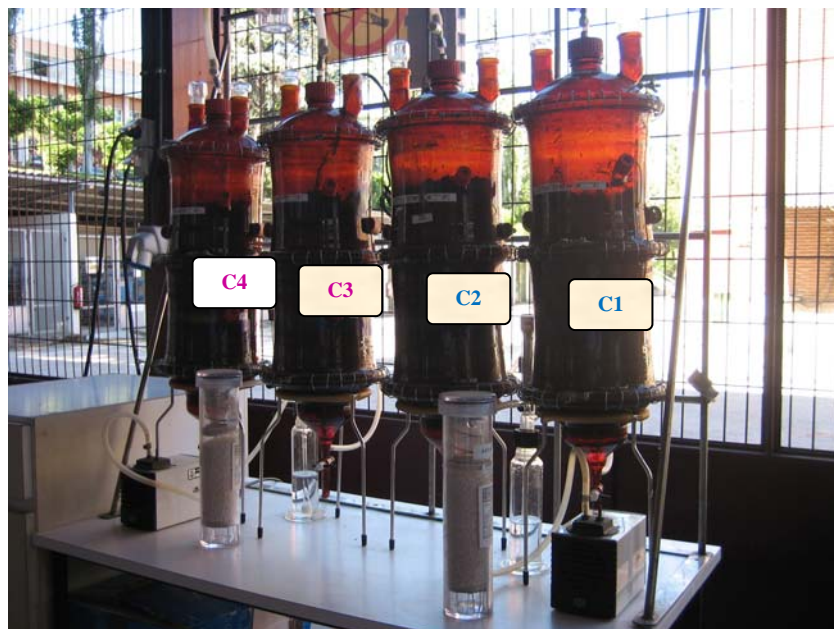


Fig. 4. Ensayos de landfarming en columnas

2.5.3. Landfarming escala explotación

Previamente al desarrollo del landfarming en la celda a escala de explotación se ha realizado un ensayo a menor escala con el fin de optimizar los resultados futuros y poder anticipar posibles problemas que pudieran surgir durante la realización del tratamiento.

De esta manera se ha ensayado con el lodo de la planta de lavado, instalando una pequeña celda en el emplazamiento situado en Somorrostro (Bilbao). Esta celda se colocó bajo techado con el fin de minimizar los efectos de los agentes atmosféricos. Las condiciones de realización del ensayo fueron las siguientes:



- Celda de 16 m².
- Tongada de material a tratar de unos 50 m de espesor.
- Adición de fertilizante comercial hasta conseguir una relación C/N/P: 100/10/1 respecto al carbono orgánico proveniente del contaminante.
- Adición de materia orgánica (paja) en un porcentaje en peso de 1% del peso del material tratado.

El material se mantuvo húmedo mediante riego superficial, hasta lograr un contenido en humedad del orden del 80% de la capacidad de campo. Semanalmente se realizó un volteo, y quincenalmente un mezclado más intenso, antes de los cuales, se llevaba a cabo un riego siempre que fuera necesario.

Este ensayo a pequeña escala se prolongó durante 60 días, muestreando a los siguientes tiempos: 0, 7, 14, 21, 30, 45 y 60 días. En cada tiempo de muestreo se tomaron cuatro submuestras de la celda, que fueron mezcladas a partes iguales y homogeneizadas, para el análisis, entre otros parámetros, de TPHs mediante metodología ISO 16703, y la identificación semicuantitativa de los compuestos presentes mediante GC-MS.

Como observaciones más destacadas a tener en cuenta en las etapas posteriores se pueden mencionar las siguientes:

- Después del proceso de lavado, los hidrocarburos remanentes son de naturaleza recalcitrante, lo que hace que el proceso de degradación sea muy lento.
- Los hidrocarburos remanentes presentan un elevado estado de degradación, que dificulta la monitorización según las metodologías tradicionales (índices de pristano y fitano).
- El contenido en humedad se mantiene estable con facilidad durante todo el periodo de tratamiento.
- El proceso de homogeneización es clave para el avance de la biorremediación y del muestreo, debido a las características texturales del residuo a tratar.

La metodología llevada a cabo en el ensayo de landfarming a escala de explotación se muestra en el punto 3.3.3 de resultados.



2.5.4. *Biorreactores escala laboratorio*

El objetivo de estos ensayos fue determinar las condiciones adecuadas de adición de nutrientes y de densidad de pulpa, para que una vez optimizadas, se apliquen a reactores de mayor tamaño previo a los ensayos a escala piloto.

Se han realizado ensayos mediante respirometría, al igual que los ensayos en sólido húmedo y de forma simultánea a éstos, utilizando las diez primeras cámaras de incubación del equipo Micro-Oxymax.

En este caso, los frascos ISO utilizados fueron también de 250 mL, aunque la pulpa que contenían se agitaba mediante agitación magnética. También estaban conectados a los sensores de oxígeno y dióxido de carbono ya descritos.

Los ensayos realizados en el IGME se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de un litro de capacidad y agitados mediante agitación magnética. Se ha determinado diariamente parámetros como el pH, Eh (potencial redox), Temperatura (°C) y Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para un seguimiento de la evolución de los ensayos realizados. La Fig. 5 muestra el diseño experimental de los ensayos.



Fig. 5. Diseño experimental de ensayos

Las condiciones de los primeros ensayos han sido las siguientes:



Tabla 4. Ensayos CIEMAT

Ensayo	Nutrientes C/N/P	Cámara
Control 5%	No	1
Control 10%	No	2
Control 15%	No	3
Control 20%	No	4
5%	100/10/0.5	5
10%	100/10/0.5	6
15%	100/10/0.5	7
20%	100/10/0.5	8
10%	100/10/1	9
20%	100/10/1	10

Tabla 5. Ensayos IGME

Ensayo	Nutrientes C/N/P
Control 1%	No
Control 5%	No
Control 10%	No
Nutrientes 1%	100/10/0.5
Nutrientes 5%	100/10/0.5
Nutrientes 10%	100/10/0.5

Con estas condiciones se pretende cubrir un amplio espectro en cuanto al estudio de la adición de nutrientes y densidades de pulpa de trabajo. La duración de los ensayos fue en todos los casos de 32 días.

La segunda serie de ensayos se ha realizado al 10 y al 20% de densidad de pulpa y con una adición de nutrientes con una relación C/N/P de 100/10/0.5.

En estos ensayos se ha estudiado variables como tiempo de tratabilidad, influencia de la aireación y desarrollo de organismos degradadores estudiando la influencia de la inoculación de microorganismos de un ensayo al 10% en las condiciones más

óptimas a otro ensayo con parámetros similares. Como en la primera serie de ensayos se ha determinado diariamente parámetros como el pH, Eh (potencial redox), Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para un seguimiento de la evolución de los ensayos realizados. La Fig. 6 muestra el diseño experimental de los ensayos.



Fig. 6. Diseño experimental de ensayos

Se ha estudiado también la adición aparte de los nutrientes, de un surfactante no iónico, sacrificando muestras a diferentes períodos de tiempo, para estudiar la cinética de degradación de los hidrocarburos. La duración de los ensayos fue de 32 días, a no ser que se especifique su menor duración.

El objetivo de estos ensayos era determinar las condiciones óptimas para ser aplicadas a reactores de mayor tamaño y posteriormente a los ensayos a escala piloto. Este tipo de ensayos se llevaron a cabo en el IGME. Los reactores utilizados son de vidrio con agitación mecánica mediante palas con capacidad de 2 y 4 L como se muestra en la Fig. 7. La duración de los ensayos fue de 28 días.





Fig. 7. Ensayos en reactores

2.5.5. Biorreactores escala Planta Piloto

La Planta Piloto se compone de 3 biorreactores EIMCO de 60 L cada uno, contruidos en acero inoxidable, con sistema de recirculación de pulpa, difusores de aire, agitador, conexiones para carga / descarga, y camisa calorifugada.

Los reactores se encuentran montados escalonadamente sobre una estructura que incluye dos compresores con capacidad de 18.5 m³/h a 0.34 bar, tuberías, armario eléctrico con transformador a 220 V, 50 Hz y cableado y con base común autoportante.



Fig. 8. Planta Piloto



Los biorreactores están fabricados en chapa de acero inoxidable. La dimensión de los tanques es de 380 mm de diámetro x 914 mm de altura, con un volumen total útil de 60L.

Cada reactor dispone de un doble sistema de agitación, el primero mediante brazos radiales con paletas (1), todo en acero inoxidable, y el segundo mediante mecanismo giratorio de recirculación de pulpa (2) consistente en dos sistemas de recirculación "airlift".

Los agitadores axiales de paletas van montados sobre el eje central y disponen de un sistema de aireación por medio de dos difusores de burbuja fina por reactor (3), situados sobre los brazos radiales, con membranas en material elastómero. La válvula superior de distribución del aire es de tipo rotativo.

El aire para los "airlift" se suministra por una conexión situada en la base del tanque (4). El movimiento de los brazos se realiza por medio de motorreductor de imán permanente con control de velocidad y accionamiento por correa dentada.

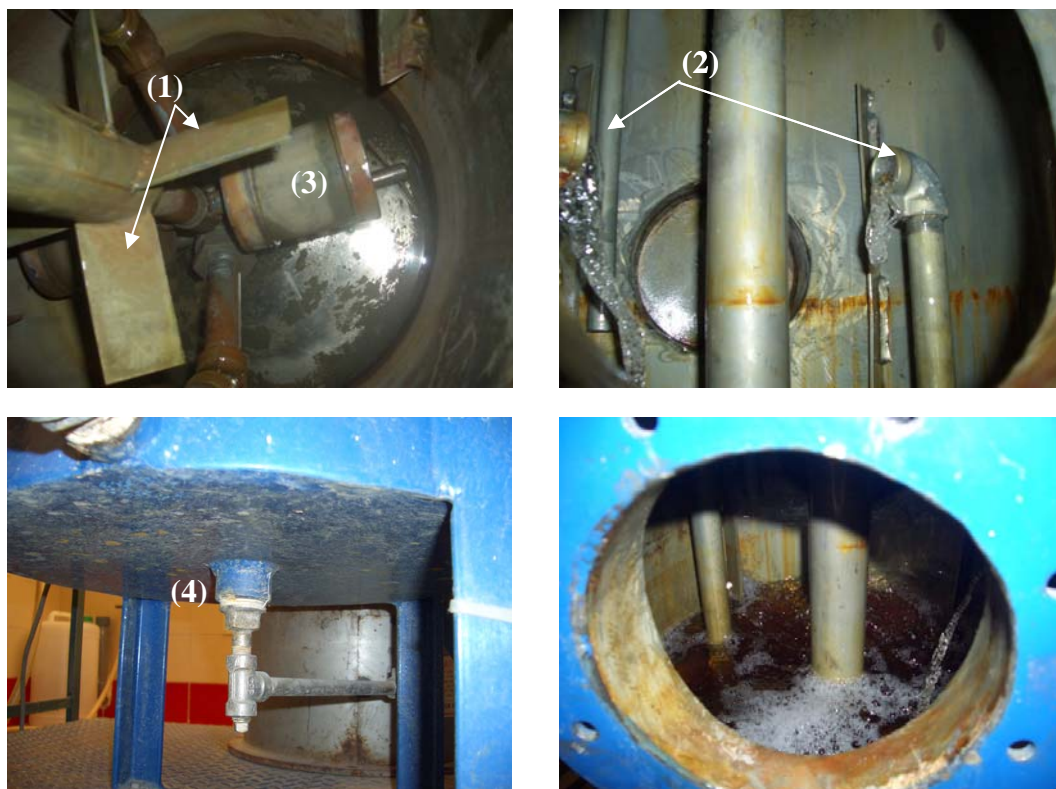


Fig. 9. Descripción interna de los reactores de la Planta Piloto



Los ensayos en la Planta Piloto del IGME se llevaron a cabo con las siguientes condiciones operativas:

- 20% de densidad de pulpa
- Reactores de 60 L
- Aireación mediante air-lift
- Ensayo control sin adición de nutrientes
- Ensayo con adición de nutrientes 100/10/0.5
- Duración del ensayo 28 días

Durante el ensayo se fueron tomando periódicamente muestras de los biorreactores analizándose el contenido de TPHs y con el seguimiento diario de parámetros como el pH, Eh (potencial redox), Temperatura (°C) y Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Previamente se ha realizado un ensayo al 10% de densidad de pulpa para comprobar las condiciones operativas de la Planta Piloto con este tipo de material.

Para todos los ensayos el residuo limo-arcilloso fue secado a T^a ambiente, disgregado y acondicionado.

2.6. Ecotoxicidad

Uno de los objetivos de este proyecto es la mejora de métodos de caracterización química y ecotoxicológica de los residuos generados en los procesos de descontaminación de suelos contaminados por hidrocarburos. Como se ha comentado, las características específicas del lodo dificultan su análisis a las concentraciones más altas; además algunos de los ensayos muestran baja sensibilidad, lo que dificulta el análisis de muestras de baja contaminación. En consecuencia se está buscando el desarrollo de nuevos ensayos más sensibles y en los que tengan menor influencia las características fisicoquímicas del suelo. Hasta la fecha, se ha trabajado en tres ensayos diferentes:

- Toxicidad de los extractos orgánicos de los suelos para organismos acuáticos.
- Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas.
- Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos.



Para estudiar la aplicabilidad de estos métodos, además del estudio del residuo, objeto de este proyecto, se han utilizado distintos suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo (diesel y gasolina), obtenidos en el mismo emplazamiento y con diferentes niveles de contaminación.

Toxicidad de los extractos orgánicos para organismos acuáticos

El estudio de la toxicidad de los suelos se puede realizar a partir de los extractos acuosos y de los extractos orgánicos de los mismos. En los métodos estandarizados se recurre al uso de agua o soluciones acuosas para la extracción de contaminantes, que podrían correlacionarse con efectos reales de "lixiviación", por lo que se admite que tienen mayor relevancia medioambiental ya que reflejan situaciones reales. Sin embargo, las extracciones con disolventes orgánicos, aunque menos realistas, permiten una mayor extracción de contaminantes y, por tanto, suponen un "peor caso posible", cubriendo el riesgo a largo plazo. Actualmente el grupo de trabajo del INIA está estudiando la posibilidad de utilizar extractos obtenidos con disolventes orgánicos en la caracterización y, especialmente, en el seguimiento de los procesos de recuperación.

Se ha realizado una valoración ecotoxicológica de los residuos obtenidos en los diferentes procesos de descontaminación realizados: biorreactores (B), procesos de landfarming (LF1: adición de agua oxigenada; LF2: adición de nutrientes), así como, de una muestra control que se ha dejado evolucionar en condiciones ambientales (L0), como medida de la atenuación natural de las muestras.

El potencial de toxicidad de las muestras se analizó mediante un ensayo de microcosmos terrestres, en concreto un sistema multiespecie desarrollado en INIA, utilizando columnas de suelo que se describió anteriormente. Se analizaron los residuos sin diluir (100%), ya que no se esperaba obtener toxicidad en las muestras a menor concentración, teniendo en cuenta los niveles de toxicidad obtenidos con el lodo inicial y la disminución de hidrocarburos obtenida en los procesos de descontaminación. La toxicidad para los microorganismos del suelo se determinó siguiendo el método de la OCDE N° 217 modificado, pero considerando diferentes diluciones. En el caso de los microorganismos es interesante trabajar a varias concentraciones debido a que el ensayo se realiza con las poblaciones autóctonas del suelo, que pueden estar adaptadas a la presencia de contaminantes en el caso de los residuos.



La obtención de los extractos orgánicos en el residuo final de los diferentes tratamientos se realizó mediante extracción por fluidos presurizados (ASE), seguida del análisis de las muestras por cromatografía de gases con detector FID y EM. Los extractos se evaporaron a sequedad, se redisolviéron en DMSO debido a la menor toxicidad de este disolvente para los organismos de ensayo y se determinó su toxicidad. Los ensayos se hicieron con un control de disolvente en paralelo, para determinar la tolerancia de estos organismos al propio disolvente y con los extractos a diferentes diluciones.

La valoración ecotoxicológica de estos residuos se realizó en algas, daphnias y con células de peces de la línea celular RTG-2. En algas se estudiaron efectos sobre el crecimiento, en daphnias sobre la inmovilización y en las células de peces se estudiaron efectos sobre la actividad enzimática EROD y la generación de radicales de oxígeno reactivos (ROS).

Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas

Los ensayos se realizaron con muestras contaminadas en el laboratorio con dos tipos de hidrocarburo: diesel o aceite mineral. Inicialmente se trabajó a una única concentración (10.000 mg/kg suelo), para seleccionar las especies de plantas más sensibles. Se probaron trece especies de plantas y se midieron los efectos sobre la fotosíntesis y la conductancia estomática 2, 3 y 4 semanas después de la germinación de las semillas. Se seleccionaron las 3 especies más sensibles con las que se realizó un ensayo dosis-respuesta a concentraciones 1.500, 3.000, 6.000, 9.000 y 12.000 mg/kg suelo.

Los efectos sobre la apertura estomática se determinaron mediante la medida de conductancia estomática con un porómetro SC-1 de Decagon. Los efectos sobre la fotosíntesis se determinaron mediante medidas en la curva de fluorescencia inducida de clorofila con un instrumento Handy Pea, of Hansatec S.A. Se midió el rendimiento cuántico de la reacción fotosintética, y el estudio de la curva estacionaria de fluorescencia, determinando distintas variables derivadas de la curva.

Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos

La toxicidad de los contaminantes en el suelo para los microorganismos se determina mediante los efectos sobre las funciones que éstos desarrollan en el suelo. Los ensayos estandarizados por la OCDE, miden efectos sobre la mineralización de carbono y nitrógeno. Sin embargo, los ensayos sobre las



actividades enzimáticas proporcionan información adicional sobre los microorganismos del suelo y pueden ser más sensibles y específicos. En este trabajo se han medido los efectos sobre tres actividades enzimáticas: deshidrogenasas, fosfatasa ácida y fosfatasa alcalina.

La medida de la actividad fosfatasa ácida de los microorganismos del suelo consiste en una incubación del suelo con el sustrato Methyl-Umbelliferone Fosfate (MUF-fosfato) y la posterior medida de la fluorescencia de la metilumbeliferona (MU) generada.

La actividad deshidrogenasa se mide valorando la producción de 2,3,5-Triphenylformazan mediante absorbancia, utilizando como sustrato el cloruro de 2,3,5-Triphenyltetrazolium (TTC) añadido al suelo.

La actividad fosfatasa alcalina se determina por espectrofotometría midiendo la hidrólisis de la sal disódica de p-nitrofenil fosfato a p-nitrofenol, en el suelo.



3. RESULTADOS

3.1. Caracterización inicial del residuo a tratar

3.1.1. Analítica de hidrocarburos

El contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas de la muestra inicial, analizada de los lotes enviados a los diferentes centros de investigación (CIEMAT, IGME e INIA) se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas

Contenido (mg/kg)	Muestra inicial lote CIEMAT	Muestra inicial lote IGME	Muestra inicial lote INIA
Alifáticos			
C10-C12	5.4	13.8	11.2
C12-C16	396.2	530.7	519.9
C16-C21	837.7	943.7	912.2
C21-C35	446.0	468.4	480.6
C35-C40	18.3	17.7	18.0
Total alifáticos	1703.6	1974.3	1941.9
Aromáticos			
C10-C12	< 3.0	<3.0	<3.0
C12-C16	90.3	97.7	116.7
C16-C21	274.6	217.5	253.2
C21-C35	163.6	117.0	145.5
C35-C40	11.3	12.2	11.4
Total aromáticos	539.8	444.4	526.8
Total C10-C40	2243.4	2418.7	2468.7

Así mismo, se determinó el contenido en TPHs de la muestra inicial mediante técnicas de infrarrojos (IR). El contenido en TPHs es de 2262 mg/kg.



La relación de C17/Pristano para la muestra inicial es de 0.32 y la de C18/Fitano es de 0.35. En la Fig. 10 aparece el cromatograma de la muestra inicial obtenido mediante GC-MS.

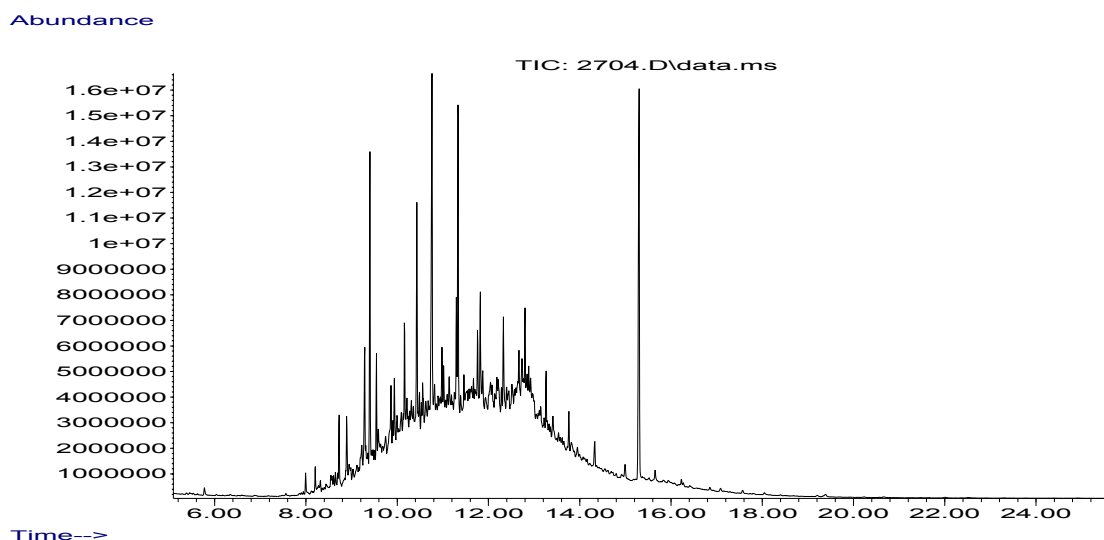


Fig. 10. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial, obtenido mediante GC/MS

3.1.2. Componentes mayoritarios

El análisis químico con los componentes mayoritarios del residuo limo-arcilloso se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis de elementos mayoritarios de la muestra inicial

Muestra	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% TiO ₂	% MnO	% K ₂ O	% MgO	% P ₂ O ₅	% Na ₂ O	% PPC
LS-02	46.11	13.13	14.129	8.336	0.591	0.305	2.490	0.678	0.106	0.255	13.87

3.1.3. Composición mineralógica

Los resultados de la composición mineralógica se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición mineralógica de la muestra inicial

Muestra	Minerales principales	Minerales secundarios	Accesorios y trazas
LS-02	CUARZO	CALCITA, GOETITA	MOSCOVITA, CAOLÍN (Chamosita)



La Fig. 11 muestra el difractograma correspondiente a la muestra inicial LS-02.

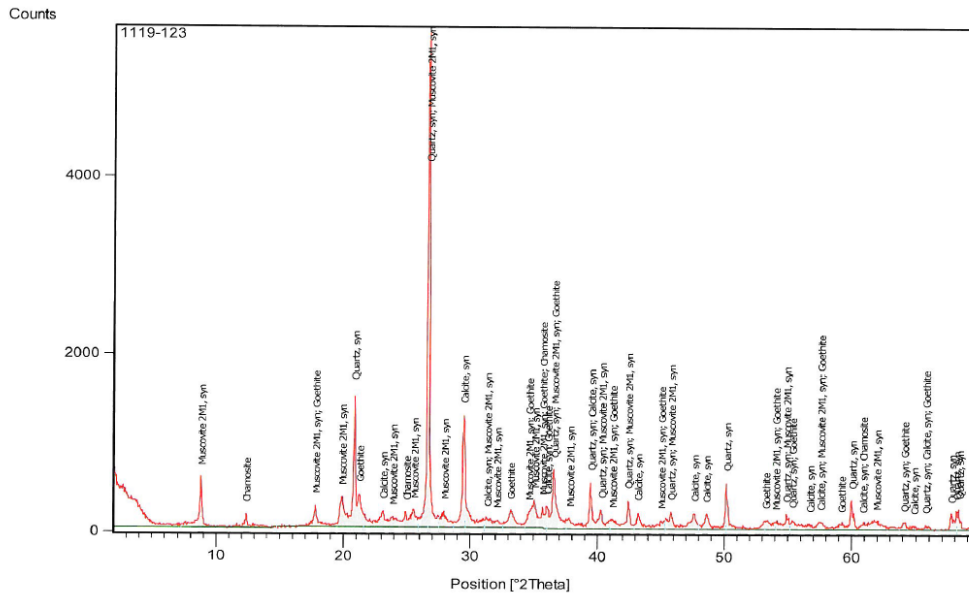


Fig. 11. Difractograma del residuo inicial LS-02

3.1.4. Parámetros físico-químicos

En la Tabla 9 se recogen los parámetros físico-químicos más característicos de la muestra inicial.

Tabla 9. Parámetros físico-químicos de la muestra inicial

pH	8.2
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1002
Humedad (%)	45.33
Capacidad de retención de agua WHC (%)	61.02
Densidad real (g/cm^3)	2.77
Carbono total (%)	2.6
Carbono inorgánico (%)	1.3
Carbono <i>black</i> (%)	0.3
Carbono orgánico (%)	1.0
Carbono oxidable (%)	0.8
Carbonatos (%)	12.2
Nitrógeno total (%)	0.09



3.1.5. Distribución granulométrica

La distribución granulométrica muestra más de un 80% correspondiente a la fracción más fina (<0.0011 mm), donde se distribuyen de forma mayoritaria los TPHs presentes en la muestra.

Los resultados del análisis granulométrico se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10. Análisis granulométrico de la muestra inicial mediante Cyclosizer

Tamaño (mm)	Peso (%)
+ 0.045	0.11
+ 0.033	0.39
+ 0.023	1.89
+ 0.015	6.94
+ 0.011	10.62
< 0.011	80.06
Todo-uno (r)*	100.00

*Todo-uno (r): muestra inicial reconstituida

La Fig. 12 muestra la distribución granulométrica acumulada obtenida en el residuo inicial.

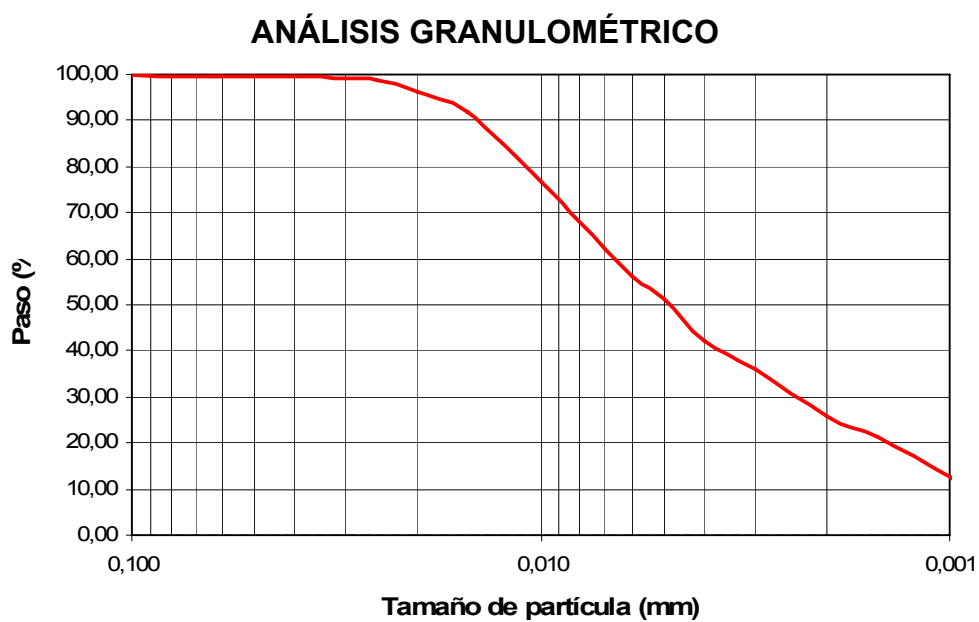


Fig. 12. Distribución granulométrica acumulada del residuo inicial



3.1.6. Caracterización ecotoxicológica del residuo inicial

Se ha realizado mediante *Ensayos Standard de la OCDE y microcosmos MS-3*

Los resultados obtenidos han sido la caracterización ecotoxicológica del residuo inicial, así como el estudio inicial de la aplicabilidad del método de evaluación desarrollado al seguimiento de los procesos de recuperación, la evaluación de su sensibilidad y necesidades para su optimización.

Para analizar este residuo, se prepararon mezclas a diferentes concentraciones (12.5, 25, 50, 90 y 100%). Para ello se mezcló el residuo con un suelo natural limpio que se usa como suelo control y suelo de dilución. Los datos de toxicidad expresados como L(E)C₅₀ y porcentaje de inhibición se presentan en las Tablas 11 y 12.

En el ensayo realizado siguiendo los protocolos estándar de la OCDE, los organismos del suelo menos sensibles fueron las lombrices. En estos organismos se observa toxicidad solamente cuando el residuo se analizó sin diluir (100%) con una mortalidad del 37±18%. En las plantas se observaron efectos tanto en la germinación como en el crecimiento en las tres especies utilizadas en el ensayo. Se observaron efectos dosis respuesta con valores de EC₅₀ que variaron entre 22 y 80% w/w, suelo contaminado/suelo total. En el ensayo con microorganismos se observaron efectos sobre la mineralización de carbono y nitrificación. Además se realizó un estudio de ecotoxicidad utilizando los extractos de este lodo obtenido mediante un proceso normalizado (DIN 38414) y los lixiviados obtenidos en las columnas de los MS-3, obtenidos a partir del riego diario de las mismas. No se observó toxicidad en los lixiviados, cosa que se esperaba, ya que la baja solubilidad de estos compuestos hace que la transferencia suelo-agua sea muy baja, lo cual se confirmó mediante el análisis químico de los hidrocarburos en los lixiviados.

Si se comparan los resultados obtenidos en el ensayo estándar y en columnas MS-3, se ve que los valores de L(E)C₅₀ obtenidos en ambos ensayos son similares si se tiene en cuenta la variabilidad propia de los ensayos realizados con organismos vivos. Sin embargo, a partir de los datos obtenidos con la muestra de residuo sin diluir (concentración 100%), en general, la toxicidad es menor en el ensayo MS-3. Las condiciones en que se realizan ambos ensayos son diferentes, y en consecuencia los resultados pueden ser distintos, especialmente en muestras con baja toxicidad, donde los efectos de la matriz y de las condiciones de ensayo pueden ser importantes. El ensayo de microcosmos MS-3, se produce en condiciones más



realistas, por tanto, se considera más relevante para el medio ambiente. En consecuencia, es capaz de predecir con mayor fiabilidad los resultados que se podrían producir en los ecosistemas.

Uno de los principales problemas que se ha encontrado ha sido las características del residuo. Se trata de una matriz muy compleja por su elevado contenido en arcillas que afecta fundamentalmente al ensayo de toxicidad en plantas. Las características fisicoquímicas del residuo dificultan el normal desarrollo de las plantas, provocando un efecto matriz que puede enmascarar o producir falsos positivos en el ensayo de toxicidad, especialmente cuando el ensayo se prueba a las concentraciones más altas. Este efecto fue máximo cuando el ensayo se realizó siguiendo el protocolo de la OCDE, observándose que el tamaño de las macetas era fundamental en los resultados del ensayo.



Suelo	Grupo taxonómico	Lombriz	Plantas						Microorganismos	
			<i>Triticum aesivum</i>		<i>Brassica napus</i>		<i>Trifolium pratense</i>		Mineralización de Carbono	Nitrificación
	Efecto medido	Mortalidad	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento		
OCDE	CL(E)₅₀ mg suelo de ensayo/g suelo	MC	82 (73-90)	62 (55-68)	MC	48 (42-55)	41 (36-48)	22 (12-30)	54 43-66	MC
MS-3	CL(E)₅₀ mg suelo de ensayo/g suelo	MC	64 (56-71)	63 (50-81)	62 (52-72)	61 (52-70)	43 (30-55)	71 (57-94)	>100%	-

Tabla 11. Valores de CL(E)₅₀ e intervalo de confianza al 95%, para los organismos del suelo, en el ensayo OCDE y MS-3

Ensayos	Porcentaje de inhibición respecto al control (%)								
	Lombriz	Plantas						Microorganismos	
		<i>Triticum aesivum</i>		<i>Brassica napus</i>		<i>Trifolium pratense</i>		Mineralización de Carbono	Nitrificación
	Mortalidad	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento		
OCDE	37±8	70±15	89±12	95±11	95±23	100	-	78±7	98±5
MS-3	10±0	57±9	63±6	56±17	72±32	90±11	66±13	47±3	-

Tabla 12. Datos de toxicidad para los organismos del suelo, expresados como porcentaje de inhibición respecto al control, obtenido en los ensayos OCDE y MS-3



Uno de los objetivos de este proyecto es la mejora de métodos de caracterización química y ecotoxicológica de los residuos generados en los procesos de descontaminación de suelos contaminados por hidrocarburos. Como se ha comentado, las características específicas del lodo dificultan su análisis a las concentraciones más altas; además algunos de los ensayos muestran baja sensibilidad, lo que dificulta el análisis de muestras de baja contaminación. En consecuencia se está buscando el desarrollo de nuevos ensayos más sensibles y en los que tengan menor influencia las características fisicoquímicas del suelo. Hasta la fecha, se ha trabajado en tres ensayos diferentes:

- Toxicidad de los extractos orgánicos de los suelos para organismos acuáticos
- Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas
- Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos

Para estudiar la aplicabilidad de estos métodos, además del estudio del residuo, objeto de este proyecto, se han utilizado distintos suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo (diesel y gasolina), obtenidos en el mismo emplazamiento y con diferentes niveles de contaminación.

Toxicidad de los extractos orgánicos para organismos acuáticos

El estudio de la toxicidad de los suelos se puede realizar a partir de los extractos acuosos y de los extractos orgánicos de los mismos. En los métodos estandarizados se recurre al uso de agua o soluciones acuosas para la extracción de contaminantes, que podrían correlacionarse con efectos reales de “lixiviación”, por lo que se admite que tienen mayor relevancia medioambiental ya que reflejan situaciones reales. Sin embargo, las extracciones con disolventes orgánicos, aunque menos realistas, permiten una mayor extracción de contaminantes y, por tanto, suponen un “peor caso posible”, cubriendo el riesgo a largo plazo. Actualmente el grupo de trabajo del INIA está estudiando la posibilidad de utilizar extractos obtenidos con disolventes orgánicos en la caracterización y, especialmente, en el seguimiento de los procesos de recuperación.

El primer paso consiste en la obtención de los extractos orgánicos, de forma reproducible y con alta recuperación. Hasta la fecha el método más rápido y efectivo ha sido la extracción por fluidos presurizados (ASE), seguida del análisis de muestras por cromatografía de gases con detector FID. Se está optimizando este método mediante el uso de diferentes disolventes y condiciones de extracción.



La valoración ecotoxicológica de estos residuos se ha realizado en algas y daphnias. Para ello se ha determinado previamente la tolerancia de estos organismos al propio disolvente, de modo que los ensayos se hacen con un control disolvente en paralelo y con los extractos a diferentes diluciones.

Con la línea celular RTG-2 se está ampliando la batería de ensayos a realizar con el fin de obtener la mayor información posible sobre la caracterización de las muestras, por lo que además de los ensayos ya mencionados se están poniendo a punto otros dos ensayos que miden efectos subletales sobre el material genético (sonda PicoGreen) y efectos citotóxicos de permeabilidad celular δ con la sonda del éster 5-carboxifluorescein diacetato acetoximetil.

Se han obtenido los extractos de las muestras de lodo y suelo mediante extracción ASE. Estos extractos han sido diluidos con los medios control adecuados a cada ensayo biológico y se ha estudiado su toxicidad para algas y daphnias. En los ensayos realizados con los extractos orgánicos de la muestra de lodo, se observó toxicidad para algas y daphnias, siendo más sensibles las algas con un valor $EC_{50} = 0.42(0.37-0.49)$ frente a un valor de $EC_{50} = 0.80(0.66-1.04)$ % v/v, extracto/medio de ensayo, obtenido para daphnia.

Los resultados obtenidos de la muestra de lodo analizada con la línea celular RTG-2, tanto para los lixiviados obtenidos de las columnas preparadas con la muestra, como de los extractos acuosos y orgánicos, fueron en todos los casos negativos excepto para el parámetro de estrés oxidativo. Este parámetro se cuantificó utilizando la sonda 2',7'-diclorofluoresceina diacetato, compuesto que es rápidamente oxidado por los radicales de oxígeno libres presentes en la célula, produciendo un compuesto altamente fluorescente (2',7'-diclorofluoresceina). Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 13.

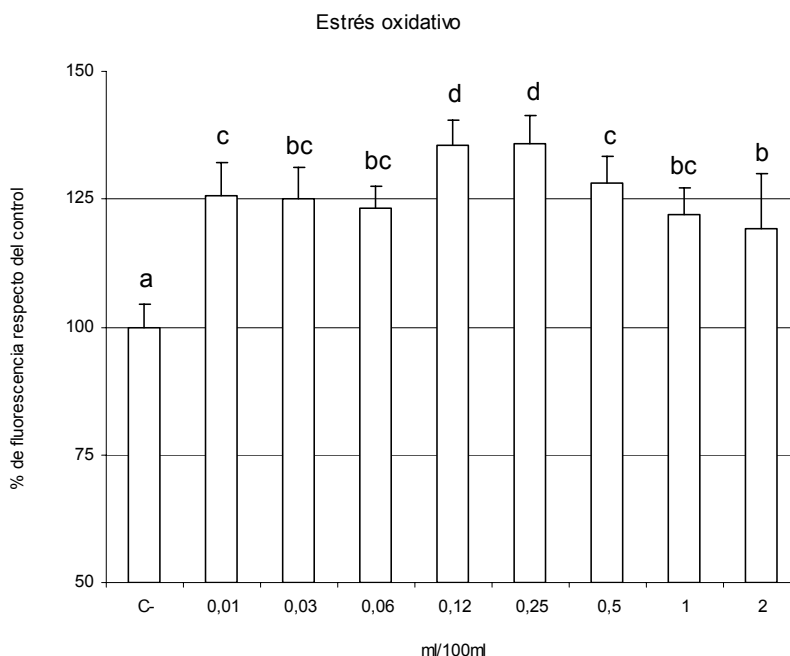


Fig. 13. Curva dosis-respuesta del porcentaje de aumento de fluorescencia respecto del control en células RTG-2 expuestas 150 min a distintas concentraciones del extracto orgánico de la muestra de lodo. Cada punto representa el valor medio de seis pocillos (n=6). Se indican mediante letras las diferencias significativas obtenidas por medio del análisis de varianza ($P < 0.05$) del efecto de las concentraciones respecto del control

Los resultados obtenidos muestran la gran sensibilidad de estos métodos. Además, son métodos rápidos y que necesitan poca cantidad de muestra. Su aplicabilidad al seguimiento de los procesos de recuperación de suelos (residuos) será evaluada en este proyecto.

Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas

El ensayo estándar de plantas utiliza como parámetro de ensayo los efectos en germinación y crecimiento. El uso de nuevos parámetros de medida subletales como los efectos en la fotosíntesis y respiración podrían ser más sensibles lo que permitiría medir efectos a más largo plazo.

Hasta la fecha, se ha trabajado con dos especies de plantas (*Triticum aestivum* y *Brassica napus*). Los efectos sobre la respiración se realizaron mediante la medida de conductancia estomática y sobre la fotosíntesis mediante medidas en la curva de fluorescencia inducida de clorofila.



Las medidas de fluorescencia se realizaron con un instrumento Handy Pea, of Hansatec S.A., midiendo el rendimiento cuántico de la reacción fotosintética, y el estudio de la curva estacionaria de fluorescencia, midiendo distintas variables derivadas de la curva. La influencia de los contaminantes en la respiración se obtuvo midiendo la conductancia estomática con un podómetro SC-1 de Decagon.

Se observan efectos de los hidrocarburos en ambas funciones (fotosíntesis y respiración). Así, el residuo mostró efectos en la curva de fluorescencia inducida de clorofila que fue dependiente de la concentración del residuo (Fig. 14). También se observaron efectos del lodo sobre la conductancia estomática en Brassica pero no en Triticum (Fig. 15). La diferente sensibilidad observada en las plantas estudiadas indica la necesidad de buscar aquellas plantas más sensibles que nos permitan obtener mayores respuestas tóxicas. Los trabajos futuros van encaminados al estudio de nuevas especies de plantas más sensibles y la selección de aquellas variables que se pueden obtener a partir de la curva de fluorescencia, que permitan determinar de forma cuantitativa los efectos dosis respuesta de los contaminantes.

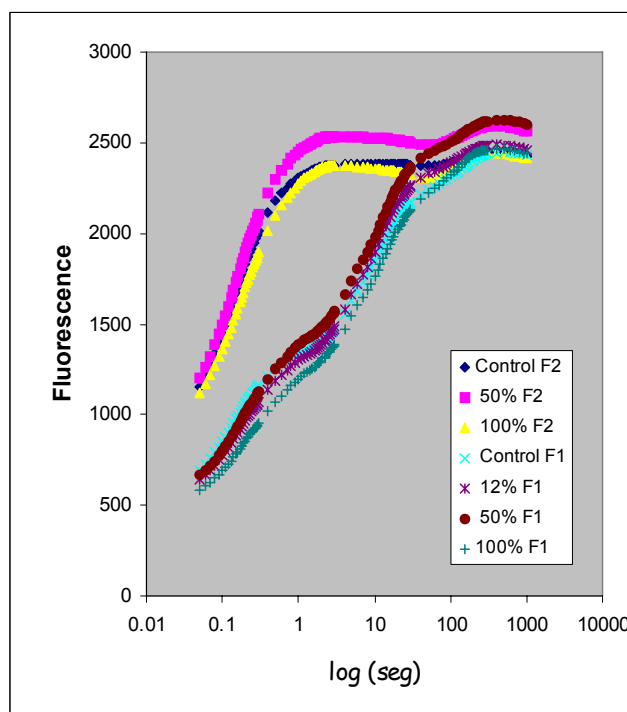


Fig. 14. Efecto del residuo en la curva de fluorescencia normalizada en Fm para Brassica, a diferentes concentraciones

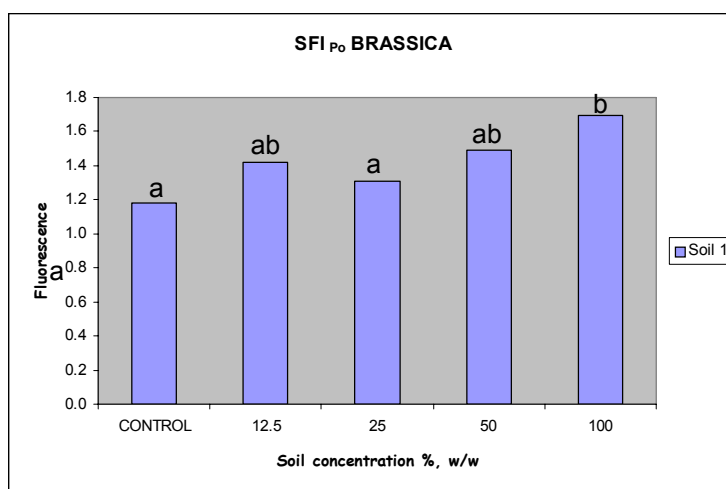


Fig. 15. Efecto del residuo en la conductancia estomática de Brassica a diferentes concentraciones

Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos

La toxicidad de los contaminantes en el suelo para los microorganismos se determina mediante los efectos sobre las funciones que éstos desarrollan en el suelo. Los ensayos estandarizados por la OCDE, miden efectos sobre la mineralización de carbono y nitrógeno. En este trabajo se realizaron ambas medidas, sin embargo, la medida de efectos sobre otras funciones puede ser interesante. Así, se han realizado medidas enzimáticas como efectos sobre las deshidrogenadas y fosfatasa.

Los efectos obtenidos sobre la actividad enzimática deshidrogenasa, determinada en los suelos procedentes de los ensayos de microcosmos, MS-3, son similares a los obtenidos sobre la mineralización de carbono y nitrógeno. Los efectos sobre la fosfatasa ácida son evidentes y se observa un incremento de esta actividad cuando incrementa el contenido de hidrocarburos en suelo. Las actividades Dehidrogenasa y Fosfatasa ácida se miden a tiempo cero, al comienzo del ensayo y a la finalización del mismo (tiempo 21 o 28 días, dependiendo si el ensayo es un MS-3 o un ensayo de mineralización).

Se están obteniendo datos que serán procesados cuando se terminen todas las pruebas, pero en principio parece que hay una buena respuesta por parte de los microorganismos ante la presencia de residuo (lodo). En el último ensayo, además de las actividades arriba mencionadas, se ha introducido la determinación de la



fosfatasa alcalina y parece que, de alguna forma, va a ser complementaria con los datos obtenidos.

Los resultados obtenidos en los ensayos con microorganismos se muestran en la Tabla 13. Se observaron efectos tóxicos sobre la mineralización de carbono a todas las dosis ensayadas, que fueron dosis-dependientes, siendo estos efectos mayores cuando el ensayo se realizó en condiciones estándar que en los ensayos en microcosmos, $EC_{50} = 54$ (43-66) y $EC_{50} > 100$ % w/w, suelo contaminado/suelo total, respectivamente. También se observaron efectos sobre la nitrificación, pero sólo a las más altas dosis de ensayo.

En cuanto a las actividades enzimáticas, el residuo produjo una activación de la actividad fosfatasa, que fue dependiente de la concentración. Este incremento se podría explicar por un mecanismo de respuesta de los microorganismos que pueden utilizar el residuo como sustrato y contribuir a la descontaminación del suelo. En el caso de la actividad deshidrogenasa los resultados obtenidos en el ensayo de incubación en condiciones estándar y en las columnas MS-3 fueron diferentes. Mientras en el primero se observó una inhibición de la actividad con valores de $EC_{50} = 72$ (65-80), en el ensayo en columnas se observó una activación de esta función. En el ensayo de microorganismos en columnas MS-3, la presencia simultánea de lombrices y plantas incrementa la actividad microbiana, que puede compensar el efecto tóxico debido a los contaminantes en el suelo.



Tabla 13. Datos de toxicidad para los microorganismos expuestos al residuo en condiciones de incubación estándar y en microcosmos en columnas MS-3

Concentración de suelo contaminado (% w/w)	Porcentaje de inhibición respecto al control (%)						
	Ensayo en condiciones estándar de incubación Tiempo = 28 d				Ensayo en columnas MS-3 Tiempo = 21 d		
	Nitrificación	Transformación de carbono	Actividad fosfatasa*	Actividad deshidrogenasa	Transformación de carbono	Actividad fosfatasa*	Actividad deshidrogenasa*
100 %	98±5	78±7	-265±85	75±7	47±3	-213±28	-110±25
90 %	96±5	69±7	-110±41	76±7	34±2	-231±35	NE
50 %	NE	54±5	-110±37	34±5	28±2	-152±14	NE
25 %	NE	35±4	NE	NE	14±1	-173±16	NE
12.5 %	NE	19±2	NE	NE	NE	-122±9	NE

NE. No se observaron efectos estadísticamente significativos con respecto al suelo control ($P < 0.05$).

* Los datos en cursiva y (-) indican una activación respecto al suelo control.



3.2. Procesos físico-químicos de separación

3.2.1 Flotación-Aglomeración

3.2.1.1. Flotación natural con espumante

Las condiciones de la flotación fueron las siguientes:

- Densidad de pulpa: 12%
- pH natural
- Tiempo de acondicionamiento: 15 minutos con 1 L de agua
- Espumante: Aceite de pino (1mL al 1%). Se acondiciona 1´
- Se enrasa hasta los 2 L
- Se flota a los 2´ (Flotado A), 4´ (Flotado B) y 6´ (Flotado C)



Fig. 16. Productos de la Flotación natural con espumante

La Tabla 14 muestra el porcentaje de distribución en peso de los productos de flotación obtenidos y de la distribución de los TPHs en los mismos.

Tabla 14. Resultados de los ensayos de flotación con espumante

MUESTRA	Peso (%)	LEYES	DISTRIBUCIÓN
		TPHs (mg/Kg)	TPHs (%)
FLOTADO A	10.66	3280	17.91
FLOTADO B	11.93	2320	14.18
FLOTADO C	8.30	2270	9.66
HUNDIDO	69.11	1645	58.25
Todo-uno (r)	100.00	1952	100.00



3.2.1.2. Flotación de silicatos

Las condiciones de la flotación fueron las siguientes:

- Densidad de pulpa: 12%
- pH: 2.5 con ácido sulfúrico
- Tiempo de acondicionamiento: 10 minutos con 1L de agua
- Colector de silicatos: Acetato de amina
- Espumante: Aceite de pino (1mL al 1%). Se acondiciona 1´
- Se enrasa hasta los 2 L
- Se flota a los 2´ (Flotado A), 4´ (Flotado B) y 6´ (Flotado C)

La Tabla 15 se muestra el porcentaje de distribución en peso de los productos de flotación obtenidos y de la distribución de los TPHs en los mismos.

Tabla 15. Resultados de los ensayos de flotación de silicatos

FLOTACIÓN DE SILICATOS			
MUESTRA	Peso (%)	LEYES	DISTRIBUCIÓN
		TPHs (mg/Kg)	TPHs (%)
FLOTADO A	15.05	1415	15.04
FLOTADO B	7.21	1793	9.13
FLOTADO C	6.28	1590	7.05
HUNDIDO	71.46	1363	68.78
Todo-uno (r)	100.00	1416	100.00

3.2.1.3. Carrier Flotation

Las condiciones de la flotación fueron las siguientes:

- Densidad de pulpa: 5%, adición del 10% de hulla de tamaño (-0.250 + 0.125 mm)
- pH natural
- Tiempo de acondicionamiento: 15 minutos con 1L de agua
- Espumante: Aceite de pino (1mL al 1%). Se acondiciona 1´
- Se enrasa hasta los 2 L
- Se obtiene un flotado y un hundido a los 6´ de flotación



Una recogido los productos y secos se elimina el carbón mediante tamizado.



Fig. 17. Carrier Flotation

La Tabla 16 muestra el porcentaje de distribución en peso de los productos de flotación obtenidos y de la distribución de los TPHs en los mismos.

Tabla 16. Resultados de los ensayos de flotación con hulla

FLOTACIÓN CON HULLA			
MUESTRA	Peso (%)	LEYES	DISTRIBUCIÓN
		TPHs (mg/Kg)	TPHs (%)
FLOTADO B	26.90*	1463	36.00
HUNDIDO	66.02	1340	64.00

* (+ % carbón)

En estos ensayos que tienen como objetivo principal el de pretratamiento a los ensayos de biorremediación, aunque se ha obtenido un ligero incremento de TPHs en el producto flotado, no existe una separación óptima debido a la naturaleza de la matriz arcillosa, igualmente se ha observado en relación a una posible distribución de los hidrocarburos asociados a los silicatos. Además se ha comprobado que al trabajar a pH ácido se puede producir un oxidación de parte de los hidrocarburos, lo que explicaría el contenido menor de hidrocarburos en el todo-uno reconstituido (Todo-uno (r)). La utilización de carbón como Carrier Flotation no ha proporcionado un aumento de la flotabilidad de los hidrocarburos presentes en la muestra con las condiciones operativas estudiadas.



3.2.2. Oxidación química

Los resultados obtenidos en el estudio de los parámetros operativos en la oxidación química son los siguientes:

Densidad de pulpa

- Para las condiciones de laboratorio en las que se realizaron los ensayos se consideró adecuada una concentración de pulpa del 15% (m/v).

pH

- En relación al pH, la pérdida de peso sufrida por la muestra y la variación del contenido de TPHs en función del pH se reflejan a continuación.

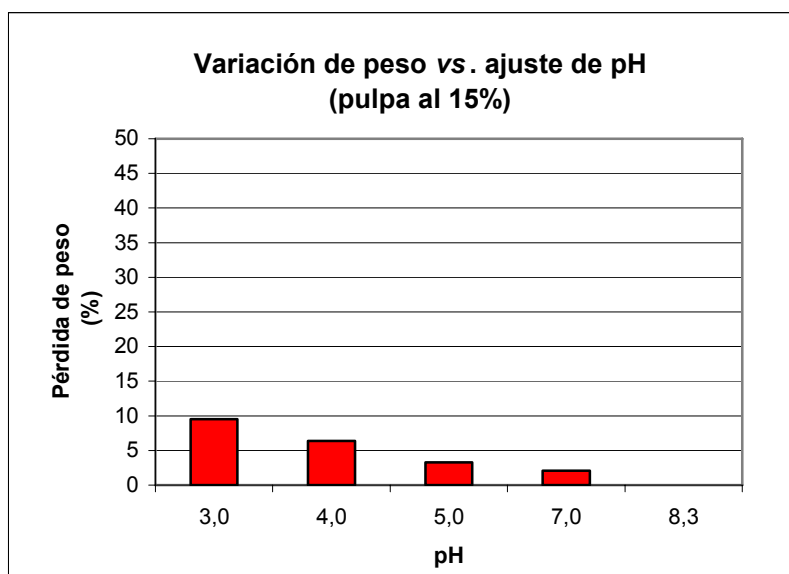


Fig. 18. Variación de peso versus ajuste de pH (pulpa al 15%)

A pH 3 la muestra sufre una pérdida de peso del 9.5% asignable, en principio, a la pérdida de carbonatos.

El contenido en carbonatos se muestra en la Tabla 17.



Tabla 17. Análisis de carbonatos (UNE 103-200-93)

Muestra	Carbonatos (%)
Sin tratar	12.2
Tratamiento con ácido sulfúrico (pH 4)	2.41
Tratamiento con ácido sulfúrico + agua oxigenada (pH 4)	2.63

Se confirma que la pérdida de peso que se observó en ensayos anteriores, es debida a la eliminación de los carbonatos en forma de dióxido de carbono por la acción del ácido sulfúrico.

De igual forma, el contenido de TPHs sufre una variación significativa con la adición de ácido sulfúrico.

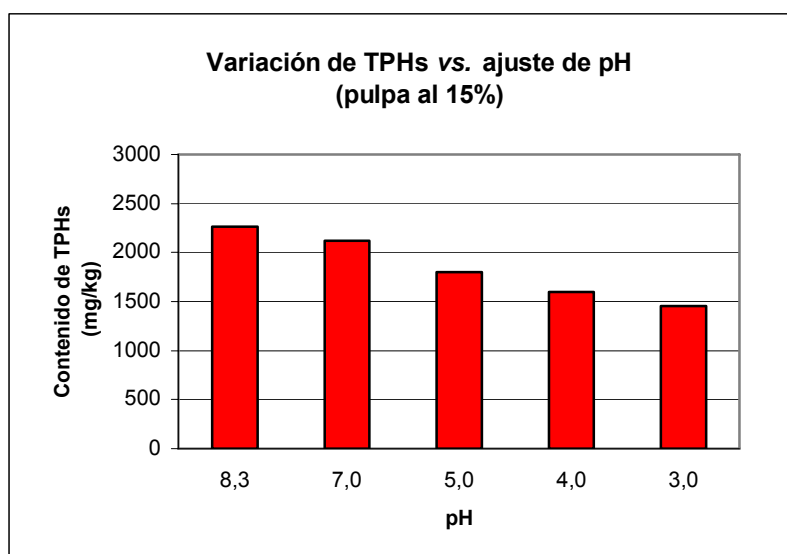


Fig. 19. Variación de TPHs versus ajuste de pH

El consumo de ácido sulfúrico concentrado para disminuir el pH hasta 4, es aproximadamente de 75 mL/kg de muestra.

Relación H_2O_2 / TPHs / Fe^{2+}

Los valores de reducción de TPHs en relación a diferentes cantidades de reactivo Fenton se reflejan en la Fig. 20.

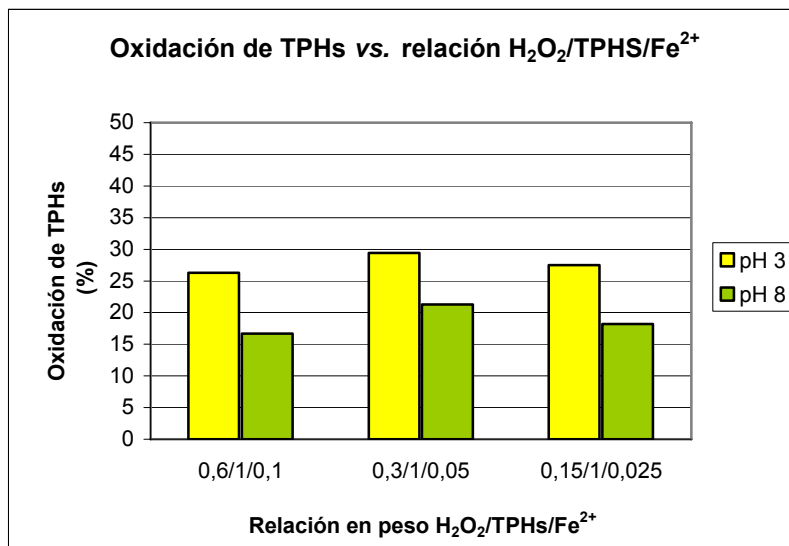


Fig. 20. Oxidación de TPHs versus ajuste de pH

Para confirmar que no es necesaria la adición de ión ferroso externo, se han ensayado las mismas relaciones añadiendo como reactivo Fenton únicamente agua oxigenada, sin catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 21.

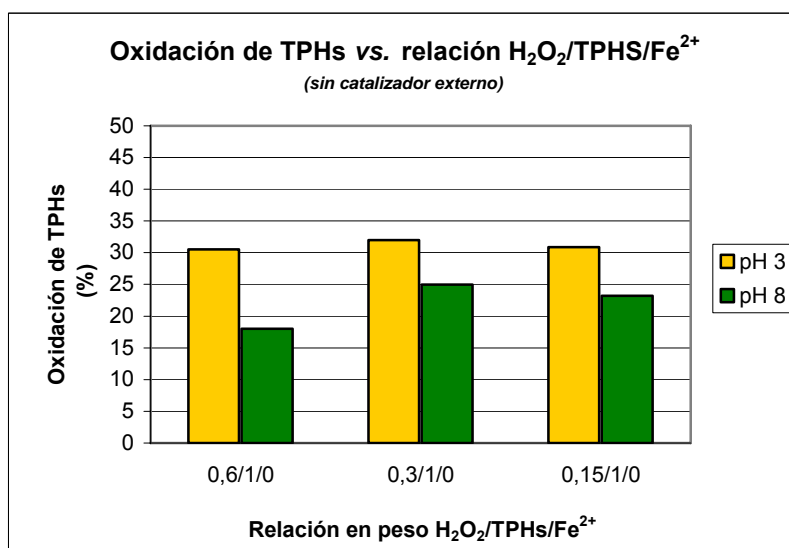


Fig. 21. Oxidación de TPHs versus relación $H_2O_2/TPHS/Fe^{2+}$ (sin catalizador)

Se confirma que para llevar a cabo el proceso Fenton, esta muestra no requiere la adición de ión ferroso externo, ya que es suficiente con el que se pone en solución al adicionar ácido sulfúrico. Valorando los rendimientos obtenidos en función de las



diferentes relaciones $H_2O_2/TPHs/Fe^{2+}$ se seleccionó (0.3/1/0) como la mejor relación de trabajo.

Estos resultados implican que para el tratamiento mediante Fenton de la muestra, se requiere únicamente una dosificación de agua oxigenada de 30 volúmenes de 2.3L/T de residuo tratado.

Una vez seleccionada la dosificación de reactivo Fenton, se ha estudiado el comportamiento en función del pH. Los rendimientos de oxidación de TPHs se reflejan en la Fig. 22.

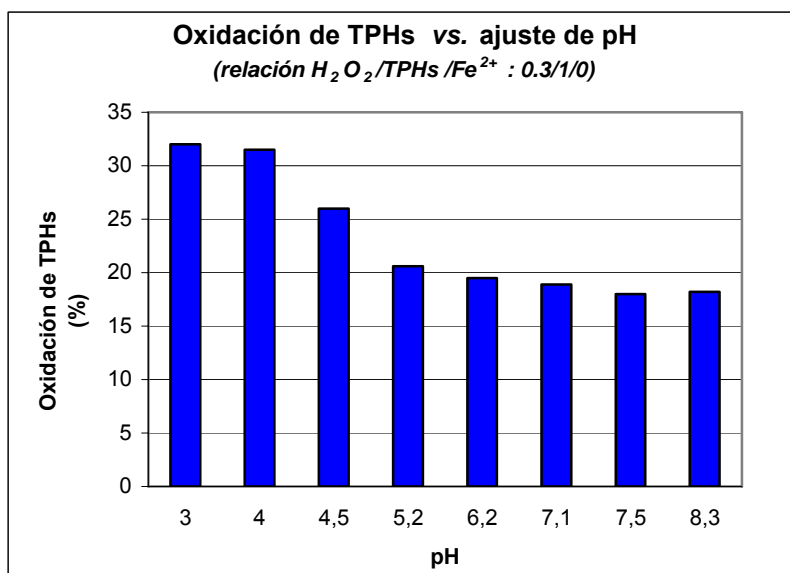


Fig. 22. Oxidación de TPHs versus ajuste de pH (relación $H_2O_2/TPHs/Fe^{2+}$: 0.3/1/0)

Los rendimientos de oxidación de TPHs aumentan significativamente por debajo de pH 5 pero de igual forma, aumenta el consumo de ácido sulfúrico cuanto menor es el pH.

Se ha analizado el contenido de hierro después de la adición de ácido sulfúrico. Los valores medidos en la solución se muestran en la Tabla 18.



Tabla 18. Contenido de Fe²⁺ en solución

Elemento	Contenido (mg/L)	
	pH natural	pH 4
Fe ²⁺	0	1.6
Fe ³⁺	0	13.3
Fe total	0	14.9

No es necesaria la adición catalizador externo, ya que la relación H₂O₂/TPHs/Fe²⁺ que se consigue a pH 4: 0.3/1/0.025, es adecuada para desarrollar el proceso.

Adición de surfactante

Los resultados obtenidos se reflejan en la Fig. 23.

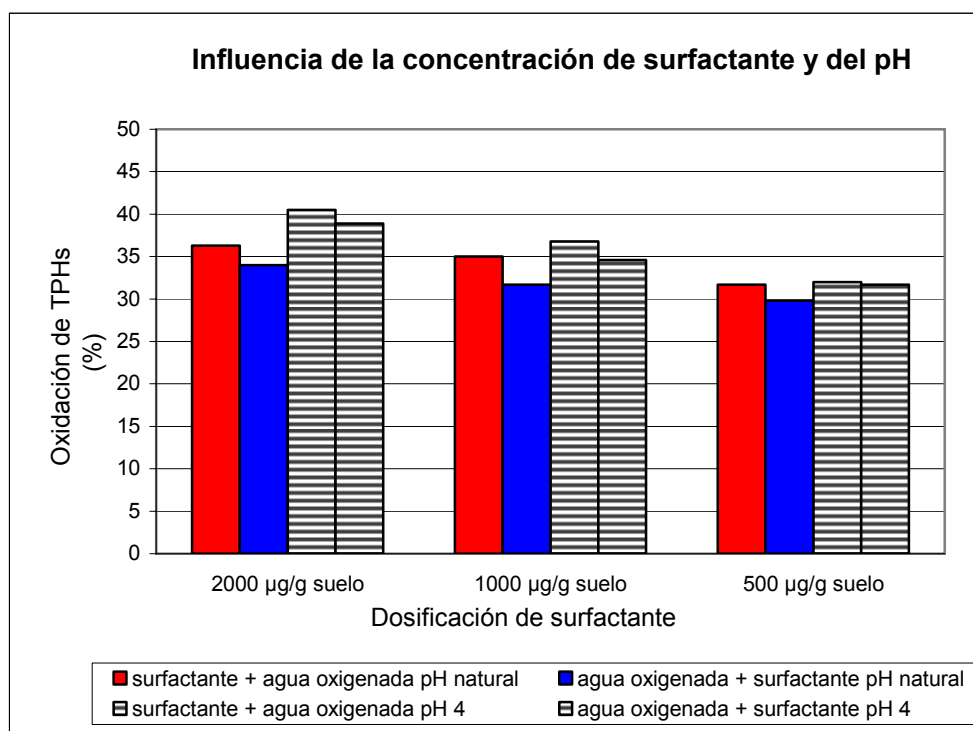


Fig. 23. Oxidación Fenton con adición de surfactante

Se comprueba que la presencia de surfactante favorece el proceso de oxidación Fenton. Los mejores resultados se consiguen con una dosificación de 2000 µg/g de suelo. Si esta adición se produce antes de añadir el agente oxidante, el rendimiento de oxidación de TPHs aumenta ligeramente (2%).



La disminución del pH también favorece la reacción de oxidación aumentando el rendimiento en un 4%.

La influencia de la adición de 2000 µg/g surfactante en función del pH se muestra en la Fig. 24.

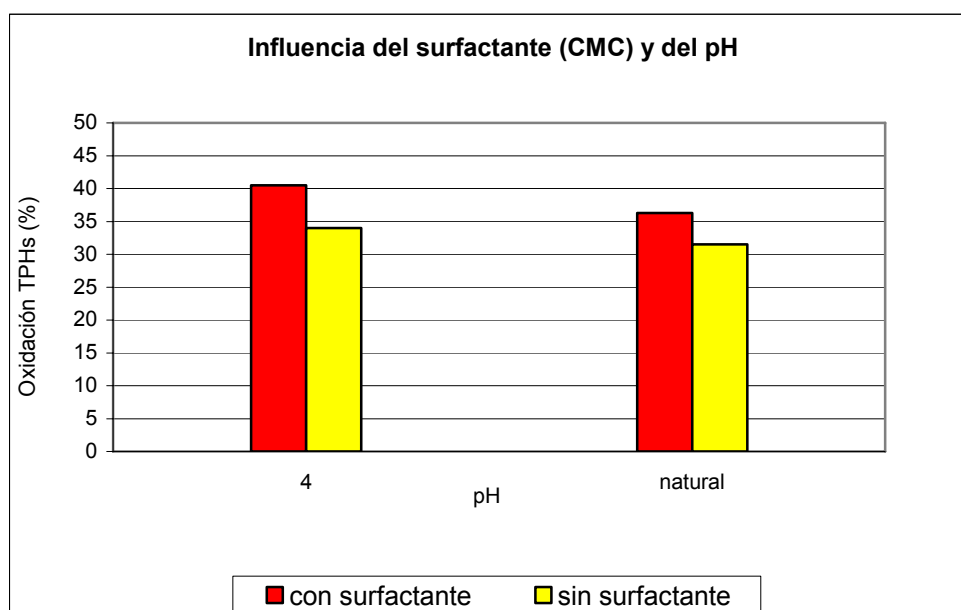


Fig. 24. Influencia de la dosificación de 2000 µg/g de surfactante y del pH

Como se puede ver, tanto la disminución de pH como la presencia de surfactante favorecen la oxidación, aumentando el rendimiento en un 4% y un 7% respectivamente.

Tiempo de reacción

Valorando los resultados anteriores se han seleccionado como condiciones óptimas: pH 4, adición de catalizador y 2000 µg/g de surfactante añadidos antes del agua oxigenada.

Se ha realizado el ensayo a diferentes tiempos de reacción para disminuir en lo posible este parámetro. Los resultados se encuentran representados en la Fig. 25.

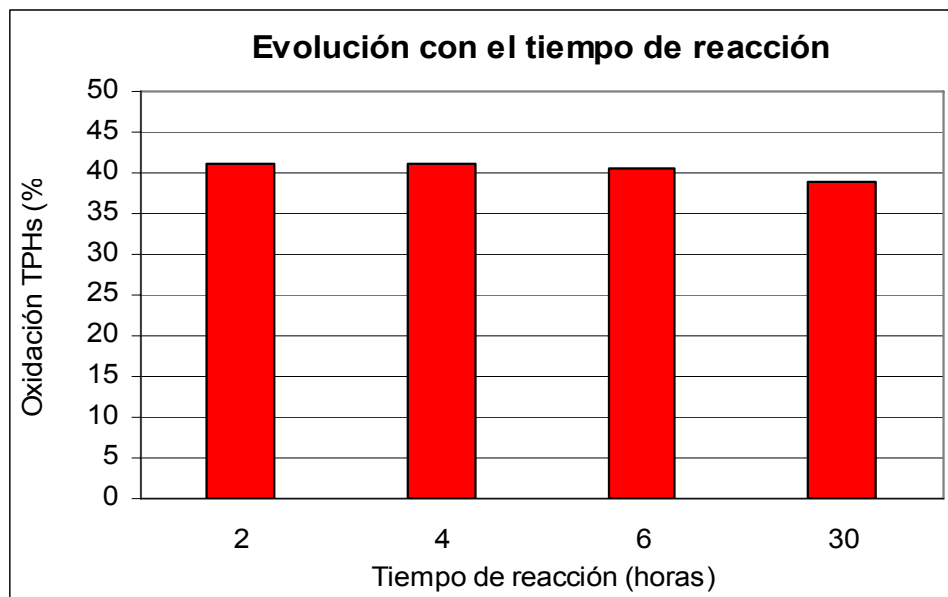


Fig. 25. Influencia del tiempo de reacción

Como se puede observar, la reacción se ha completado en las primeras horas.

Concentración de pulpa

Se ha estudiado la realización de los ensayos, en las condiciones seleccionadas, con concentraciones mayores de pulpa.

Para ello se han empleado vasos de precipitados con agitación mecánica mediante palas.

Para relaciones sólido-líquido mayores del 15%, la agitación que se consigue no es buena, produciéndose zonas de sedimentación apreciables a simple vista, y disminuyendo en consecuencia, el rendimiento del proceso en estas nuevas condiciones.

Se estima que los ensayos a escala de laboratorio con los medios utilizados, no reproducen con suficiente fiabilidad el comportamiento de un reactor a escala industrial. En consecuencia, la optimización de este parámetro habría que llevarla a cabo dentro diseño de una futura instalación a mayor escala, ya que las conclusiones obtenidas a escala laboratorio no son extrapolables.



Análisis de muestra tratada

El resultado del análisis se muestra en la Tabla 19.

Tabla 19. Caracterización de la muestra inicial y tratada mediante oxidación Fenton

Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Muestra Inicial	Muestra Tratada	Oxidación (%)
Aceite mineral C0-C40	2243	1399	38
Alifáticos			
C10-C12	5	<10	-
C12-C16	396	86	78
C16-C21	838	567	32
C21-C35	446	331	26
C35-C40	18	-	
Total alifáticos	1704	994	42
Aromáticos			
C10-C12	< 3	<10	-
C12-C16	90	25	72
C16-C21	275	215	22
C21-C35	164	138	16
C35-C40	11	-	-
Total aromáticos	540	388	28

Como era esperable, la oxidación es mayor en los hidrocarburos alifáticos que en los aromáticos, y en los de cadena más corta que en los de cadena más larga.

Podemos concluir que el proceso de oxidación Fenton es viable para tratar la muestra estudiada, consiguiendo una reducción del 41% de los hidrocarburos totales del petróleo que contiene la muestra.

Las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso son las siguientes:

- Adición de ácido sulfúrico hasta pH 4.
- Adición de surfactante Ivey-sol[®] en concentración 2000 µg/g de suelo.



- Adición de agua oxigenada hasta relación en peso (H_2O_2 /TPHs) de (0.3/1).
- Tiempo de reacción 2 horas.
- Concentración de pulpa 15%.

Para el futuro diseño de una instalación a escala industrial habría que valorar si algunos de estos parámetros deberían ser modificados por razones técnicas y/o económicas.

Habría que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- La adición de ácido sulfúrico concentrado (75 mL/kg) modifica la naturaleza de la muestra tratada de forma importante, ya que el 10% de los carbonatos son eliminados. Por otro lado, su utilización aumenta el rendimiento de oxidación en un 4%, pero complica el tratamiento posterior del sobrenadante.
- El empleo de surfactante (2 g/kg) aumenta un 7% el rendimiento de oxidación pero puede implicar el consiguiente gasto en reactivo.
- Con un adecuado diseño de los reactores a escala industrial, el tiempo de reacción optimizado a escala de laboratorio quizás podría disminuir, y la concentración de pulpa aumentar.

3.3. Biotratamientos

3.3.1. Landfarming escala laboratorio

Primera serie de ensayos (Ensayos al 70% de WHC)

En las Fig. 26, 27 y 28 aparecen, respectivamente, la evolución de las velocidades de consumo y consumo acumulado de oxígeno así como la de producción acumulada de dióxido de carbono, comparativamente para los diferentes ensayos: control, con nutrientes 100/10/1 y 100/10/0.5 y paja.

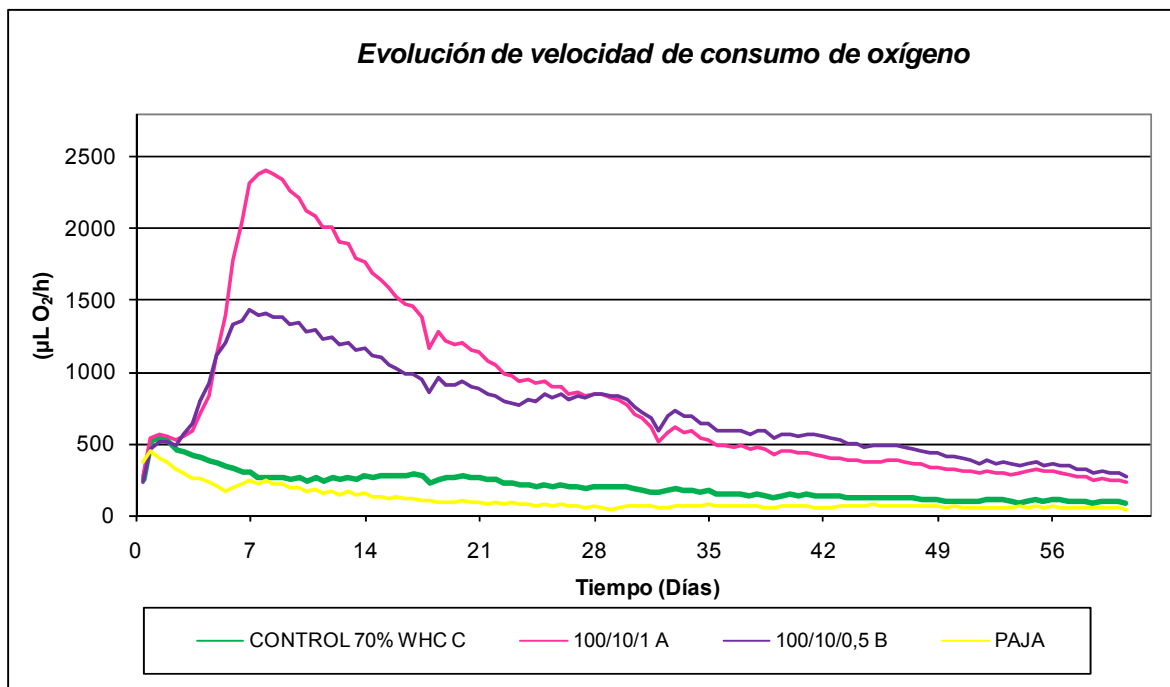


Fig. 26. Velocidad de consumo de oxígeno en los ensayos control y con adición de nutrientes

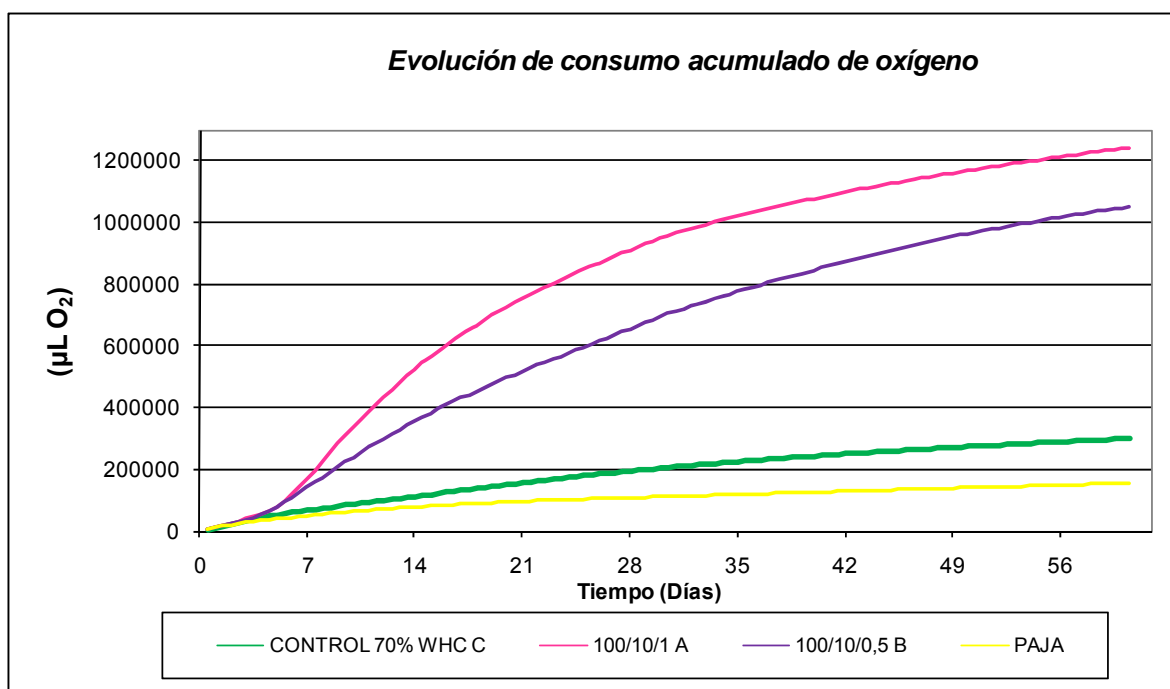


Fig. 27. Consumo acumulado de oxígeno en los ensayos control y con adición de nutrientes

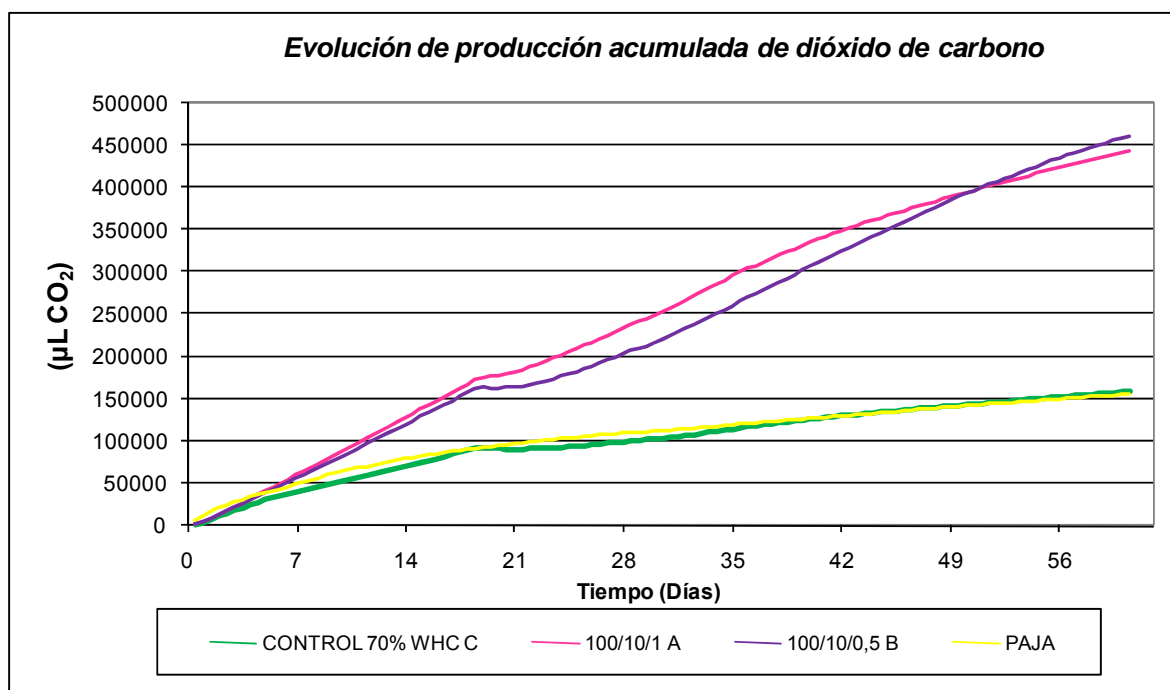


Fig. 28. Producción acumulada de CO₂ en los ensayos control y con adición de nutrientes

En la Fig. 29 se muestra el cromatograma comparativo de la muestra inicial y la muestra con nutrientes al cabo de 52 días. Se observa la degradación sufrida al cabo del tiempo.

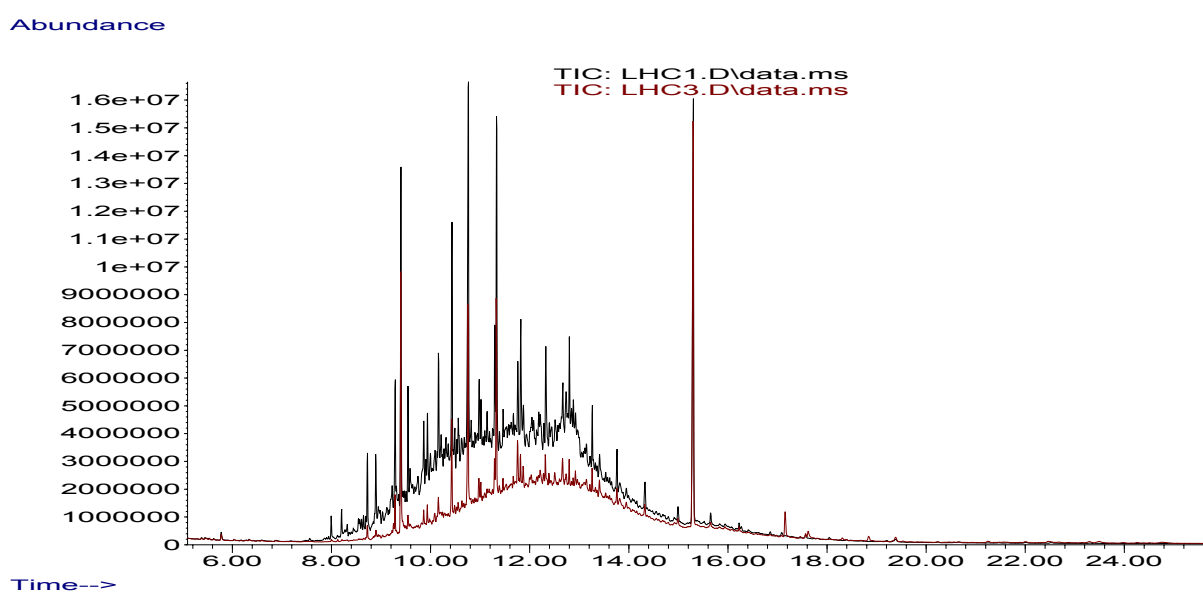


Fig. 29. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial (negro) y de la muestra con nutrientes al cabo de 52 días de tratamiento (rojo), obtenido mediante GC/MS



Los resultados obtenidos, de forma comparativa, de reducción de TPHs en las muestras que se han ido sacrificando a los diferentes periodos (45 y 52 días) y las finales (61 días) aparecen en la Fig. 30.

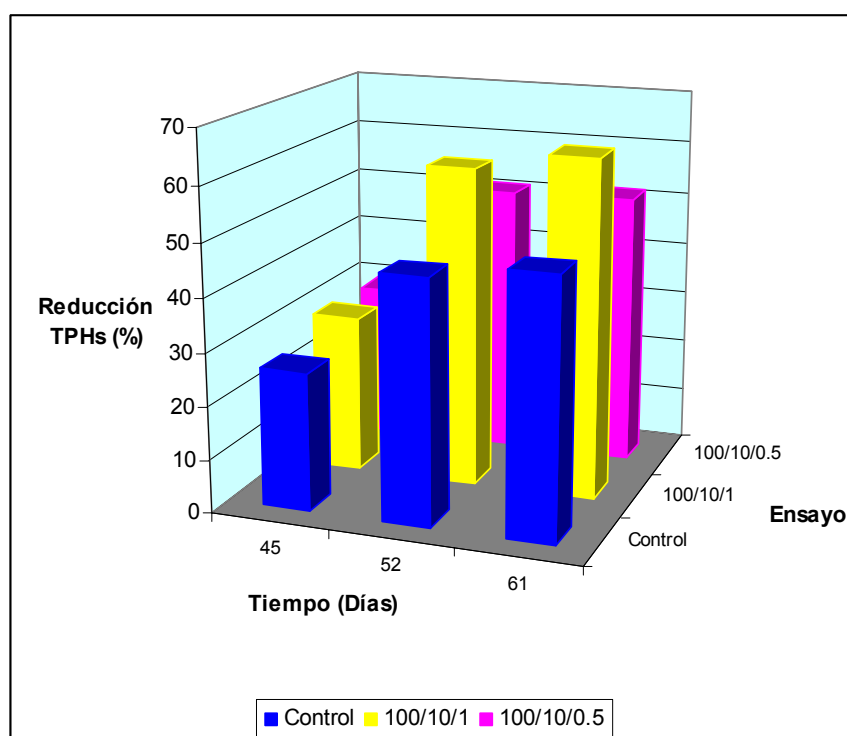


Fig. 30. Reducción de TPHs con el tiempo en los primeros ensayos en fase húmeda

En la Tabla 20 se encuentran los resultados de contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de la muestra final que ha obtenido mejores resultados (100/10/1) comparativamente con la muestra inicial, así como la reducción de hidrocarburos.



Tabla 20. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras inicial y final con relación de nutrientes 100/10/1

Contenido de hidrocarburos (mg/kg)	Muestra inicial	Muestra final	Reducción de hidrocarburos (%)
Alifáticos			
C10-C12	5.4	4.1	24
C12-C16	396.2	89.1	77
C16-C21	837.7	476.2	43
C21-C35	446.0	395.2	11
C35-C40	18.3	12.8	30
Total alifáticos	1703.6	977.4	43
Aromáticos			
C10-C12	< 3.0	< 3.0	
C12-C16	90.3	3.4	96
C16-C21	274.6	34.4	87
C21-C35	163.6	72.4	56
C35-C40	11.3	6.2	45
Total aromáticos	539.8	116.4	78
Total C10-C40	2243.4	1094	51.2

Segunda serie de ensayos (Ensayos al 80% de WHC)

En la Fig. 31 aparece la evolución de las velocidades de consumo y consumo acumulado de oxígeno en esta segunda serie de ensayos.

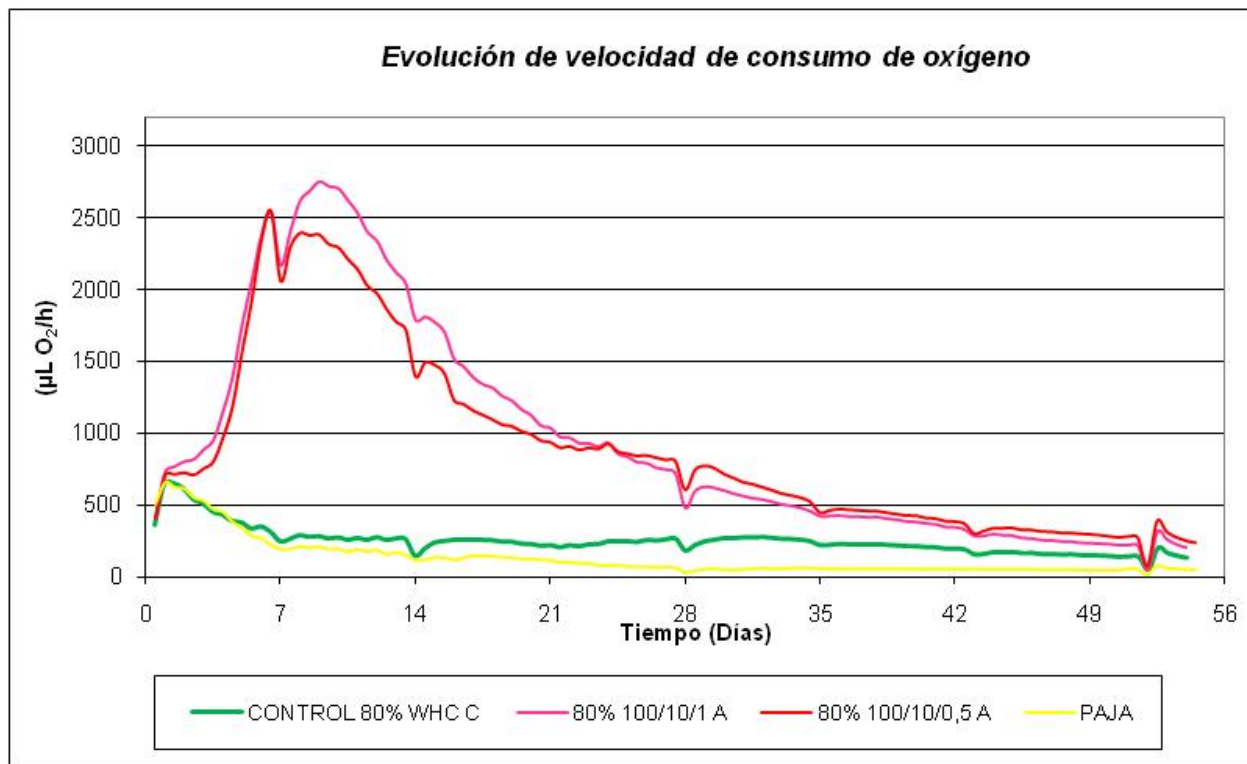


Fig. 31. Evolución de velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes (80% WHC)

En la Tabla 21 se encuentran los resultados de contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de este ensayo.

Tabla 21. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 80% WHC

Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Control	100/10/1	100/10/0.5
Alifáticos				
C10-C12	5.4	< 3	< 3	< 3
C12-C16	396.2	157.6	147.2	151.8
C16-C21	837.7	643	607.5	624.9
C21-C35	446	314.6	322.3	344.1
C35-C40	18.3	3.6	4.4	3.2
Total alifáticos	1703.6	1118.8	1081.4	1124



Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Control	100/10/1	100/10/0.5
Aromáticos				
C10-C12	< 3	< 3	< 3	< 3
C12-C16	90.3	12.2	4.3	3.9
C16-C21	274.6	107.1	54.5	50.3
C21-C35	163.6	80.1	55	48.7
C35-C40	11.3	< 3	< 3	< 3
Total aromáticos	539.8	199.4	113.8	102.9
TOTAL C10-C40	2243.4	1318.2	1195.2	1226.9

Los mejores resultados en este caso se han obtenido con una relación C/N/P de 100/10/1 aunque prácticamente son muy similares a los obtenidos con una relación 100/10/0.5.

Tercera serie de ensayos (Ensayos al 60% de WHC)

En la Fig. 32 se representa la evolución de la velocidad de consumo de oxígeno para las cámaras finales de este ensayo.

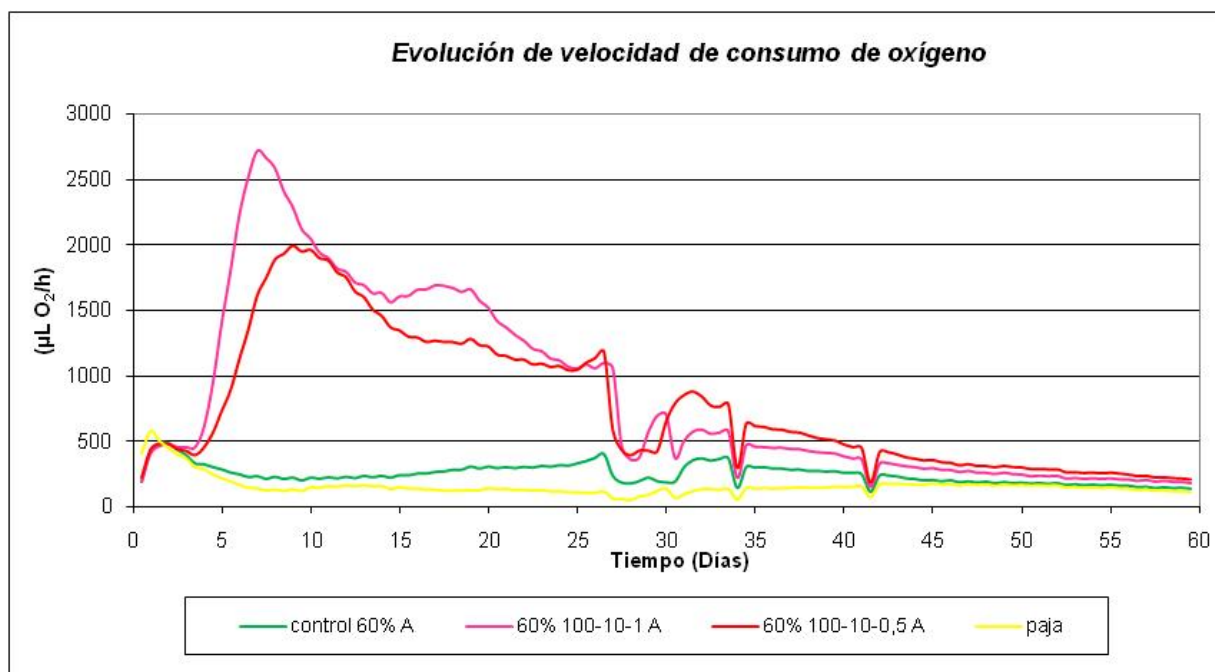


Fig. 32. Evolución de velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes (60% WHC)

En la Tabla 22 se encuentran los resultados de contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de este ensayo.

Tabla 22. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 60% WHC

Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Control	100/10/1	100/10/0.5
Alifáticos				
C10-C12	5.4	< 3	< 3	< 3
C12-C16	396.2	155.7	131.2	120.1
C16-C21	837.7	783.1	662	637.2
C21-C35	446	479.4	423.2	398.7
C35-C40	18,3	5.4	5.2	3.1
Total alifáticos	1703.6	1423.6	1221.6	1159.1



Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Control	100/10/1	100/10/0.5
Aromáticos				
C10-C12	< 3	< 3	< 3	< 3
C12-C16	90.3	3.1	< 3	4.4
C16-C21	274.6	64.3	49.7	72.5
C21-C35	163.6	60.6	61.3	75.5
C35-C40	11.3	< 3	< 3	< 3
Total aromáticos	539.8	128	111	152.4
TOTAL C10-C40	2243.4	1551.6	1332.6	1311.5

Los mejores resultados en este caso se han obtenido con una relación C/N/P de 100/10/0.5 aunque prácticamente son muy similares a los obtenidos con una relación 100/10/1. Los resultados no han sido iguales a los obtenidos al 80% de WHC.

Finalmente y como resumen de las tres series de ensayos llevados a cabo, en la Tabla 23 se encuentran comparativamente los contenidos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de la muestras que ha obtenido mejores resultados en cada una de las series comparativamente con la muestra inicial, así como la reducción de hidrocarburos.

Tabla 23. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras óptimas finales de los ensayos al 60% WHC, 70% WHC y 80% WHC

Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Humedad respecto WHC					
		70% WHC		80% WHC		60% WHC	
		100/10/0.5	Reducción TPHs (%)	100/10/1	Reducción TPHs (%)	100/10/0.5	Reducción TPHs (%)
Alifáticos							
C10-C12	5.4	< 3		< 3		< 3	
C12-C16	396.2	70.1	82	147.2	63	120.1	70
C16-C21	837.7	461.7	45	607.5	27	637.2	24
C21-C35	446	348.2	22	322.3	28	398.7	11
C35-C40	18.3	4.9	73	4.4	76	3.1	83
Total alifáticos	1703.6	884.9	48	1081.4	37	1159.1	32



Contenido de hidrocarburos (mg/Kg)	Inicial	Humedad respecto WHC					
		70% WHC		80% WHC		60% WHC	
		100/10/0.5	Reducción TPHs (%)	100/10/1	Reducción TPHs (%)	100/10/0.5	Reducción TPHs (%)
Aromáticos							
C10-C12	< 3	< 3		< 3		< 3	
C12-C16	90.3	< 3		4.3	95	4.4	95
C16-C21	274.6	32.9	88	54.5	80	72.5	74
C21-C35	163.6	50.6	69	55	66	75.5	54
C35-C40	11.3	< 3		< 3		< 3	
Total aromáticos	539.8	83.5	85	113.8	79	152.4	72
TOTAL C10-C40	2243.4	968.4	57	1195.2	47	1311.5	42

En la Fig. 33 se encuentran representados los rendimientos de reducción de hidrocarburos comparativamente para estos ensayos.

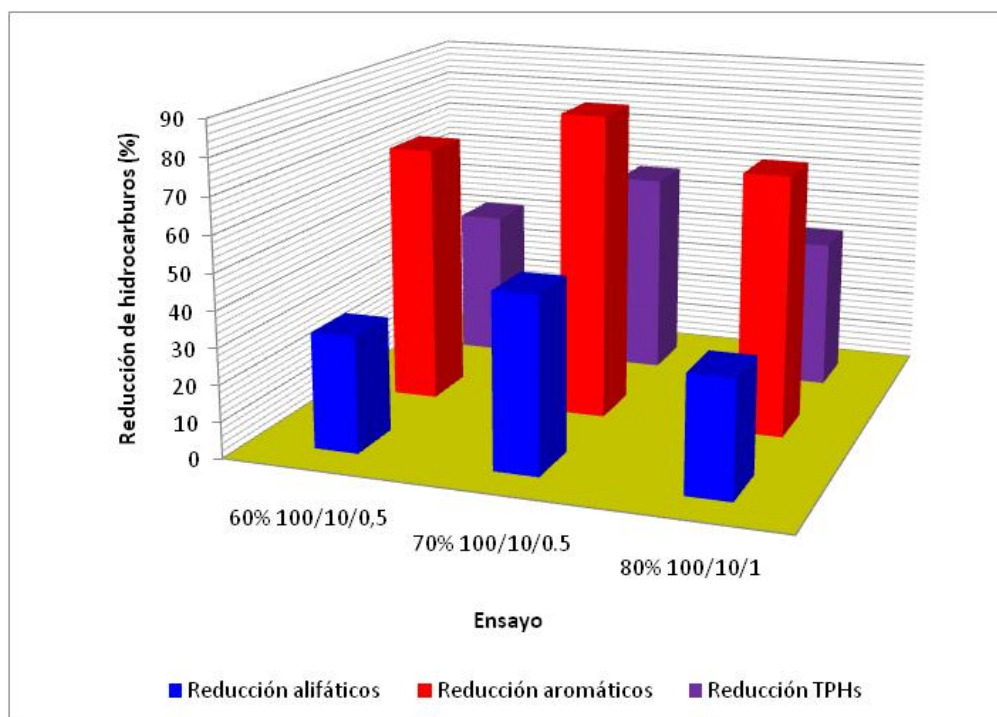


Fig. 33. Reducción de hidrocarburos comparativa para los ensayos óptimos en fase sólida



Según se observa los mejores resultados se obtuvieron al 70% WHC y con una relación C/N/P de 100/10/0.5, consecuentemente, éstas serán las condiciones en las que se llevaran a cabo los ensayos de *landfarming* tanto a escala mesocosmos como a escala real.

En la Tabla 24 se resumen las condiciones en las que se obtuvieron los mejores resultados (expresadas por kg de lodo residual en base seca), comparativamente con las condiciones control, las cuales se ensayaron a mayor escala.

Tabla 24. Condiciones experimentales obtenidas para el lodo residual investigado

Condiciones	Residuo seco (g)	Agua (mL)	Nutrientes		Paja (g)
			Nitrato (mg)	Fosfato (mg)	
Control 70% WHC	1000	419	0	0	60
70% WHC C/N/P 100/10/0.5	1000	419	2266	291.5	60

3.3.2. Landfarming escala laboratorio en columnas

La evolución comparativa de las concentraciones de oxígeno y CO₂ en las columnas con nutrientes respecto de las columnas control del ensayo de *landfarming* a escala laboratorio se muestran en las Fig. 34 y 35 respectivamente:

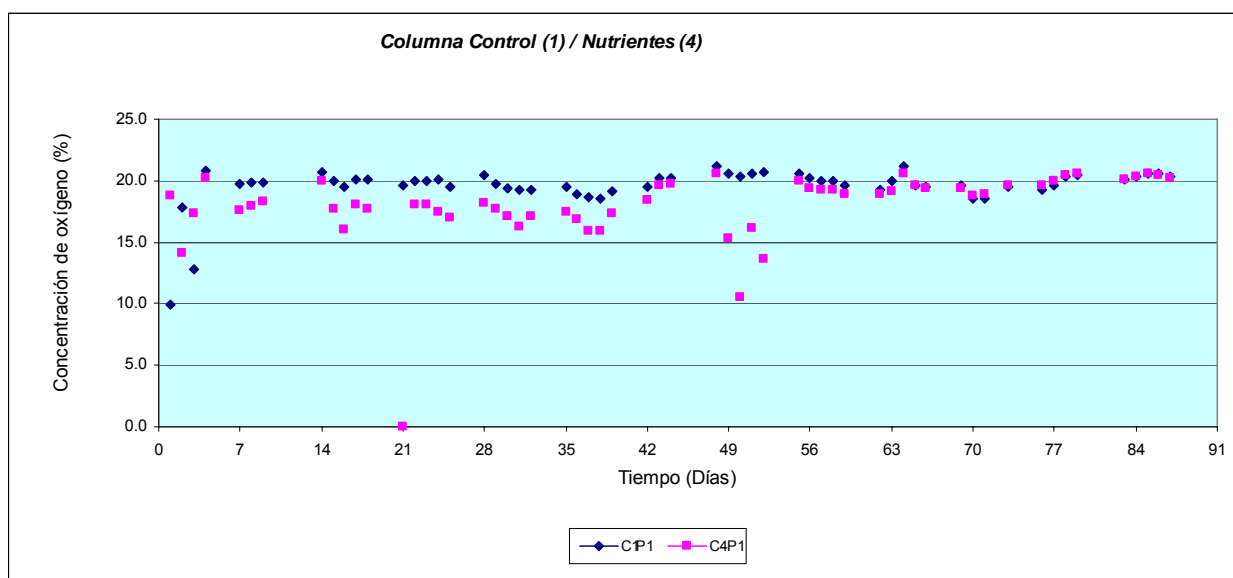


Fig. 34. Evolución de las concentraciones de oxígeno en las columnas control (azul) y con nutrientes (violeta)

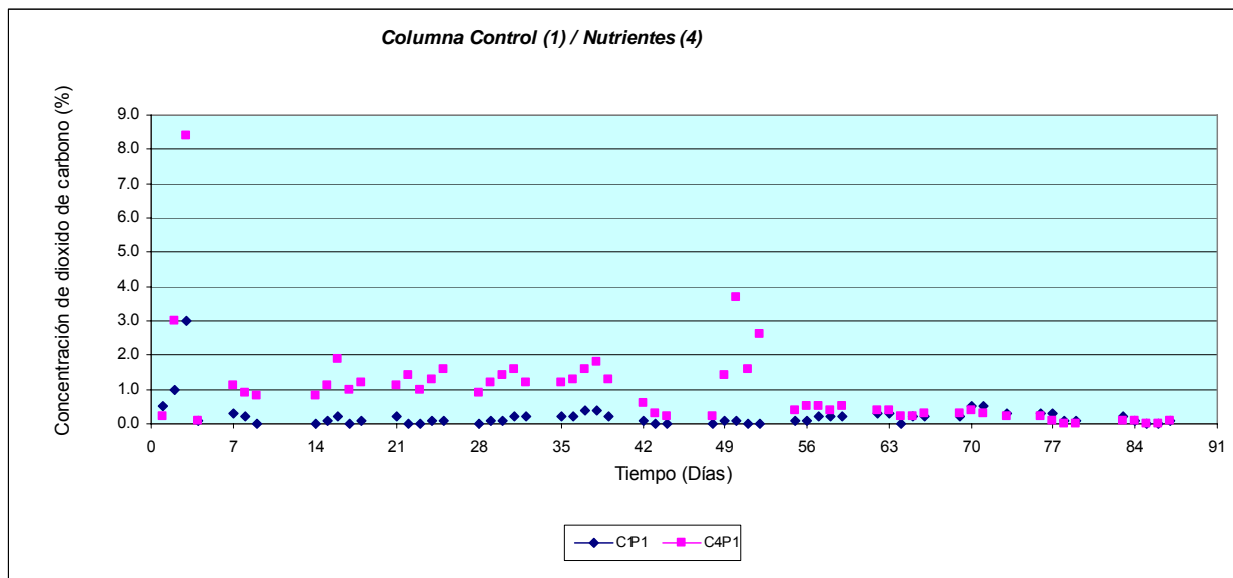


Fig. 35. Evolución de las concentraciones de CO₂ en las columnas control (azul) y con nutrientes (violeta)

En la Fig. 36 podemos ver la evolución de la humedad y la temperatura a lo largo del ensayo.

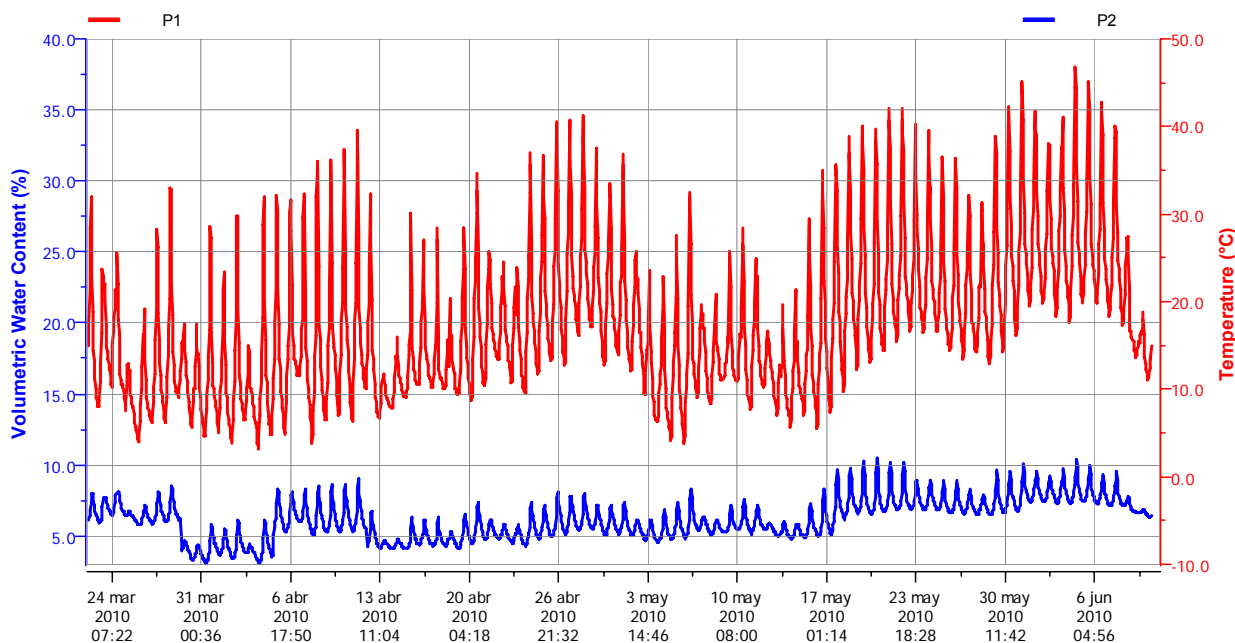


Fig. 36. Registro de humedad y temperatura mediante sondas instaladas en la Columna 3



Durante el ensayo, la media de temperaturas ha sido de 17.4 °C (con mínima de 3.1 °C y máxima de 46.8 °C, oscilaciones de la mañana a la noche) y el contenido volumétrico de agua se ha mantenido bastante constante con una media de 6.2%.

En la Fig. 37 se muestra la evolución del contenido de TPHs en las columnas control y con nutrientes.

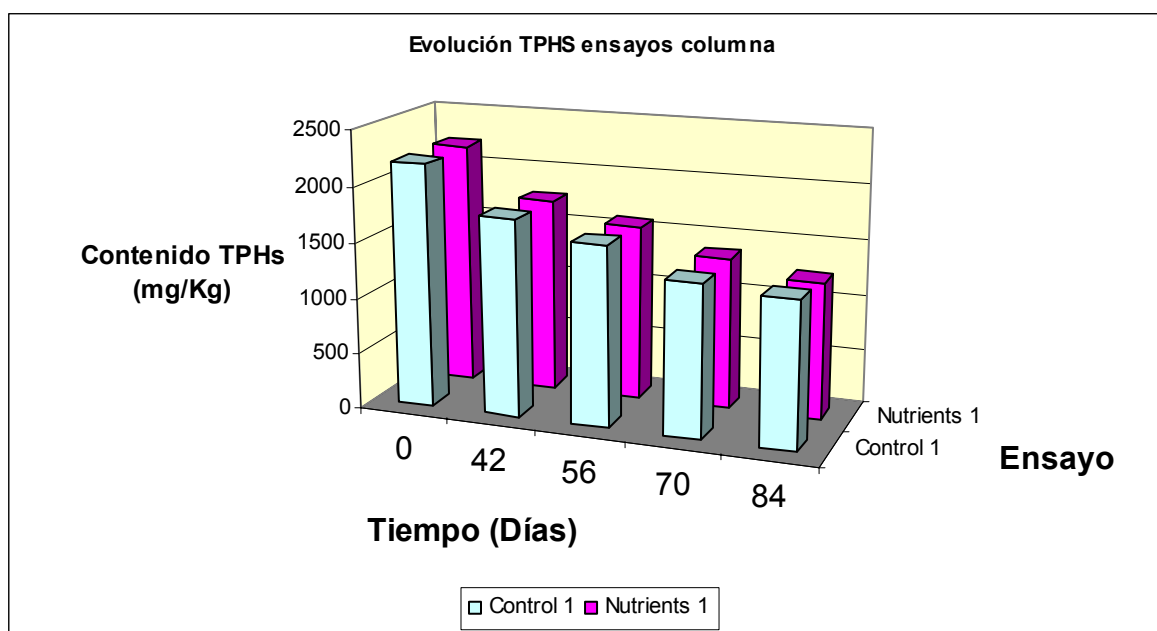


Fig. 37. Evolución de TPHs comparativamente en los ensayos en columna, control y con nutrientes

De los resultados obtenidos, aunque si se observa una mayor consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono en los ensayos con nutrientes respecto a los ensayos control, en estos tres meses de ensayos no parecen existir diferencias importantes en cuanto a reducción de TPHs entre ellos, aunque se ha reducido hasta un nivel de unos 1300 mg/kg, lo que supondría una eliminación del orden del 40% de hidrocarburos.

Este ensayo se prolongará un mes más para observar si hay una mayor reducción de TPHs con el paso del tiempo. Hay que tener en cuenta que aunque la aireación es buena, no se pudo llevar a cabo una adecuada volteo de la muestra dentro de la columna, lo que puede influir en un mayor retraso para obtener mejores rendimientos.



3.3.3. Landfarming escala explotación

Para este ensayo se montaron 2 celdas de 5x21 m cada una en el espacio disponible en el emplazamiento, con un espesor de material a tratar de 50 cm.

El material a emplear en las celdas se acopió previamente junto a las mismas intentando homogeneizar el mismo por medio de una retroescavadora. Este material se muestreó para obtener los datos necesarios para calcular el agregado de nutrientes. Junto a este acopio se realizó el de materia orgánica para su mezclado. Inicialmente se pretendía utilizar un 6% de materia orgánica pero durante el mezclado surgieron dificultades que lo imposibilitaron y solo se consiguió una mezcla con el 4% de materia orgánica complementaria.



Fig. 38. Material empleado en su acopio original, se observa su carácter plástico

El material tiene una granulometría muy fina y de carácter plástico que dificultaba su mezclado. Por ello, tras los ensayos previos fallidos realizados el año anterior con un rotobator de 3 m y tractor, se adquirió un cabezal para una Pala Mezcladora Allu que en otras ocasiones había resultado útil para mezclar materiales finos con materia orgánica diversa. La pala se atascaba continuamente, por lo que se decidió cambiar los dientes de mezcla por cuchillas de mayor longitud, incluso con este cambio la mezcla no resultó óptima. Para completar la mezcla se utilizó un rotobator de pequeño tamaño, dado que el tractor del de mayor tamaño se hundía en el material a tratar. Con esta combinación se logró mejorar el contenido de materia orgánica alcanzado en los ensayos previos que tan sólo fue del 1%.



Fig. 39. Pala Allu realizando la mezcla



Fig. 40. Pala con material atascado que era necesario reprocessar

Al material de acopio finalmente se le pudo agregar un 4 % de materia orgánica y se le agregó fertilizante hasta una relación C:N:P de 100:10:0.5. El fertilizante agregado fue una mezcla de dos productos comerciales para conseguir el balance requerido, la mezcla fue:

- 200 Kg de NH_4NO_3 con un contenido de 33.5% de N.
- 160 Kg de fertilizante NPK (15:15:15) con un contenido de, N amoniacal 8.5%, N nítrico 6.5%, P soluble como P_2O_5 15% y K como K_2O 15%.

Posteriormente se agregaron 100 Kg de KNO_3 al 99.3%, al observarse una importante disminución del nitrógeno nítrico que parece el empleado prioritariamente por la flora bacteriana en este caso.



Fig. 41. Material ya mezclado y dispuesto en la celda

En la Tabla 25 se adjuntan los resultados de laboratorio del material acopiado en las dos celdas y del material una vez mezclado con la materia orgánica y fertilizante.



Tabla 25. Resultados de laboratorio del material acopiado en las dos celdas y del material una vez mezclado con la materia orgánica y fertilizante

Parámetros	Unidad	LF-15-02-10-01	LF-15-02-10-02	LF0-15-02-10
GROs	mg/Kg	60	74	58
DROs	mg/Kg	2788	2142	1888
TPH (GROs + DROs)	mg/Kg	2848	2216	1946
Carbono Orgánico Total (COT)	%	1.63	1.75	
Carbono Orgánico oxidable	%	0.65	0.70	
Humedad	%	33.1	37.5	26.7
pH	unid pH	8.39	8.42	8.02
Carbonatos	mg CaCO ₃ /Kg	28.7	19.9	
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /Kg	1202	1061	
Cloruros	mg Cl/Kg	101	150	
Hierro total	mg Fe/Kg	75602	70348	
Hierro asimilable	mg Fe/Kg	1283	1661	
Manganeso	mg Mn/Kg	1687	1640	
Nitratos	mg N/Kg	<5	<5	316
Nitritos	mg N/Kg	<0.5	<0.5	14
Nitrógeno Kjeldahl	mg N/Kg	372	374	390
Amonio	mg N/Kg	18	18	116
Fósforo total	mg P/Kg	711	751	
Fósforo asimilable	mg P/Kg	<200	<200	<200
Aerobias 22 °C	ufc/g	9.60E+05	1.50E+06	2.60E+07
Aerobias 37 °C	ufc/g	4.80E+05	2.70E+05	1.50E+06
Coniformes totales	ufc/g	4.30E+04	7.20E+04	1.10E+05
Coniformes fecales (E. coli)	ufc/g	0	0	2.90E+04
Estreptococos fecales	ufc/g	30	0	114
Clostridium perfringers	ufc/g	0	0	



Este muestreo se realizó según se terminó la mezcla de forma que no se pudiera producir degradación alguna facilitada por el agregado de nutrientes.

Como se puede observar el promedio de las muestras de las dos celdas es de 2532 mg/Kg de TPHs y por lo tanto la muestra de la mezcla debería estar en el orden de los 2400 mg/Kg (96%), la diferencia puede deberse a la difícil homogeneización y que por lo tanto aunque los muestreos se realizan en 4 puntos y se efectúa una mezcla en campo de las submuestras la heterogeneidad del material es alta.

El material se mantuvo húmedo mediante riego superficial, hasta lograr un contenido en humedad del orden del 70% de la capacidad de campo. Semanalmente se realizó un volteo y quincenalmente un mezclado más intenso, antes de los cuales, se llevaba a cabo un riego siempre que fuera necesario. Una de las celdas se regó con agua (LF2) y la otra con agua con peróxido de hidrógeno en una concentración de 85 mg/L de H_2O_2 (LF1), con esto se quería experimentar si el incremento de oxígeno disuelto en el agua producía resultados más rápidos.



Fig. 42. Mezclado con rotobator



Fig. 43. Volteado con arado de vertedera

Este ensayo se prolongó durante 90 días, muestreando a los siguientes tiempos: 0, 7, 14, 21, 30, 45, 60 y 90 días. En cada tiempo de muestreo se tomaron cuatro submuestras de la celda, que fueron mezcladas a partes iguales y homogeneizadas, para el análisis, entre otros parámetros, de TPHs mediante metodología ISO 16703, y la identificación semicuantitativa de los compuestos presentes mediante GC-MS.



Las muestras fueron analizadas por triplicado en el laboratorio y se reportó el resultado promedio de las mismas.

En la Tabla 26 se adjunta un resumen de los trabajos realizados en las 2 celdas:

Tabla 26. Resumen de los trabajos realizados en las 2 celdas

FECHA	REGADO	VOLTEO	LABOREO	MUESTREO
FEBRERO				
				10
23				17
26	X			
MARZO				
2		X		114
9	X		X	
10				t 21
16	X	X		
18	X			
23			X	
24				t 30
ABRIL				
7	X	X		t 45
9	X			
14	X		X	
20	X	X		
28	X		X	t 60
MAYO				
6		X		
11			X	
14	X			
20	X	X		
25	X		X	t 90

Los resultados de los análisis efectuados se muestran en la Tabla 27.



Tabla 27. Resultados de los análisis del muestreo en las 2 celdas (LF1 y LF2)

LF1 agua oxigenada	DIAS	0	7	14	21	30	45	60	90
Parámetros	Unidad	15/02/2010	23/02/2010	02/03/2010	10/03/2010	23/03/2010	07/04/2010	28/04/2010	25/05/2010
GROs	mg/Kg	58	34	42	<10	19	10	31	22
DROs	mg/Kg	1888	2253	1205	1602	1064	1246	1605	1945
TPH (GROs + DROs)	mg/Kg	1946	2287	1247	1602	1083	1256	1636	1967
ALIFÁTICOS	mg/Kg	1285	1627	816	1159	677	923	1233	1358
>C6-C8	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C8-C10	mg/Kg	28	34	16	16	12	<5	17	26
>C10-C12	mg/Kg	127	141	78	88	53	20	102	129
>C12-C16	mg/Kg	547	665	340	482	267	248	512	561
>C16-C21	mg/Kg	380	503	245	376	214	393	395	439
>C21-C35	mg/Kg	203	284	137	198	131	263	207	203
AROMÁTICOS	mg/Kg	440	657	190	369	304	352	417	546
C6-C7	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C7-C8	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C8-C10	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C10-C12	mg/Kg	20	28	9	12	8	<5	13	21
>C12-C16	mg/Kg	122	180	54	98	69	50	117	161
>C16-C21	mg/Kg	176	266	76	157	125	154	154	227
>C21-C35	mg/Kg	122	183	52	102	102	149	133	136
pH	unid pH	8,02	8,3	8,3	8,58	8,62	8,09	8,33	8,21
Humedad	%	26,7	31,5	28,7	26,7	26,7	26,2	24,6	23,9
Nitratos	mg N/Kg	316	200	30	<5	<5	<5	111	170
Nitritos	mg N/Kg	14	19	10	1,2	0,6	<0,5	2,4	4
Amonio	mg N/Kg	116	161	157	141	146	29,1	87,2	97
Nitrogeno Kjeldahl	mg N/Kg	390							
Fosforo asimilable	mg P/Kg	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Aerobias 22°C	ufc/g	2,60E+07	2,60E+06	1,80E+07	7,00E+06	2,20E+07	1,90E+08	6,50E+07	3,50E+08
Aerobias 37°C	ufc/g	1,50E+06	1,90E+07	1,00E+07	3,00E+06	1,60E+07	1,90E+08	5,40E+07	1,50E+08
Coliformes totales	ufc/g	1,10E+05	1,20E+05	2,20E+04	1,40E+04	5,80E+04	3,20E+04	7,30E+05	1,50E+07
Coliformes fecales (E. coli)	ufc/g	2,90E+04	0	149	796	0	0	3,30E+04	1,10E+05
Estreptococos fecales	ufc/g	114	0	0	106	0	0	0	0

LF2 agua	DIAS	0	7	14	21	30	45	60	90
Parámetros	Unidad	15/02/2010	23/02/2010	02/03/2010	10/03/2010	23/03/2010	07/04/2010	28/04/2010	25/05/2010
GROs	mg/Kg	58	45	41	65	23	14	23	24
DROs	mg/Kg	1888	2473	1937	2566	1217	1491	1236	1615
TPH (GROs + DROs)	mg/Kg	1946	2518	1978	2631	1240	1505	1259	1639
ALIFÁTICOS	mg/Kg	1285	1854	1502	1658	894	1314	912	1110
>C6-C8	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C8-C10	mg/Kg	28	31	28	24	20	5	11	25
>C10-C12	mg/Kg	127	155	134	111	79	49	69	117
>C12-C16	mg/Kg	547	762	612	664	356	463	372	473
>C16-C21	mg/Kg	380	575	465	566	271	485	294	345
>C21-C35	mg/Kg	203	331	264	292	168	312	166	150
AROMÁTICOS	mg/Kg	440	630	292	411	380	284	328	440
C6-C7	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C7-C8	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C8-C10	mg/Kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
>C10-C12	mg/Kg	20	24	11	13	15	<5	11	17
>C12-C16	mg/Kg	122	169	76	102	97	42	89	130
>C16-C21	mg/Kg	176	254	118	176	148	113	118	181
>C21-C35	mg/Kg	122	183	87	121	120	129	110	113
pH	unid pH	8,02	8,43	8,36	8,6	8,73	8,13	8,24	8,41
Humedad	%	26,7	31,3	31,7	31,2	16,7	24,8	24,5	25,3
Nitratos	mg N/Kg	316	103	<5	<5	<5	<5	137	36
Nitritos	mg N/Kg	14	4	0,7	1	0,9	<0,5	3,6	5
Amonio	mg N/Kg	116	92	170	83	89	19,2	39	17
Nitrogeno Kjeldahl	mg N/Kg	390							
Fosforo asimilable	mg P/Kg	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Aerobias 22°C	ufc/g	2,60E+07	1,60E+07	1,40E+07	6,00E+04	1,30E+07	2,10E+08	7,00E+07	3,10E+08
Aerobias 37°C	ufc/g	1,50E+06	8,00E+06	1,80E+07	4,50E+05	9,00E+06	1,90E+08	4,60E+07	1,70E+08
Coliformes totales	ufc/g	1,10E+05	1,50E+05	2,40E+04	1,20E+04	1,03E+05	1,30E+05	6,20E+05	3,10E+07
Coliformes fecales (E. coli)	ufc/g	2,90E+04	685	119	449	0	0	2,00E+03	0
Estreptococos fecales	ufc/g	114	0	0	0	0	0	0	0



Los resultados obtenidos se resumen en la Fig. 44.

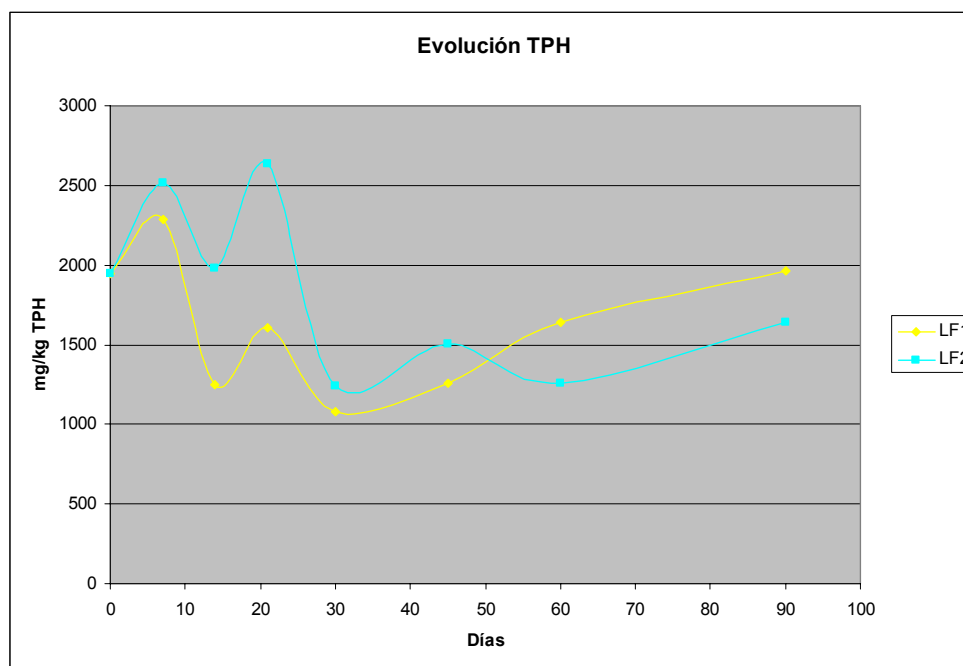


Fig. 44. Degradación de TPHs en las celdas (LF1 y LF2)

Los resultados obtenidos para la degradación de TPHs son de difícil interpretación dada la heterogeneidad de los resultados que no muestran un patrón de comportamiento claro. Esto es atribuible a la dificultad en campo de conseguir una buena homogeneización del material original y a la dificultad de obtener muestras claramente representativas de la totalidad. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el material acopiado y los obtenidos a escala de laboratorio, las concentraciones iniciales deberían ser próximas a los 2400 mg/Kg de TPHs. Por otro lado los resultados de laboratorio en ningún caso han mostrado un comportamiento similar a este, observándose en todos los casos una reducción gradual en las concentraciones de TPHs.

Por ello, para poder evaluar la degradación obtenida, se ha decidido tomar las medias de los 4 muestreos iniciales (días 0, 7, 14 y 21) frente a los 4 posteriores (días 30, 45, 60 y 90). Con este supuesto la reducción de TPHs obtenidas es:

- Celda LF1 reducción de 16%.
- Celda LF2 reducción de 38%.

Promedio entre las dos celdas es de 28%.



En estos resultados no se observa un claro efecto del agregado de agua oxigenada en el agua de riego, ello se puede deber a que por el carácter plástico del material, el agua de riego penetra muy poco, manteniéndose la humedad más bien por la reducción en la evaporación superficial.

Con respecto a las cadenas, no se ha observado en campo una degradación preferente de unas sobre otras.

En el caso de las bacterias el crecimiento en las poblaciones es patente a lo largo del proceso, no existiendo diferencias entre una celda y la otra, no observándose una estabilización o agotamiento por lo que el proceso probablemente se beneficiaría con una mayor extensión de tiempo (Fig. 45 y 46).

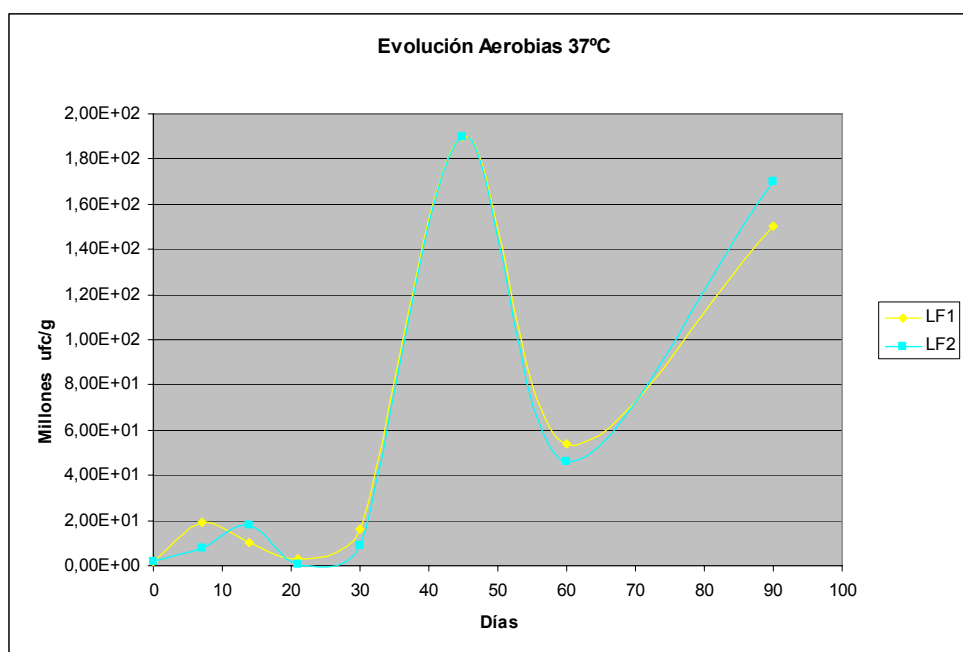


Fig. 45. Evolución Aerobias 37 °C en las celdas (LF1 y LF2)

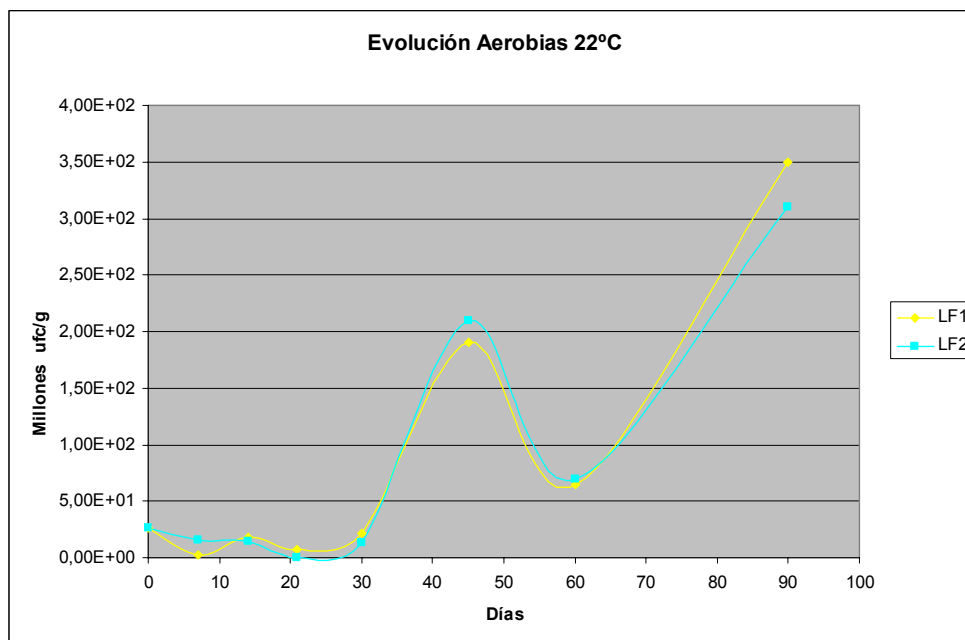


Fig. 46. Evolución Aerobias 22 °C en las celdas (LF1 y LF2)

El consumo de nitrato es algo más lento en la celda con agregado de agua oxigenada, dado que a bajas concentraciones de oxígeno la vía degradativa preferente será la nitrorreducción. El efecto es limitado por la baja permeabilidad del material (Fig. 47).

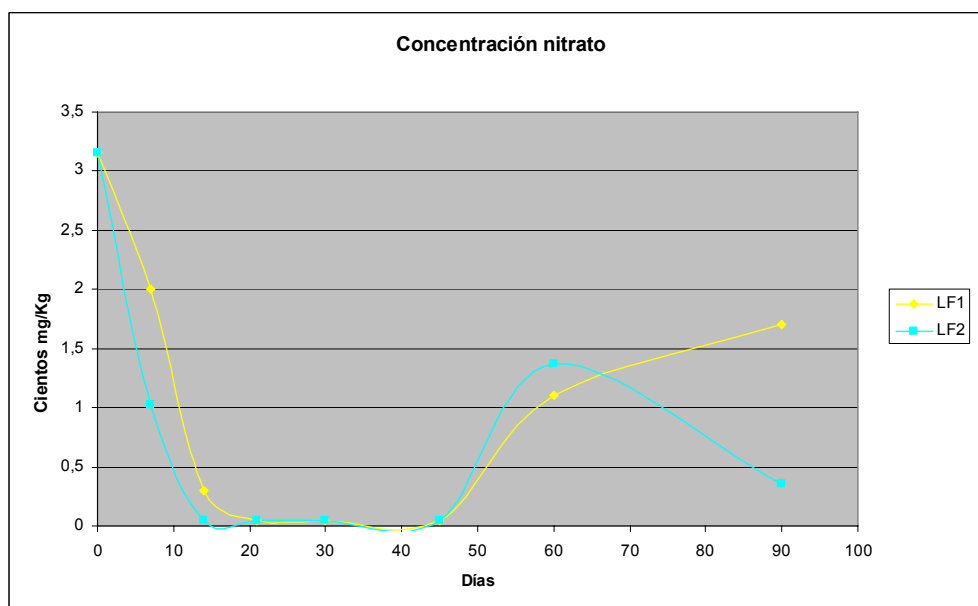


Fig. 47. Evolución del consumo de nitrato en las celdas (LF1 y LF2)



El consumo de amonio es más lento que el de nitrato y por otro lado se observa la generación a partir de este. En este caso la concentración de nitrato puede ser fundamental dada la baja permeabilidad del material y la existencia de vías degradativas que utilicen el nitrato como aceptor principal (Fig. 48).

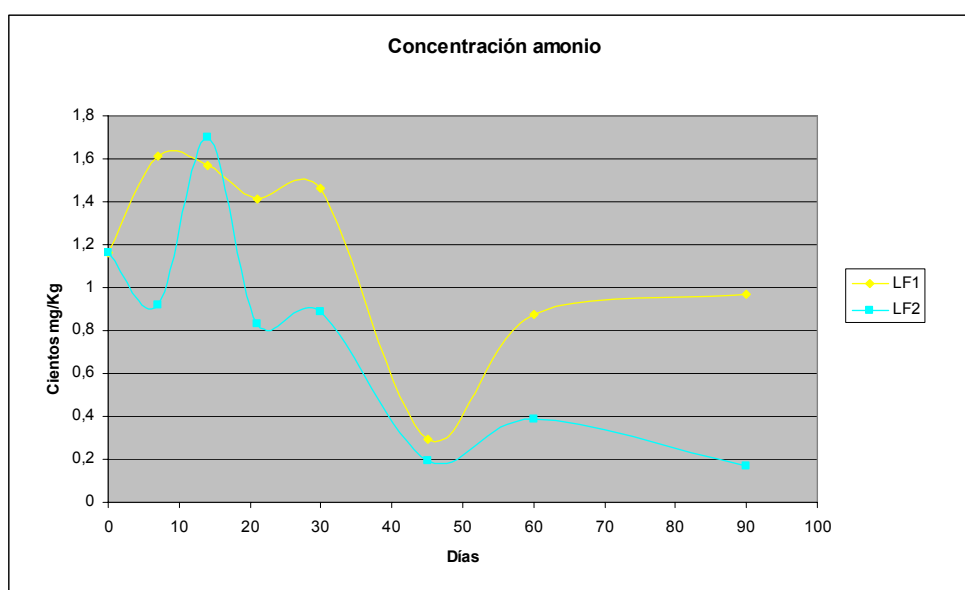


Fig. 48. Concentración del consumo de amonio en las celdas (LF1 y LF2)

La humedad en general se ha mantenido dentro de unos niveles adecuados (Fig. 49).

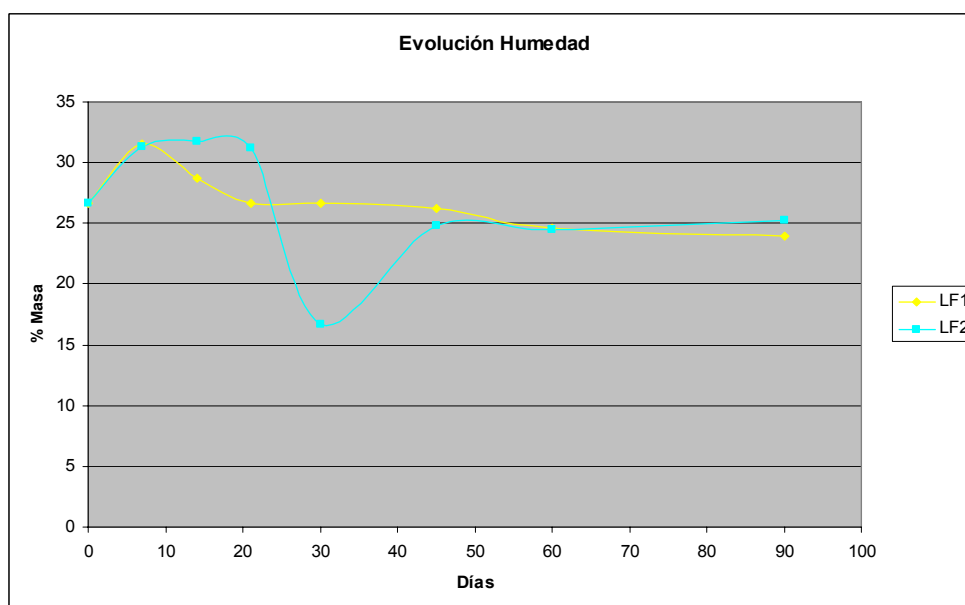


Fig. 49. Evolución de la Humedad en las celdas (LF1 y LF2)



Con respecto a los cromatogramas se observa que la mayoría de los compuestos presentes son ramificados de estructura compleja, lo que indica que los hidrocarburos remanentes en el material están muy degradados por lo que su tratamiento es más complejo. Además no se observa una degradación claramente preferente de unas cadenas sobre otras. Como ejemplo se adjunta una gráfica comparativa de los cromatogramas de LF2 entre los días 23-02-10 (rojo) contra 28-04-10 (verde) (Fig.50).

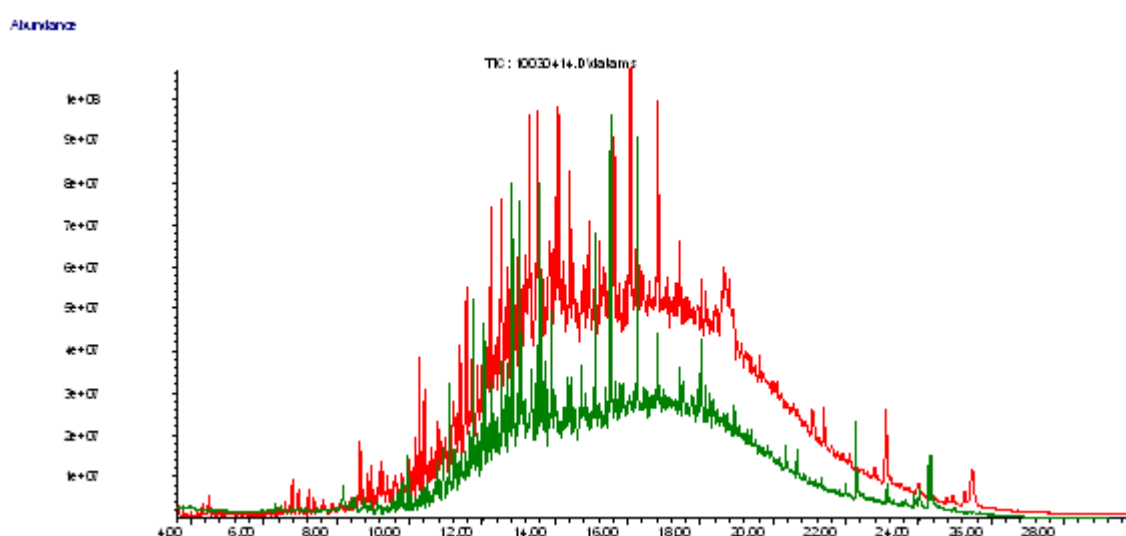


Fig. 50. Comparativa de los cromatogramas de LF2 entre los días 23-02-10 (rojo) contra 28-04-10 (verde)

Como observaciones más destacadas a tener en cuenta se pueden mencionar las siguientes:

- Después del proceso de lavado, los hidrocarburos remanentes son de naturaleza recalcitrante, lo que hace que el proceso de degradación sea muy lento.
- El contenido en humedad se mantiene estable con facilidad durante todo el periodo de tratamiento.
- El proceso de mezcla/homogeneización y el contenido de materia orgánica que incremente la porosidad del material es clave para el avance de la biorremediación y del muestreo, debido a las características texturales del residuo a tratar. Deben evaluarse modificaciones del proceso tal y como:
 - Trituración previa de la materia orgánica a emplear.
 - Uso de un equipo de amasado con alto tiempo de retención, como los utilizados en las plantas de inertización para lodos.



- El nitrato se utiliza preferentemente cuando el contenido de oxígeno es menor, por lo tanto incrementar el contenido de oxígeno mejoraría el rendimiento obtenido frente al contenido de nitrato.
- El amonio se emplea muy lentamente, por lo que no resulta útil su adicción si el proceso no es de larga duración.
- Las reducciones en hidrocarburos obtenidas en campo han sido en promedio del 28% frente a valores en laboratorio del 40 a 50%, probablemente debido a la dificultad en una buena incorporación de la materia orgánica y una buena homogeneización.
- El crecimiento de las colonias bacterianas ha sido bueno no observándose en el plazo de tiempo evaluado un agotamiento, por lo que en este caso el proceso en campo se beneficiaría con un plazo de tratamiento mayor.

3.3.4. Biorreactores escala laboratorio

Primera serie de ensayos

- Cámaras de incubación (equipo Micro-Oxymax)

Los resultados obtenidos en las cámaras de incubación son los siguientes:

Las velocidades de consumo de oxígeno para todas las cámaras se muestran en la Fig. 51.

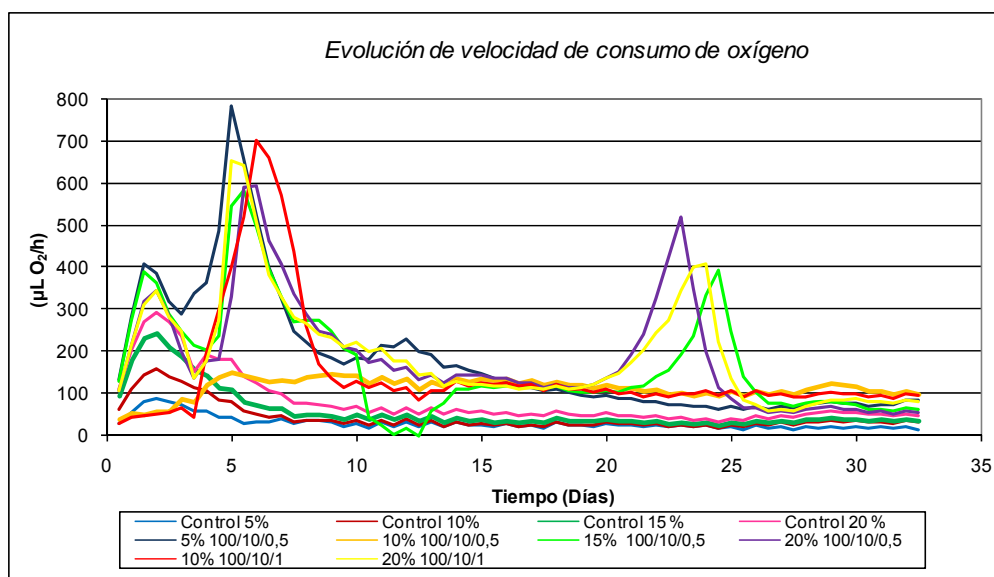


Fig. 51. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes en pulpa



En las Fig. 52 y 53 aparecen las velocidades de consumo de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes, comparativamente.

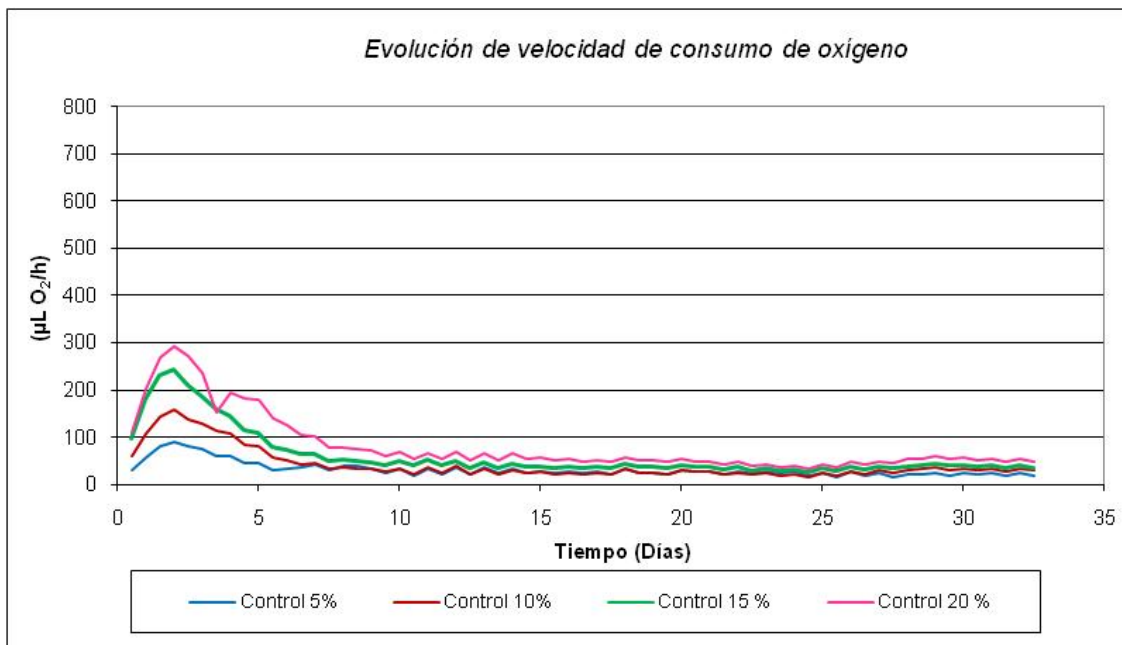


Fig. 52. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control en pulpa

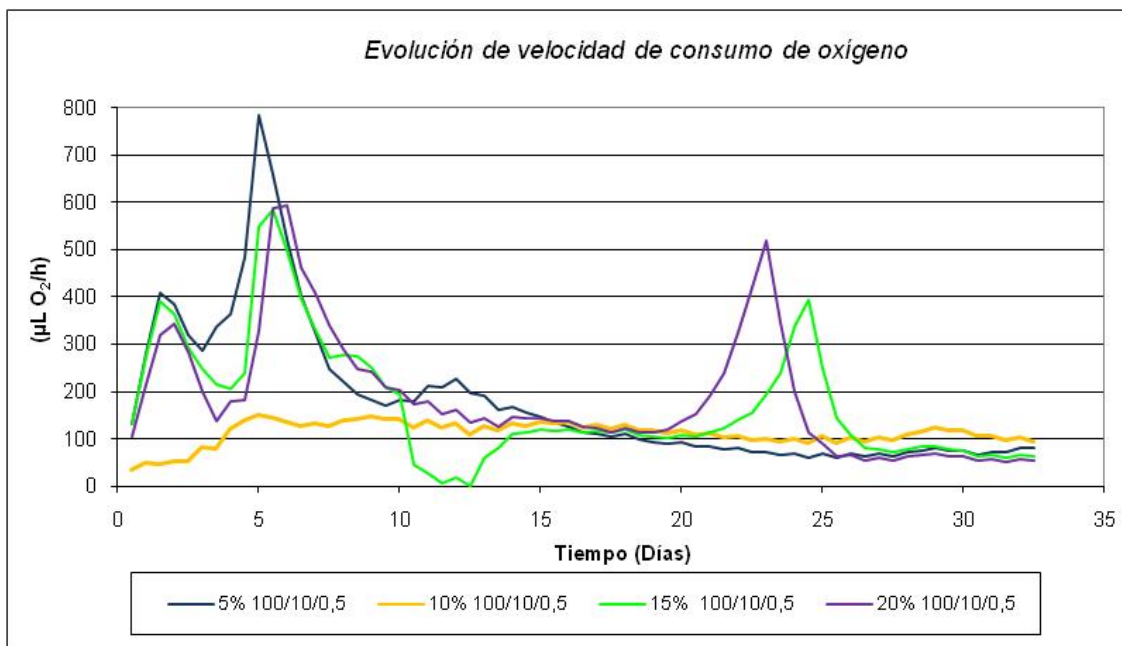


Fig. 53. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos con adición de nutrientes en pulpa



Como se observa, las diferencias existentes entre las velocidades de consumo de oxígeno de los ensayos control y de los que llevan adición de nutrientes, a cualquier densidad de pulpa, son considerables.

También se observa, la existencia de varios incrementos notables de velocidades de consumo, hacia los cinco días y entre los veinte y veinticinco días, aunque éstos últimos no ocurren para todas las densidades de pulpa, esto no se produce en los ensayos control.

Así mismo ocurre, con los consumos acumulados de oxígeno y velocidades de producción y producciones acumuladas de dióxido de carbono. En las Fig. 54 y 55 se comparan los consumos acumulados de oxígeno y producciones acumuladas de CO₂ obtenidas en los ensayos al 20% de densidad de pulpa.

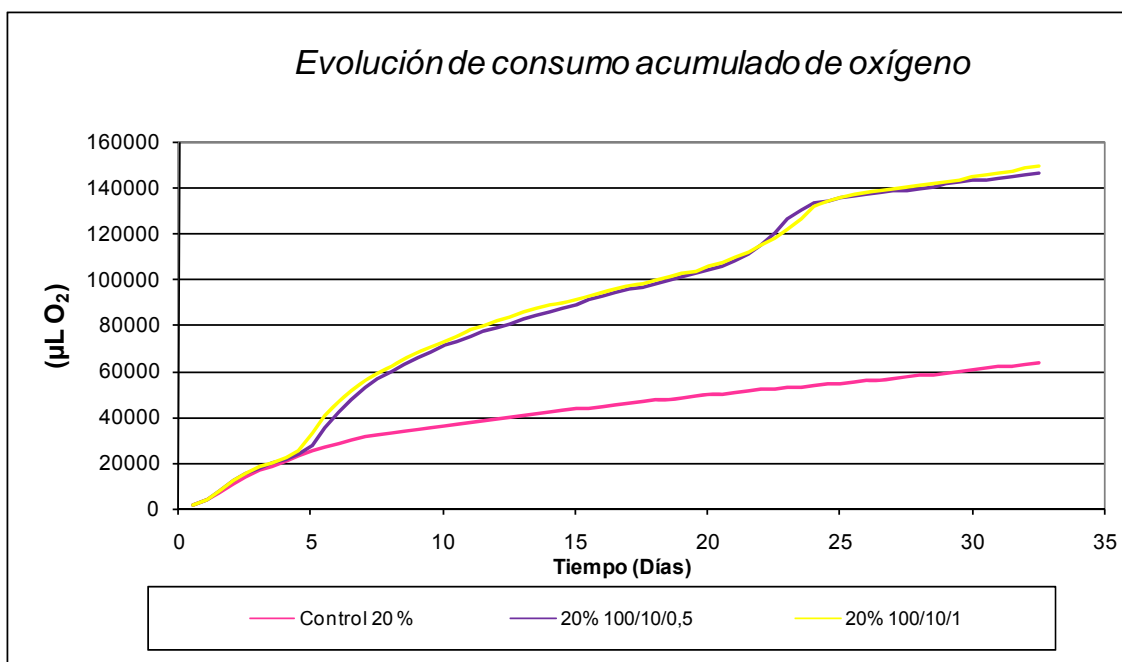


Fig. 54. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos control y con adición de nutrientes al de la producción de dióxido de carbono para los ensayos control y con adición de nutrientes al 20% de densidad de pulpa

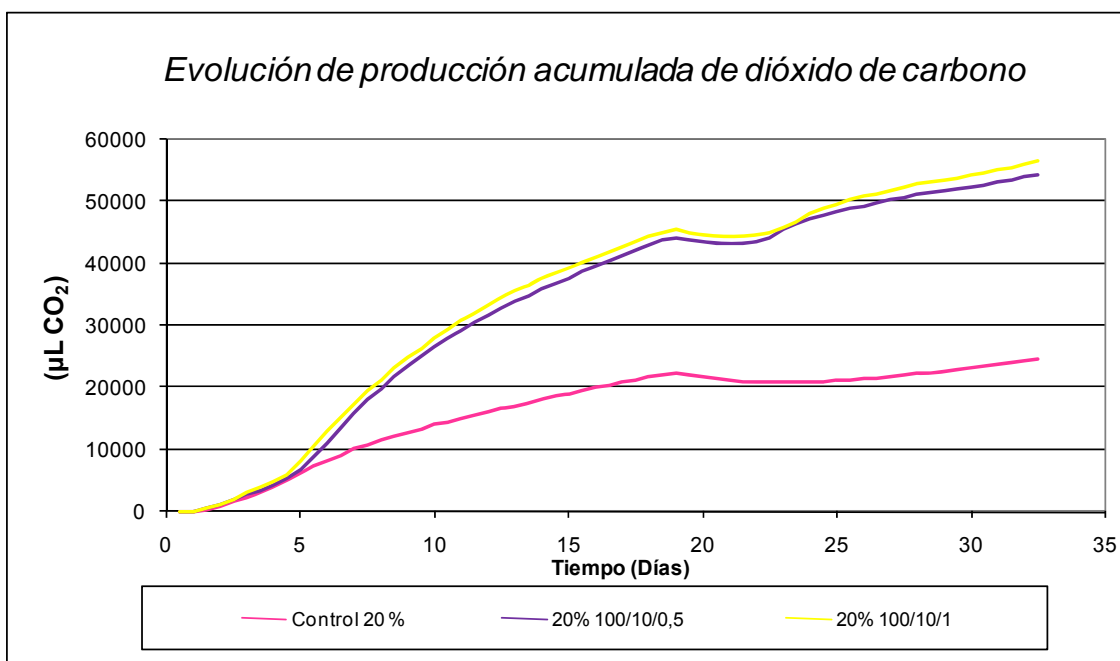


Fig. 55. Evolución de la producción de dióxido de carbono para los ensayos control y con adición de nutrientes al 20% de densidad de pulpa

En la Tabla 28 aparecen los resultados obtenidos de reducción de TPHs en los ensayos descritos, según análisis llevado a cabo por IR.

Tabla 28. Reducción de TPHs obtenidos en los ensayos en pulpa

CONCENTRACIÓN PULPA	RELACIÓN C/N/P	REDUCCIÓN TPHs (%)
5%	-	36.0
	100/10/0.5	51.8
10%	-	28.8
	100/10/0.5	56.8
	100/10/1	51.4
15%	-	26.5
	100/10/0.5	50.5
20%	-	24.7
	100/10/0.5	52.3
	100/10/1	54.2



- *Biotratamientos en matraces y reactores escala laboratorio (IGME)*

Los ensayos de tratabilidad tienen como finalidad estudiar las posibilidades de biotratamiento del lodo residual enfocado al tratamiento en reactores (Planta Piloto) y en lecho (*landfarming*), de acuerdo a los objetivos propuestos en esta fase del proyecto. Estos ensayos permiten decidir la potencialidad de aplicación de la técnica y los parámetros a ser controlados en etapas posteriores.

Tabla 29. Biotratamientos. Relación de ensayos realizados en el IGME

CONCENTRACION PULPA	RELACION C/N/P
1%	-
	100/10/0.5
5%	-
	100/10/0.5
10%	-
	100/10/0.5
20%	-
	100/10/0.5





Ensayos al 1% DP

✓ Ensayo control 1B

En la Tabla 30 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo:

Tabla 30. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1B

1B			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	9.63	77	-
1	8.53	173	-
2	8.31	176	-
3	8.30	219	-
6	8.10	206	254
7	8.30	243	244
8	8.35	234	243
9	8.47	254	249
10	8.30	244	239
13	8.27	245	254
14	8.43	251	256
15	8.52	288	261
17	8.40	308	215
20	8.49	367	228
22	8.41	385	200
24	8.41	375	191
29	8.45	405	175
30	8.50	382	189
32	8.40	462	160



La Fig. 56 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

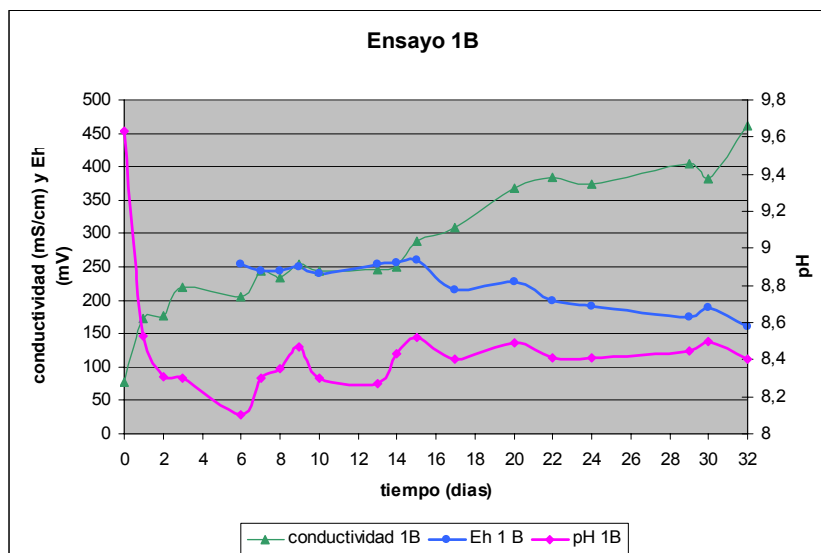


Fig. 56. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1B

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 730 mg/Kg con una reducción del 66%.

✓ **Ensayo con relación de nutrientes 100:10:0.5 1N**

En la Tabla 31 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 31. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1N

1N			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
0	9.27	139	-
1	8.38	222	-
2	8.31	211	-
3	8.23	288	-
6	8.35	267	192
7	8.38	298	238
8	8.49	277	238



1N			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
9	8.46	322	226
10	8.40	293	227
13	8.27	281	250
14	8.29	298	246
15	8.44	343	264
17	8.40	330	232
20	8.43	327	258
22	8.46	315	205
24	8.40	539	184
29	8.55	579	185
30	8.56	561	176
32	8.47	652	150

La Fig. 57 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

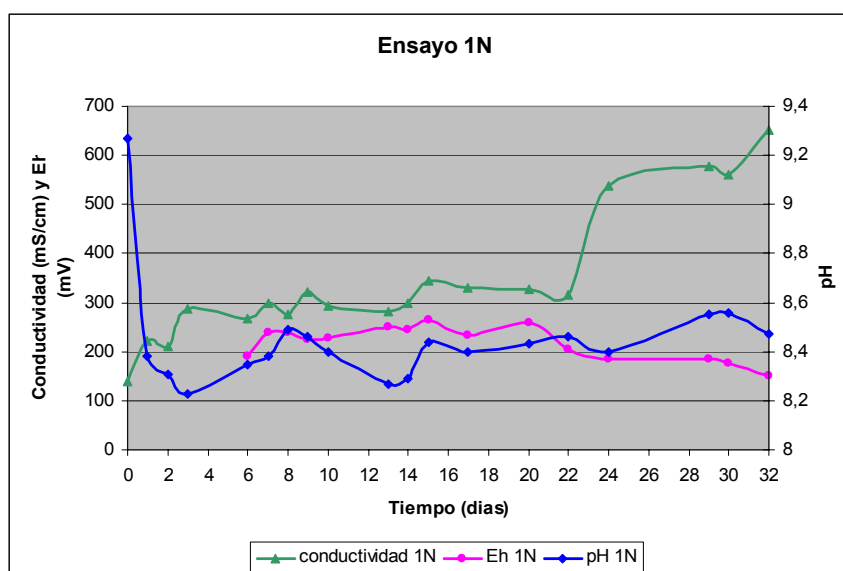


Fig. 57. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 1N

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 630 mg/Kg con una reducción del 72.1%.



La Fig. 58 muestra comparativamente los parámetros estudiados al 1%.

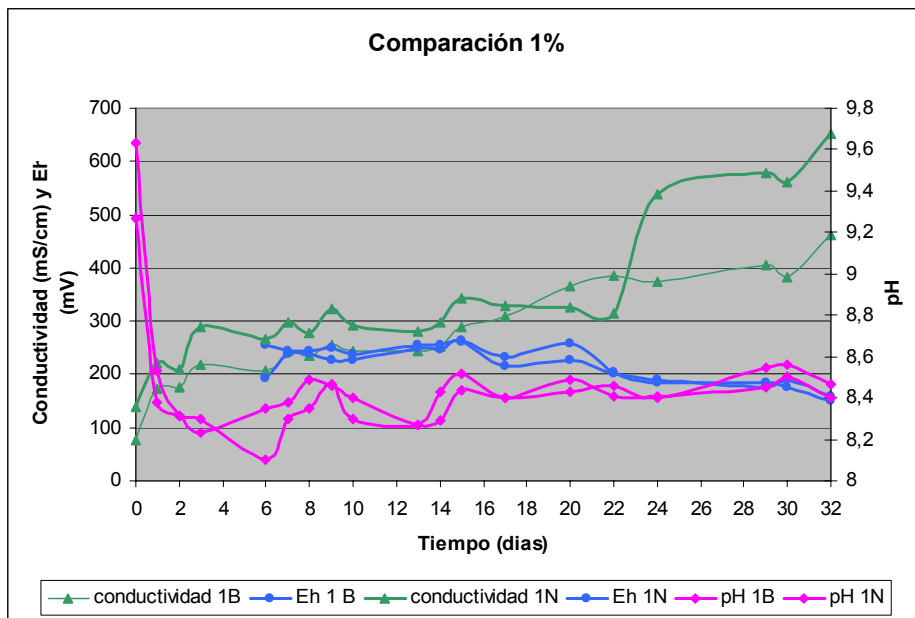


Fig. 58. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 1%

La Fig. 59 muestra comparativamente la reducción de TPHs entre el ensayo control y con nutrientes.

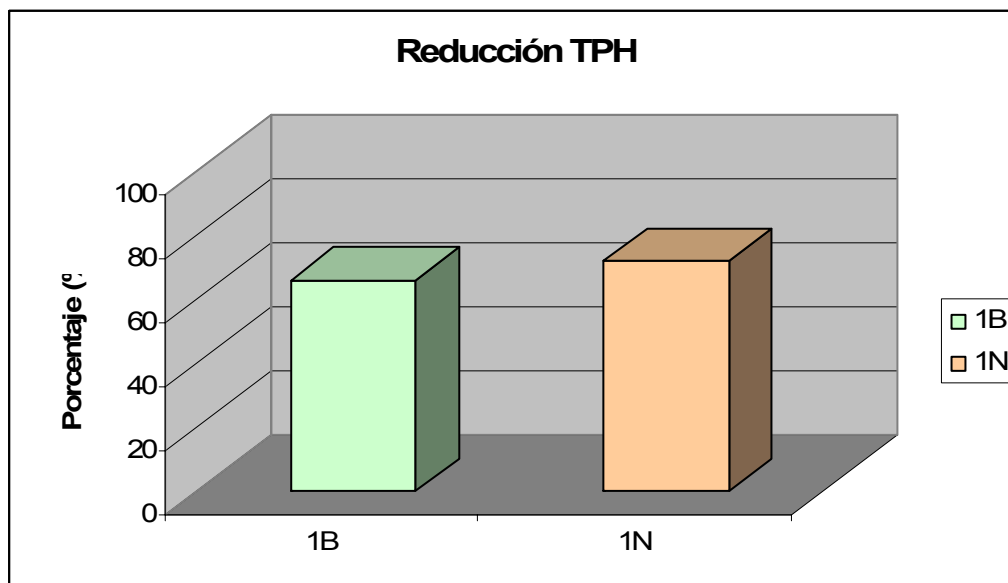


Fig. 59. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 1%



Ensayos al 5% DP

✓ Ensayo control 5B

En la Tabla 32 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 32. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5B

5B			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.95	208	-
1	8.46	292	-
2	8.13	306	-
3	8.17	339	-
6	8.10	410	231
7	8.16	443	214
8	8.25	459	240
9	8.27	486	235
10	8.19	487	214
13	8.36	500	250
14	8.23	502	237
15	8.18	523	262
17	8.35	525	214
20	8.28	490	228
22	8.28	513	190
24	8.22	529	184
27	8.29	498	180
29	8.31	531	194
30	8.33	517	182
32	8.15	544	130



La Fig. 60 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

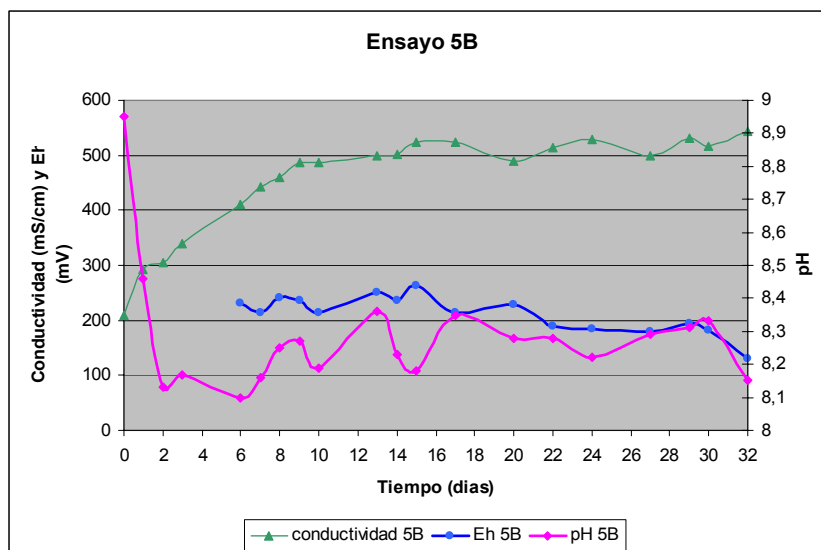


Fig. 60. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5B

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1238 mg/Kg con una reducción del 45.3%.

✓ **Ensayo con relación de nutrientes 100:10:0.5 5N**

En la Tabla 33 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 33. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5N

Días	5N		
	pH	Conductividad (μ S/cm)	Eh (mV)
0	8.79	398	-
1	8.40	486	-
2	8.17	433	-
3	8.06	491	-
6	8.28	564	216
7	8.23	606	220
8	8.22	590	227



5N			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
9	7.95	622	220
10	8.10	667	225
13	8.34	667	243
14	8.21	673	238
15	8.10	746	259
17	8.31	689	217
20	7.91	689	222
22	7.99	697	189
24	8.19	680	172
27	8.26	710	180
29	8.25	748	153
32	8.15	544	130

La Fig. 61 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

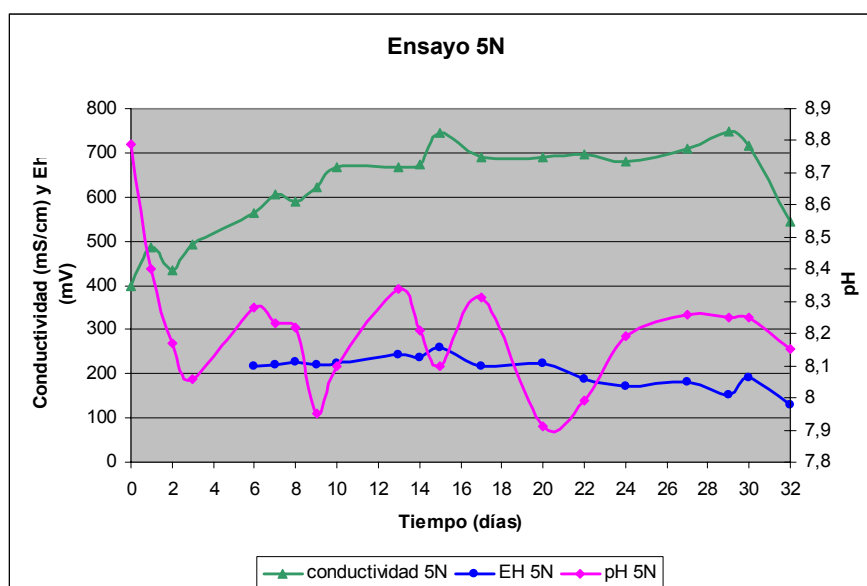


Fig. 61. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 5N

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 965 mg/Kg con una reducción del 57.3 %.



La Fig. 62 muestra comparativamente los parámetros estudiados al 5%.

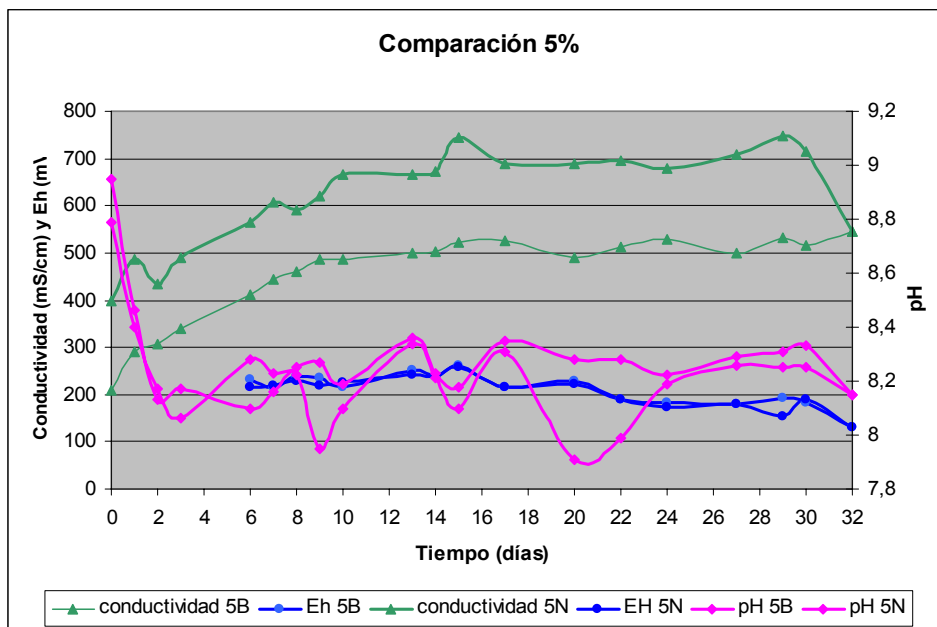


Fig. 62. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 5%

La Fig. 63 muestra comparativamente la reducción de TPHs entre el ensayo control y con nutrientes.

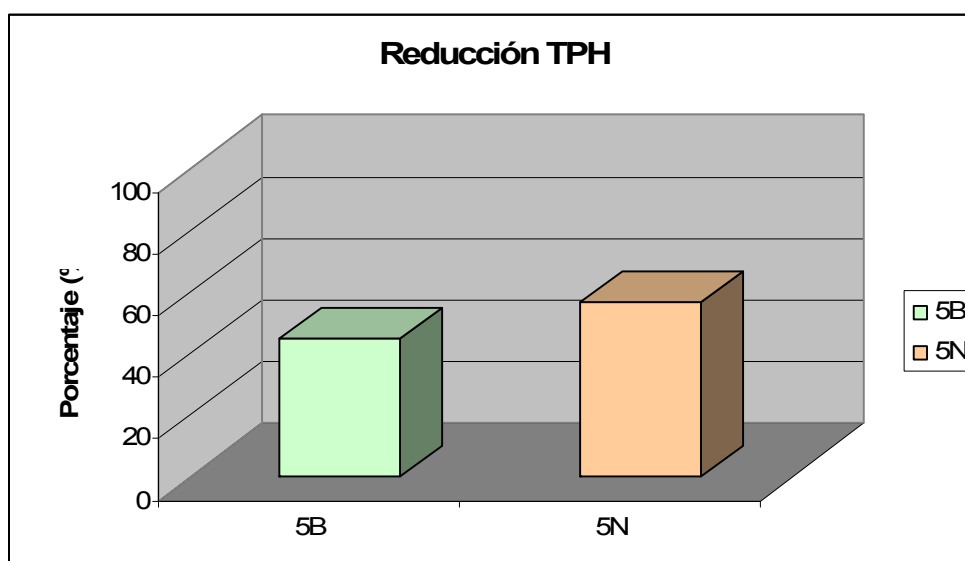


Fig. 63. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 5%



Ensayos al 10% DP

✓ Ensayo control 10B

En la Tabla 34 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo:

Tabla 34. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10B

10B			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.83	313	-
1	8.33	404	-
2	7.98	419	-
3	8.10	456	-
6	8.07	536	223
7	8.20	570	213
8	8.23	582	233
9	8.31	614	226
10	8.09	647	224
13	8.19	776	244
14	8.11	768	229
15	7.92	871	240
17	8.20	819	210
20	7.87	627	192
22	7.13	820	184
24	8.09	827	154
27	7.95	808	25
28	8.00	810	17
29	8.10	871	182
30	8.17	857	196
32	8.12	907	125



La Fig. 64 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

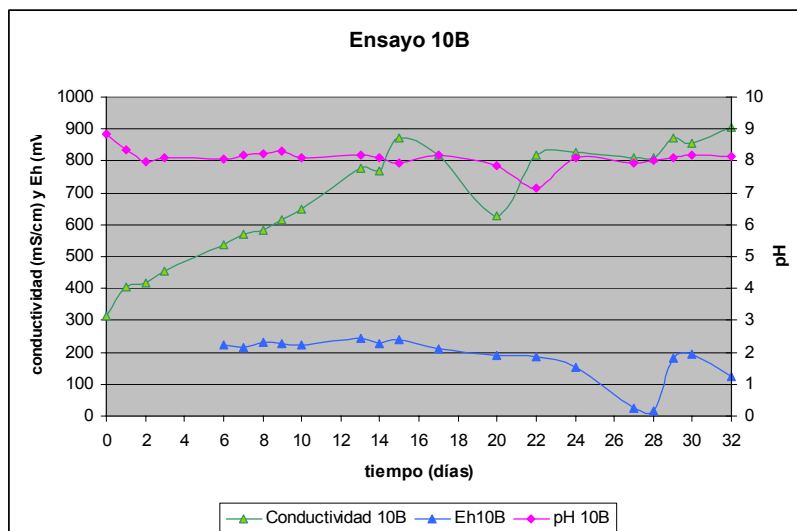


Fig. 64. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10B

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1230 mg/Kg con una reducción del 45.6%.

✓ **Ensayo con relación de nutrientes 100:10:0.5 10N**

En la Tabla 35 se muestran la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 35. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N

10N			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
0	8.50	765	-
1	8.21	828	-
2	7.97	724	-
3	7.78	883	-
6	8.00	950	197
7	7.96	1003	214
8	8.01	1013	221



10N			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
9	8.01	1051	210
10	7.96	1110	220
13	8.13	1149	250
14	7.99	1120	240
15	8.08	1261	258
17	8.10	1178	219
20	7.84	1093	215
22	7.84	1137	185
24	8.02	1164	178
27	8.06	1008	114
29	8.08	1259	172
30	8.07	1212	184
32	7.88	1286	140

La Fig. 65 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

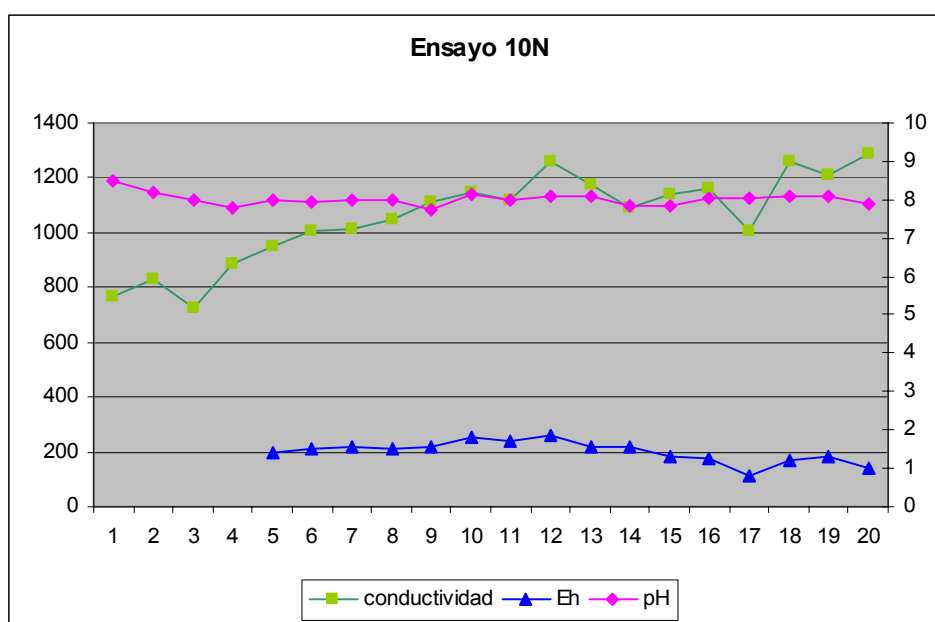


Fig. 65. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N



Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 869 mg/Kg con una reducción del 60.7 %.

La Fig. 66 muestra comparativamente los parámetros estudiados al 10%.

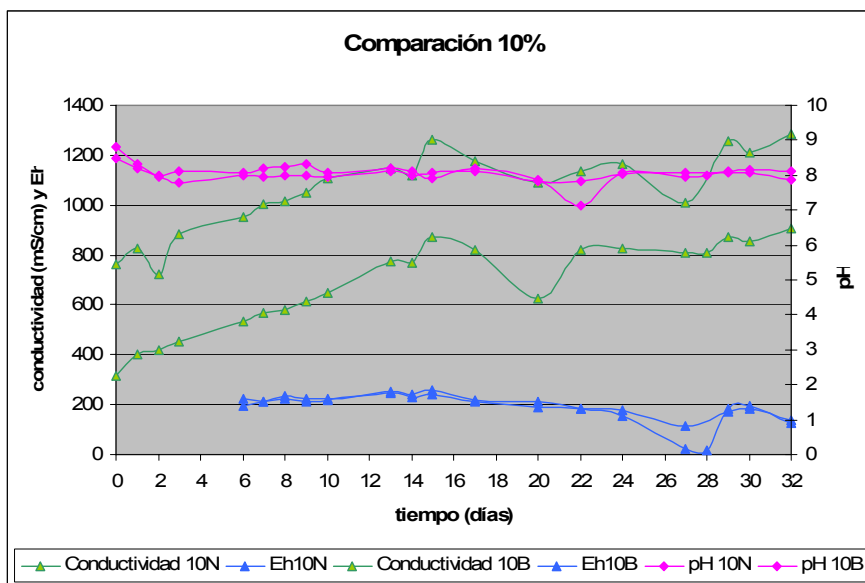


Fig. 66. Evolución comparativa de los ensayos realizados al 10%

La Fig. 67 muestra comparativamente la reducción de TPHs entre el ensayo control y con nutrientes.

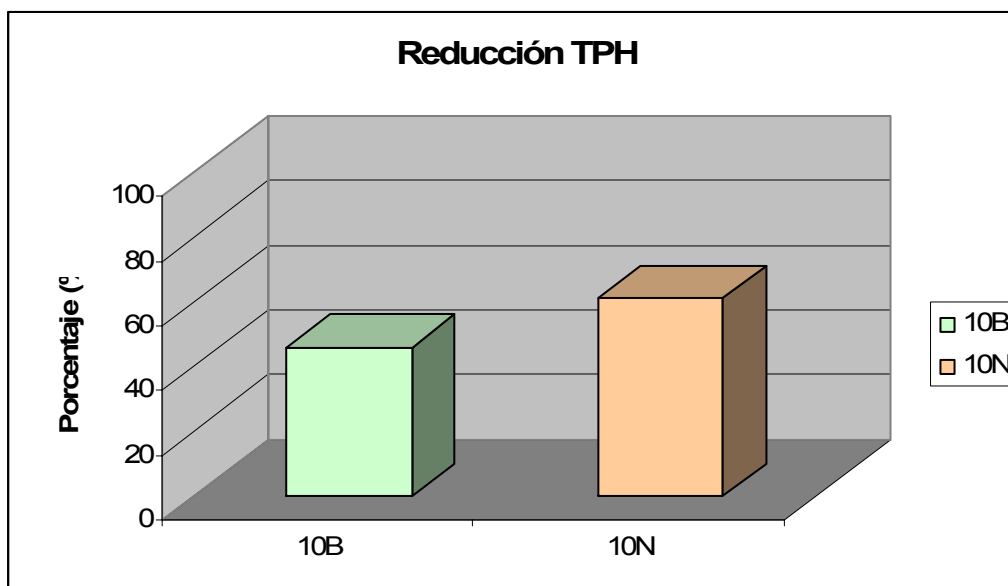


Fig. 67. Reducción de TPHs obtenido en los ensayos en pulpa al 10%



La Tabla 36 muestra de forma resumida los resultados obtenidos en reducción de TPHs en esta primera serie de ensayos.

Tabla 36. Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos

CONCENTRACIÓN PULPA	RELACIÓN C/N/P	REDUCCIÓN TPHs (%)
1%	-	66.0
	100/10/0.5	72.1
5%	-	45.3
	100/10/0.5	57.3
10%	-	45.6
	100/10/0.5	60.7

Como puede observarse, las diferencias en cuanto a reducción de hidrocarburos son significativas en los ensayos con adición de nutrientes respecto de los ensayos control.

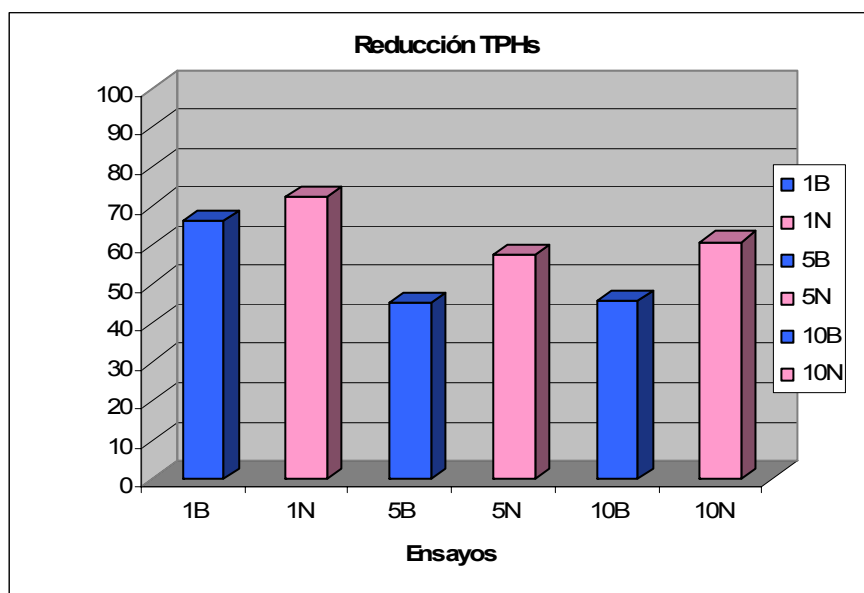


Fig. 68. Comparativa de los Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos

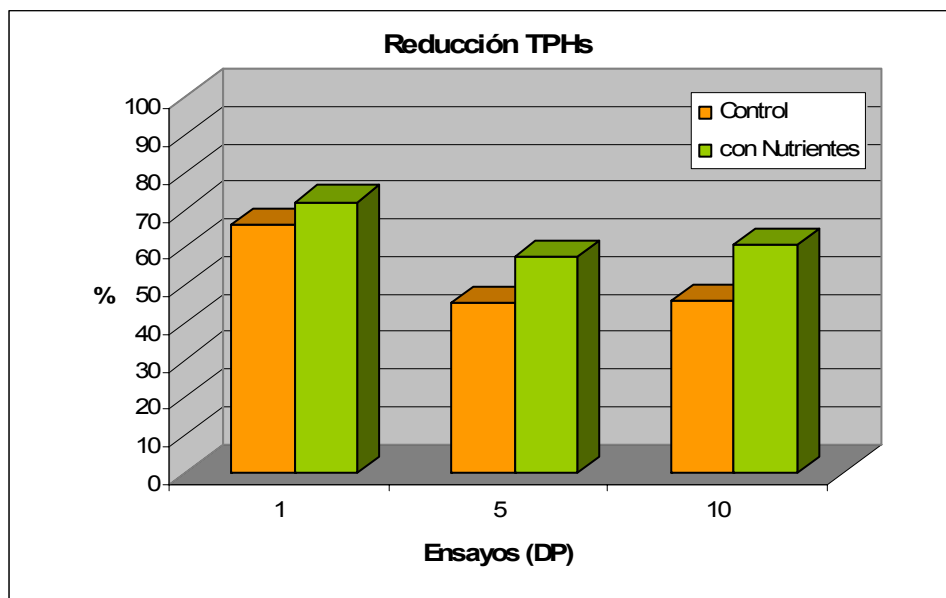


Fig. 69. Comparativa de los Resultados obtenidos en reducción de TPHs en la primera serie de ensayos de control y con nutrientes

En la Tabla 37 se encuentran los resultados de contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 comparativamente para las muestras al 10 y 20% de densidad de pulpa con relación 100/10/0.5 comparativamente a la muestra inicial, así como la reducción de hidrocarburos.

Tabla 37. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras inicial y al 10 y 20% con nutrientes 100/10/0.5

Contenido (mg/kg)	Muestra inicial	Muestra final 10% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 10% 100/10/0.5	Muestra final 20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5
Alifáticos					
C10-C12	5.4	3.6	33	3.7	32
C12-C16	396.2	45.2	89	66.8	83
C16-C21	837.7	316.2	62	431.2	49
C21-C35	446.0	333.4	25	374.0	16
C35-C40	18.3	11.9	35	14.2	22
Total alifáticos	1703.6	710.3	58	889.9	48



Contenido (mg/kg)	Muestra inicial	Muestra final 10% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 10% 100/10/0.5	Muestra final 20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5
Aromáticos					
C10-C12	< 3.0	< 3.0	-	< 3.0	-
C12-C16	90.3	< 3.0	-	< 3.0	-
C16-C21	274.6	23.3	91	18.1	93
C21-C35	163.6	73.0	55	60.4	63
C35-C40	11.3	6.8	40	5.8	49
Total aromáticos	539.8	103.1	81	84.3	84
Total C10-C40	2243.4	813.4	64	974.2	57

En la Fig. 70 se muestra un cromatograma comparativo de la muestra inicial y la muestra al 20% de densidad de pulpa con nutrientes (100/10/0.5) al cabo de 32 días. Se observa la degradación sufrida al cabo del tiempo.

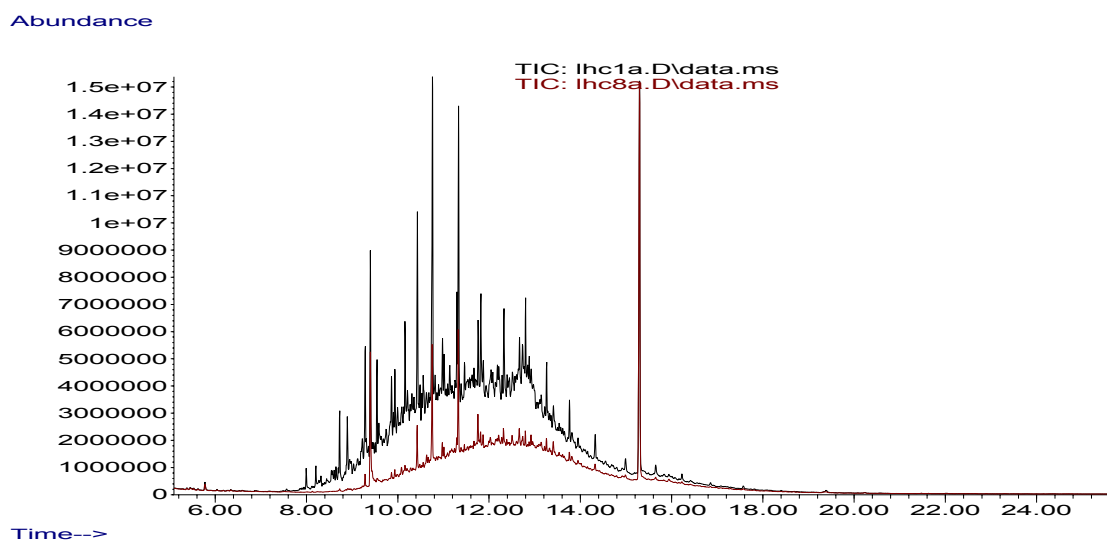


Fig. 70. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial y de la muestra final al 20% de densidad de pulpa con nutrientes (rojo), obtenido mediante GC/MS



Segunda serie de ensayos

A partir de estos resultados, se llevaron a cabo una segunda serie de ensayos en pulpa al 10 y al 20%, algunos de ellos con adición de un surfactante no iónico, y en los que se están sacrificando muestras a diferentes períodos de tiempo, para estudiar la cinética de degradación de los hidrocarburos.

- Cámaras de incubación (equipo Micro-Oxymax)

En la Fig. 71 aparecen las velocidades de consumo de oxígeno en los ensayos al 20% de densidad de pulpa en los que se han comparado la adición de nutrientes, la adición del surfactante no iónico en proporción de 500 mg/kg de residuo, con el ensayo control.

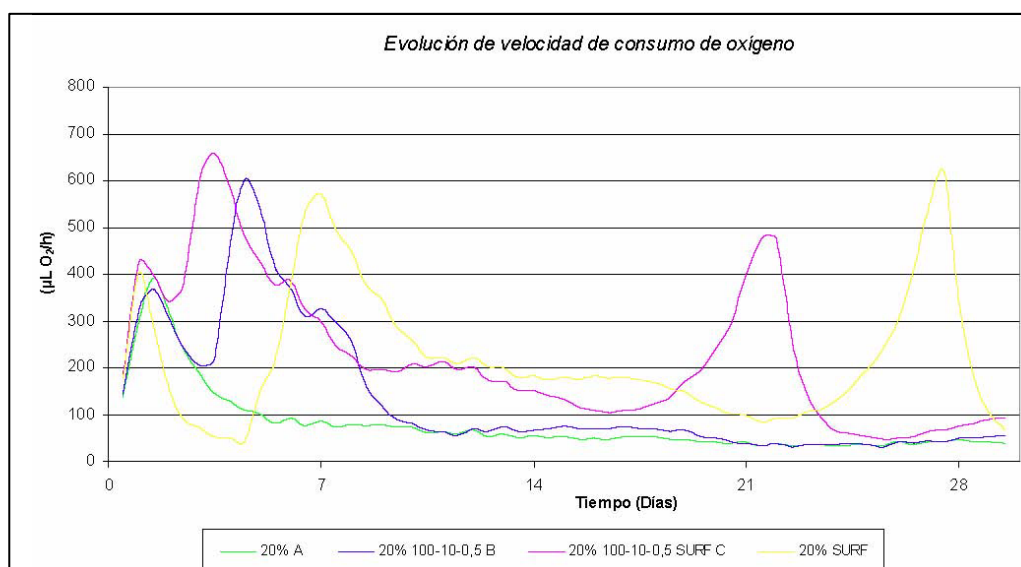


Fig. 71. Velocidad de consumo de oxígeno para los ensayos control, con adición de nutrientes y surfactante en pulpa al 20%

Los consumos acumulados oxígeno para estos mismos ensayos, comparativamente se muestran en la Fig. 72.

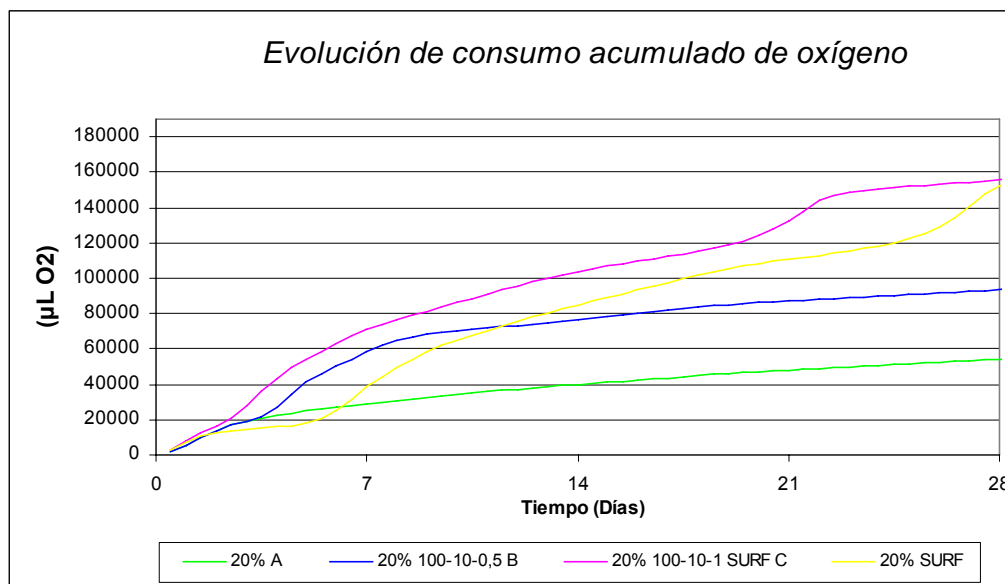


Fig. 72. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos en pulpa al 20%

Las diferencias existentes entre las velocidades de consumo de oxígeno de los ensayos control y de los que llevan adición de nutrientes y surfactante son considerables. Parece que la adición de surfactante provoca un mayor consumo de oxígeno. Sin embargo, ello puede que no signifique un reducción mucho mayor de hidrocarburos como se observa en la Tabla 38, en la que se encuentran los resultados del contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 y rendimientos de eliminación de hidrocarburos de las muestras finales de estos ensayos.

Tabla 38. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de las muestras finales de los ensayos al 20% densidad de pulpa

Contenido de hidrocarburos (mg/kg)	Muestra inicial	Control	Reducción de hidrocarburos (%) Control	20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5	20% 100/10/0.5 + Surf	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5 + Surf
Alifáticos							
C10-C12	5.4	< 3	-	< 3	-	< 3	-
C12-C16	396.2	194.2	51.0	106.4	73.1	91.8	76.8
C16-C21	837.7	765.7	8.6	466.2	44.3	443.4	47.1
C21-C35	446	321.1	28.0	279.7	37.3	272	39.0
C35-C40	18.3	4.1	77.6	3.4	81.4	< 3	-
Total alifáticos	1703.6	1285.1	24.6	855.7	49.8	807.2	52.6



Contenido de hidrocarburos (mg/kg)	Muestra inicial	Control	Reducción de hidrocarburos (%) Control	20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5	20% 100/10/0.5 + Surf	Reducción de hidrocarburos (%) 20% 100/10/0.5 + Surf
Aromáticos							
C10-C12	< 3.0	< 3	-	< 3	-	< 3	-
C12-C16	90.3	10.6	88.3	3.9	95.7	< 3	-
C16-C21	274.6	89.5	67.4	57.8	79.0	27.5	90.0
C21-C35	163.6	70.9	56.7	60.7	62.9	41.4	74.7
C35-C40	11.3	< 3	-	< 3	-	< 3	-
Total aromáticos	539.8	171	68.3	122.4	77.3	68.9	87.2
Total C10-C40	2243.4	1456.1	35.1	978.1	56.4	876.1	60.9

Los resultados son mejores con la adición de surfactante aunque la mejoría no se significativa. No obstante y a partir de estos resultados, se realizó una última serie de ensayos en las que se varió la cantidad de surfactante para comprobar si mejoraba los resultados respecto de la adición únicamente de nutrientes. Estos ensayos tuvieron una duración de tres semanas.

En la Fig. 73 aparecen comparativamente los consumos acumulados de oxígeno para estos ensayos.

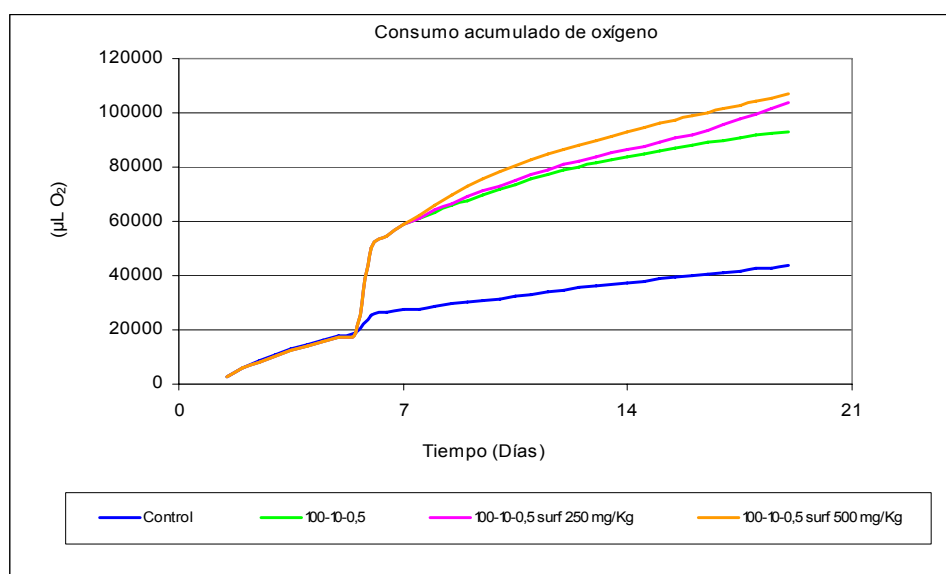


Fig. 73. Consumo acumulado de oxígeno para los ensayos en pulpa al 20% con nutrientes y surfactante



Los rendimientos de eliminación de hidrocarburos de las muestras finales de estos ensayos se muestran en la Fig. 74.

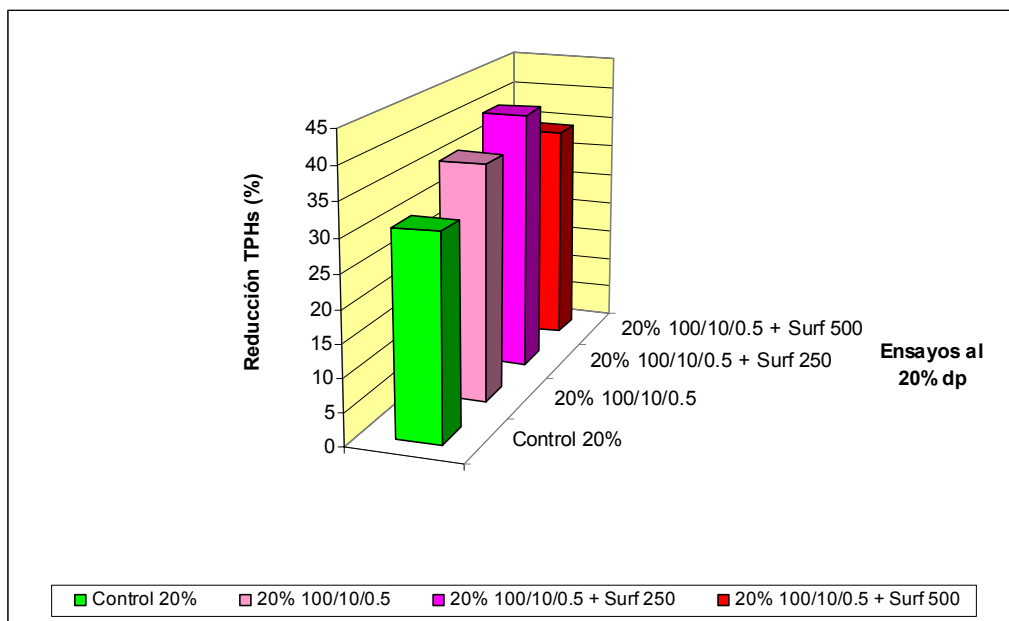


Fig. 74. Rendimientos de eliminación de hidrocarburos de muestras al 20% de DP

No existen diferencias significativas con la adición de surfactante respecto a su no adición, 40% frente a 36%, respectivamente. No obstante, en los ensayos en reactores cuyos resultados se expresan a continuación, también se ensayó la adición de surfactante, con una dosificación de 250 mg/kg de residuo.

- *Biotratamientos en matraces y reactores escala laboratorio (IGME)*

Se realiza un estudio de biorremediación al 10% de DP para determinar la reducción de TPHs en función del tiempo con adición de nutrientes.

En la Tabla 39 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo con una duración de 7 días.



Tabla 39. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1

10N1			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.09	-	-
1	7.88	845	196
5	7.89	1134	209
6	7.91	1118	207
7	7.92	1144	207

La Fig. 75 muestra la evolución de los parámetros estudiados

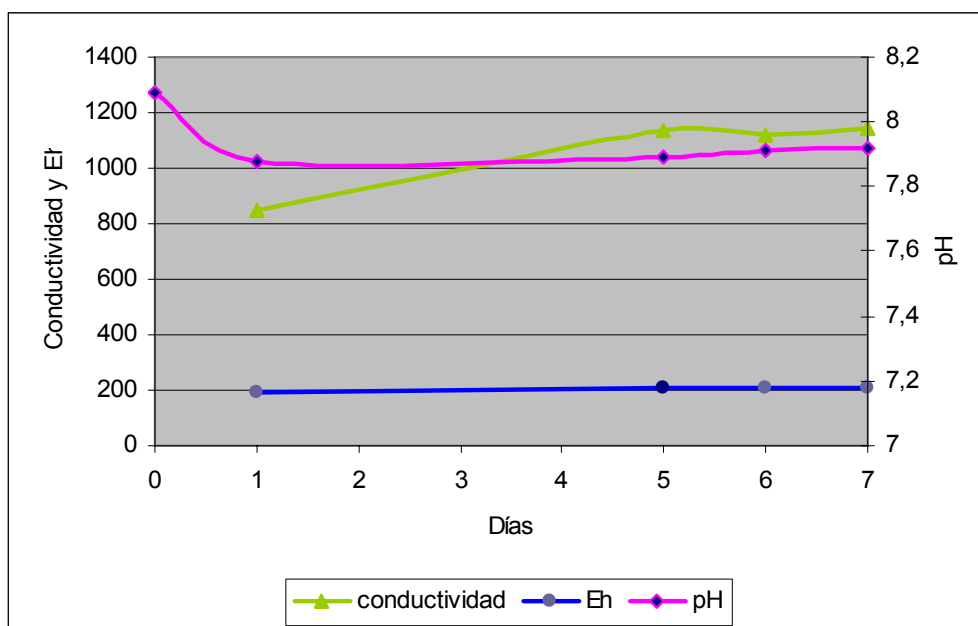


Fig. 75. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1240 mg/Kg con una reducción del 45.18 %.

En la Tabla 40 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo con una duración de 14 días.



Tabla 40. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2

10N2			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.10	-	-
1	7.91	797	184
5	7.85	1091	218
6	7.90	1091	209
7	7.92	1123	210
8	7.87	1128	216
9	7.81	1157	228
12	7.59	1246	244
13	7.76	1230	215
14	7.90	1145	215

La Fig. 76 muestra la evolución de los parámetros estudiados

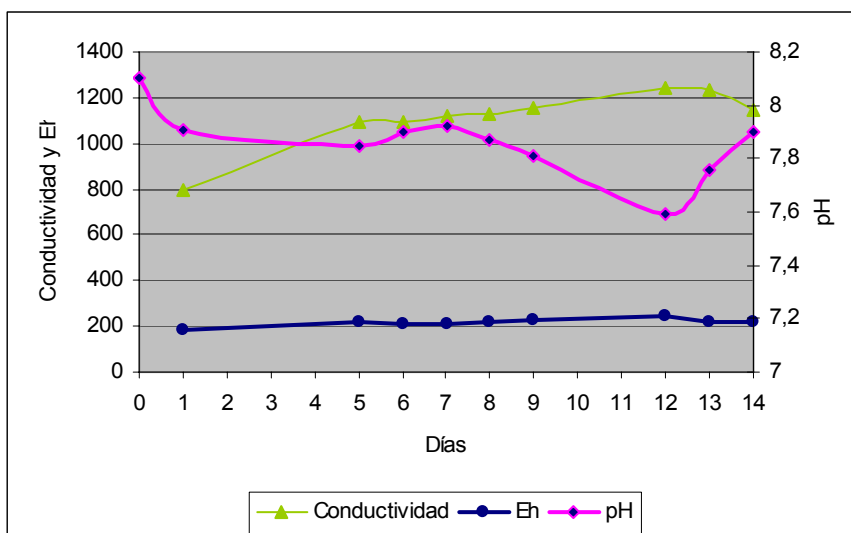


Fig. 76. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 978 mg/Kg con una reducción del 56.76 %.



En la Tabla 41 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo con una duración de 21 días.

Tabla 41. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N3

10N3			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.12	-	-
1	7.92	822	183
5	7.70	1119	215
6	7.91	1113	207
7	7.91	1050	210
8	7.90	1218	215
9	7.86	1045	222
12	7.54	1311	254
13	7.73	1260	212
14	7.90	1200	214
15	7.76	1174	176
19	7.72	1012	246
20	7.80	1184	224
21	7.84	1148	219

La Fig. 77 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

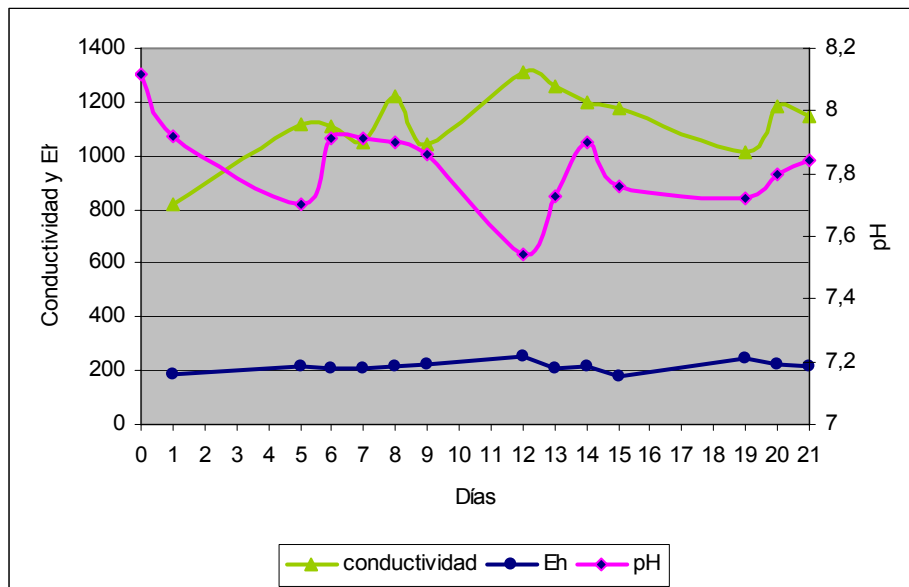


Fig. 77. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N3

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 930 mg/Kg con una reducción del 58.89 %.

En la Tabla 42 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo con una duración de 28 días.

Tabla 42. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N4

10N4			
Días	pH	Conductividad (µS/cm)	Eh (mV)
0	8.05		
1	7.88	839	190
5	7.64	1137	217
6	7.87	1189	206
7	7.90	1086	201
8	7.91	1218	228
9	7.91	1278	225
12	7.71	1332	276
13	7.46	1398	218



10N4			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
14	7.79	1287	209
15	7.77	1409	251
19	7.82	1277	253
20	7.90	1299	228
21	7.92	1289	216
22	7.82	1428	247
23	7.94	1372	249
26	7.95	1388	254
27	7.97	1353	262
28	8.00	1319	221

La Fig. 78 muestra la evolución de los parámetros estudiados

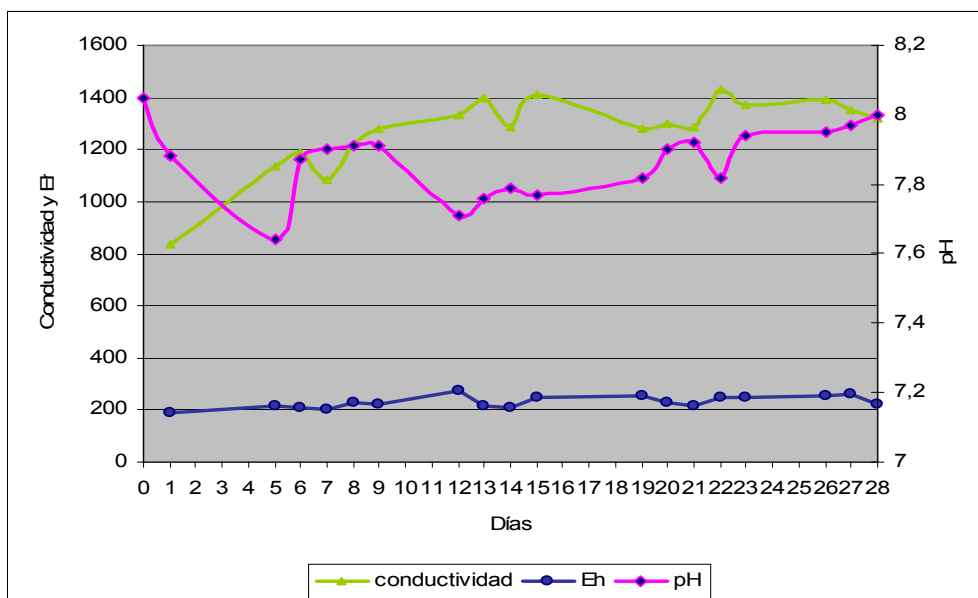


Fig. 78. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N4

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 818 mg/Kg con una reducción del 63.84 %.



En las Fig. 79, 80, 81 y 82 se muestran la evolución de los diferentes parámetros operativos en función del tiempo.

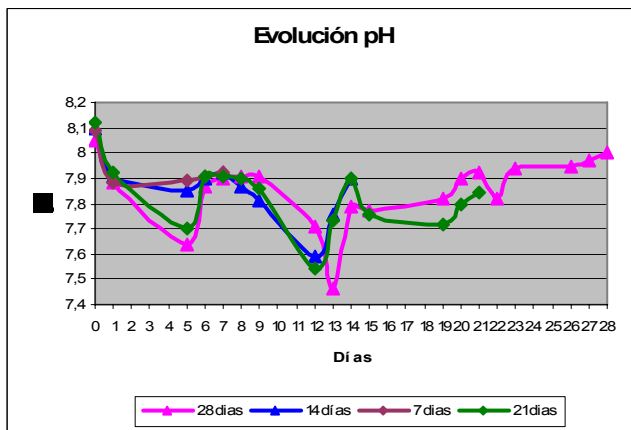


Fig. 79. Evolución del pH en función del tiempo

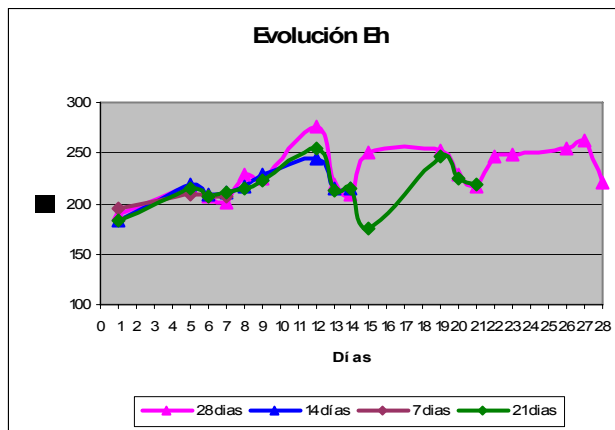


Fig. 80. Evolución del Eh en función del tiempo

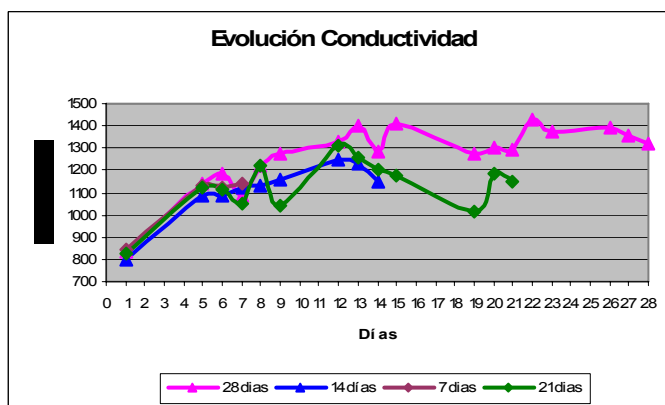


Fig. 81. Evolución de la Conductividad en función del tiempo

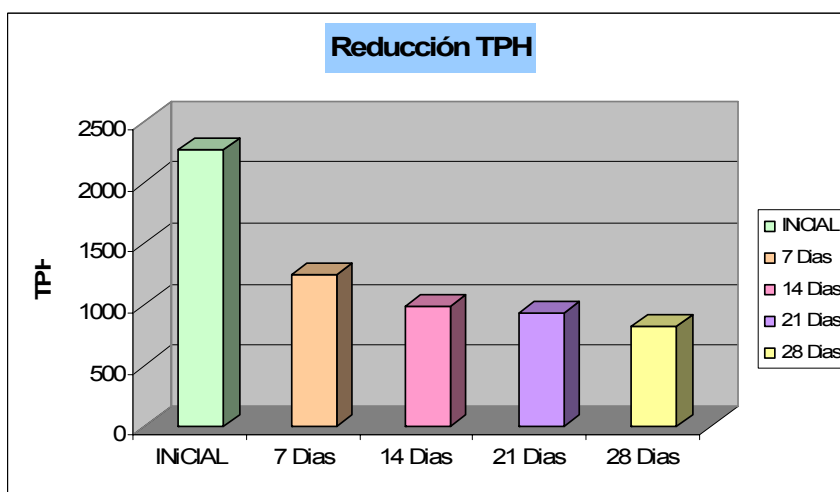


Fig. 82. Reducción de TPHs en función del tiempo en los ensayos al 10% de DP



A continuación se determinó la influencia de la aireación en esta serie de ensayos.

✓ **Ensayo al 10% (DP) p/v nutrientes (100:10:0,5) con aireación**

En la Tabla 43 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 43. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1A

10N1A			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.13	1099	179
1	7.98	1720	242
2	7.92	1740	257
3	7.88	1446	225
6	7.97	1490	240
7	8.00	1500	257
8	7.94	1421	274
9	7.97	1389	266
10	7.89	1640	246
13	7.96	1730	259
14	8.01	1700	273
15	8.05	1600	267
16	8.06	1401	280
17	8.09	1380	265
20	8.03	1690	265
21	8.10	1570	264
22	7.94	1690	262
23	8.03	1640	260
24	8.06	1730	256
27	8.20	1780	219
28	8.19	1900	249



La Fig. 83 muestra la evolución de las medidas realizadas

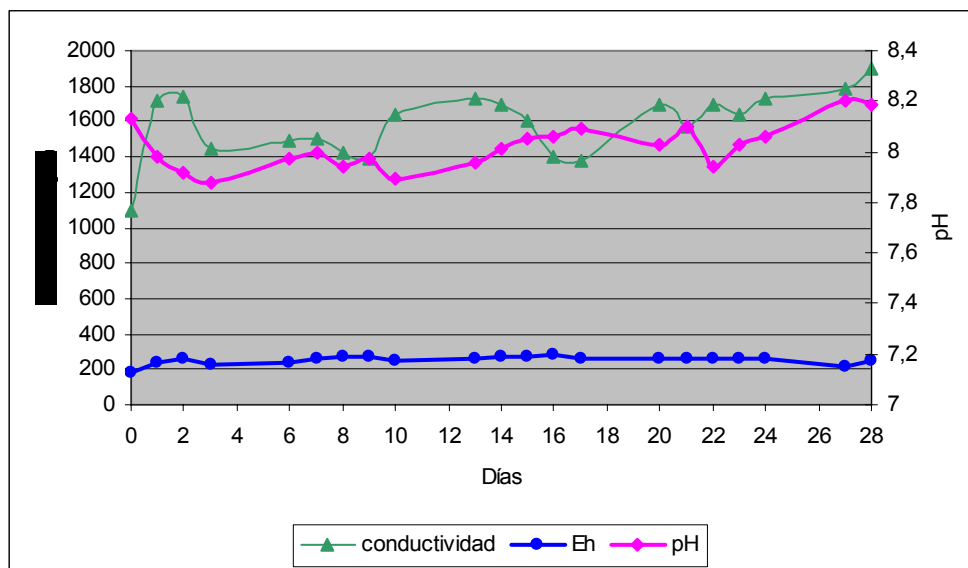


Fig. 83. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N1A

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 995 mg/Kg con una reducción del 56.01 %.

✓ **Ensayo al 10% (DP) p/v nutrientes (100:10:0,5) sin aireación**

En la Tabla 44 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 44. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2

10N2			
Días	pH	Conductividad (µS/cm)	Eh (mV)
0	8.22	889	218
1	7.85	1421	231
2	7.68	1490	276
3	7.66	1700	249
6	7.86	1720	191
7	7.89	1760	256
8	7.92	1650	270



10N2			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
9	7.81	1590	264
10	7.59	1840	238
13	7.91	1810	262
14	7.96	1720	270
15	7.98	1720	273
16	8.01	1700	270
17	8.03	1720	280
20	7.89	1740	276
21	8.07	1730	285
22	8.08	1700	270
23	8.11	1670	280
24	8.15	1670	262
27	8.17	1720	265
28	8.15	1660	223

La Fig. 84 muestra la evolución de los parámetros estudiados

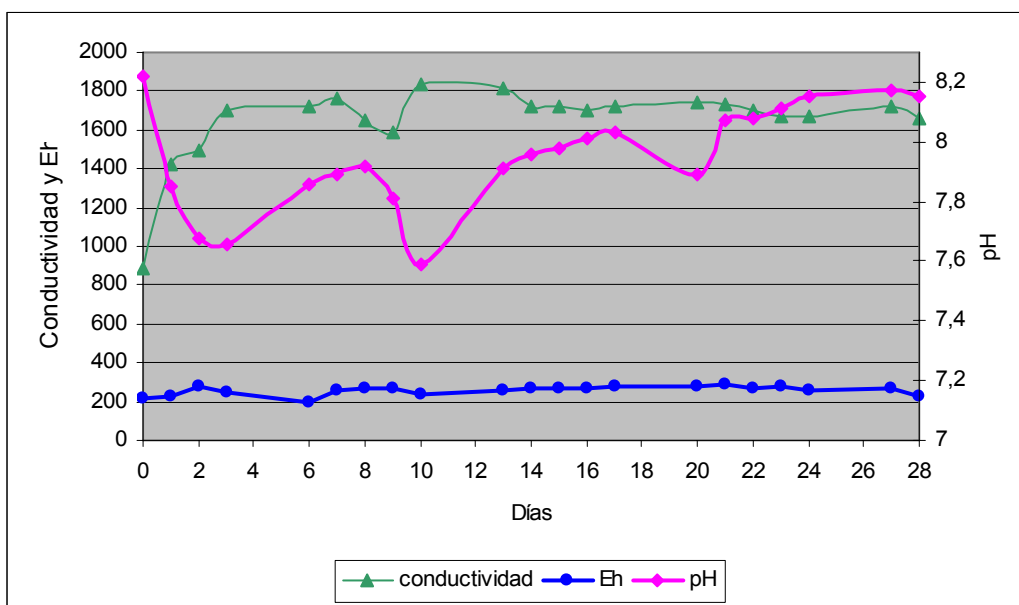


Fig. 84. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10N2



Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1020 mg/Kg con una reducción del 54.91 %.

La Fig. 85 muestra comparativamente la reducción de TPHs de los dos ensayos. Se puede observar un aumento de reducción de TPHs en los ensayos con aireación.

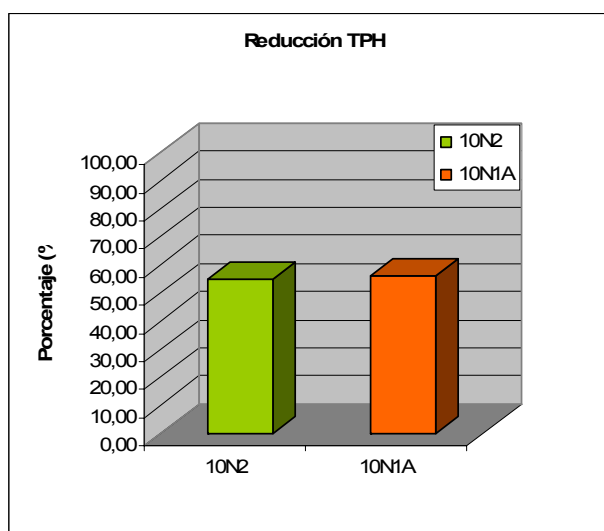


Fig. 85. Comparativa en la reducción de TPHs en los ensayos 10N1A y 10N2

La Fig. 86 muestra comparativamente la influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 10% de DP con y sin nutrientes

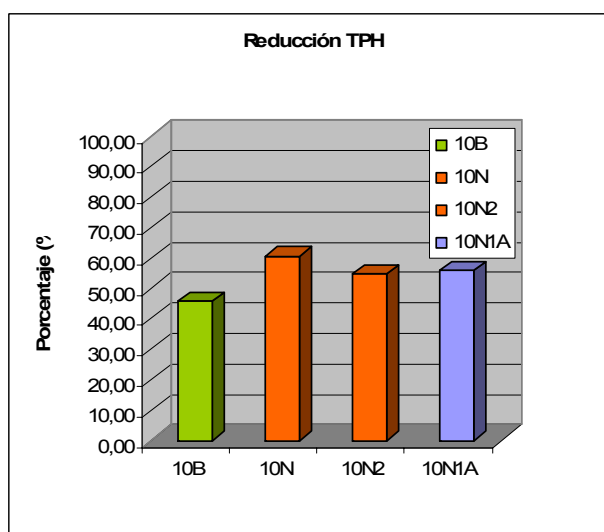


Fig. 86. Influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 10% de DP con y sin nutrientes en la reducción de TPHs



Se realiza una serie de ensayos en matraces al 20% de DP para optimizar los parámetros operativos para pasar a escala reactores y Planta Piloto

Influencia de la aireación

✓ Ensayo control 20B

En la Tabla 45 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 45. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20B

20B			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	8.25	1199	171
1	8.09	1469	241
2	8.13	1472	271
3	8.03	1666	257
6	8.14	1620	226
7	8.15	1680	254
8	8.13	1740	252
9	8.12	1750	241
10	8.15	1740	245
14	8.15	1740	275
17	8.07	1720	262
20	7.99	1710	244
22	8.03	1710	269
24	8.08	1720	261
28	8.15	1690	269
30	7.61	1760	222



La Fig. 87 muestra la evolución de las medidas realizadas.

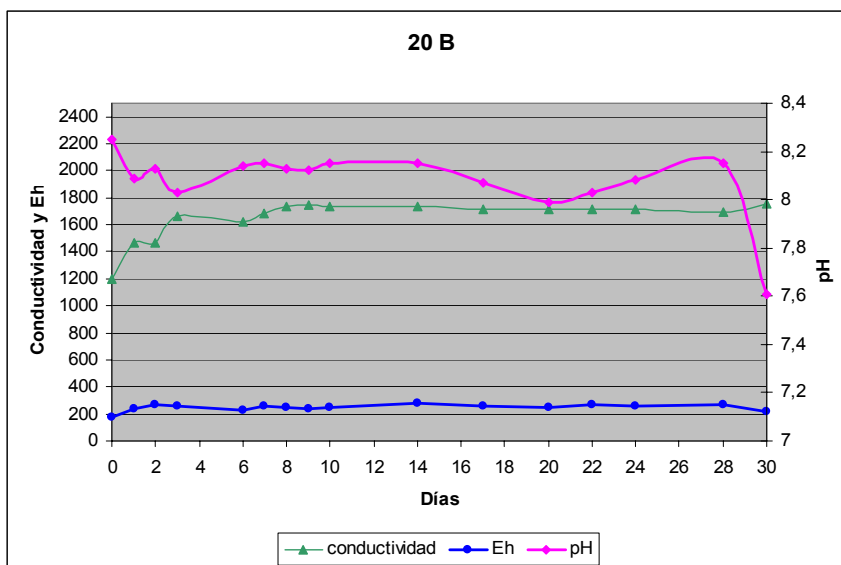


Fig. 87. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20B

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1800 mg/Kg con una reducción del 20.42 %.

✓ **Ensayo control con aireación 20BA**

En la Tabla 46 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 46. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20BA

20BA			
Días	pH	Conductividad (µS/cm)	Eh (mV)
0	8.06	1960	174
1	7.99	2099	234
2	8.03	2100	258
3	7.71	2500	258
6	7.83	2200	203
7	7.83	2210	211



20BA			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
8	7.82	2360	224
9	7.77	2340	218
10	7.73	2380	227
14	7.89	2420	269
17	7.90	2450	254
20	7.81	2420	207
22	7.84	2420	226
24	7.88	2470	260
28	8.00	2360	269
30	7.62	2280	202

La Fig. 88 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

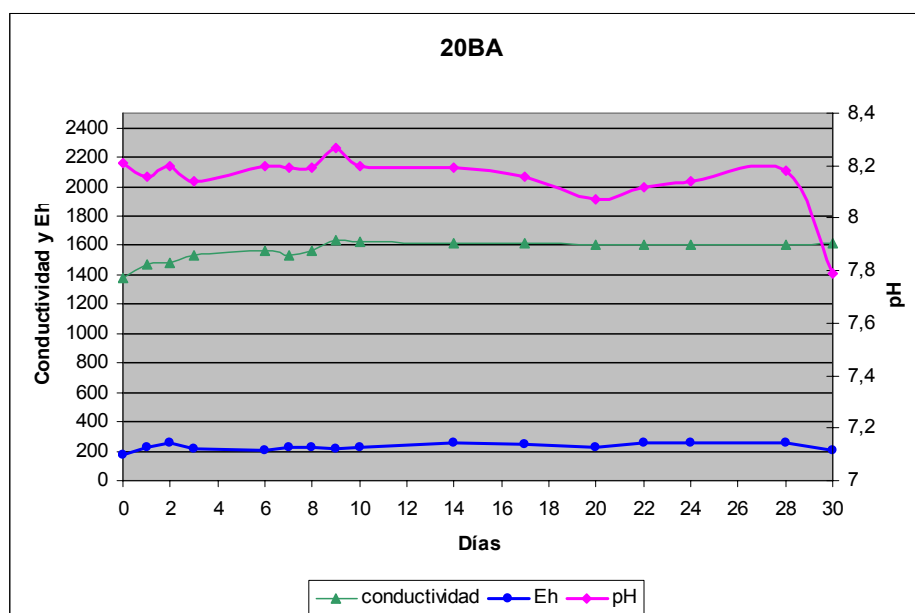


Fig. 88. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20BA

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1800 mg/Kg con una reducción del 25.82 %.



✓ **Ensayo con nutrientes (100:10:0.5)**

En la Tabla 47 se muestra la evolución de los parámetros ensayados.

Tabla 47. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20N

20N			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
0	8.06	1960	174
1	7.99	2099	234
2	8.03	2100	258
3	7.71	2500	258
6	7.83	2200	203
7	7.83	2210	211
8	7.82	2360	224
9	7.77	2340	218
10	7.73	2380	227
14	7.89	2420	269
17	7.90	2450	254
20	7.81	2420	207
22	7.84	2420	226
24	7.88	2470	260
28	8.00	2360	269
30	7.62	2280	202

La Fig. 89 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

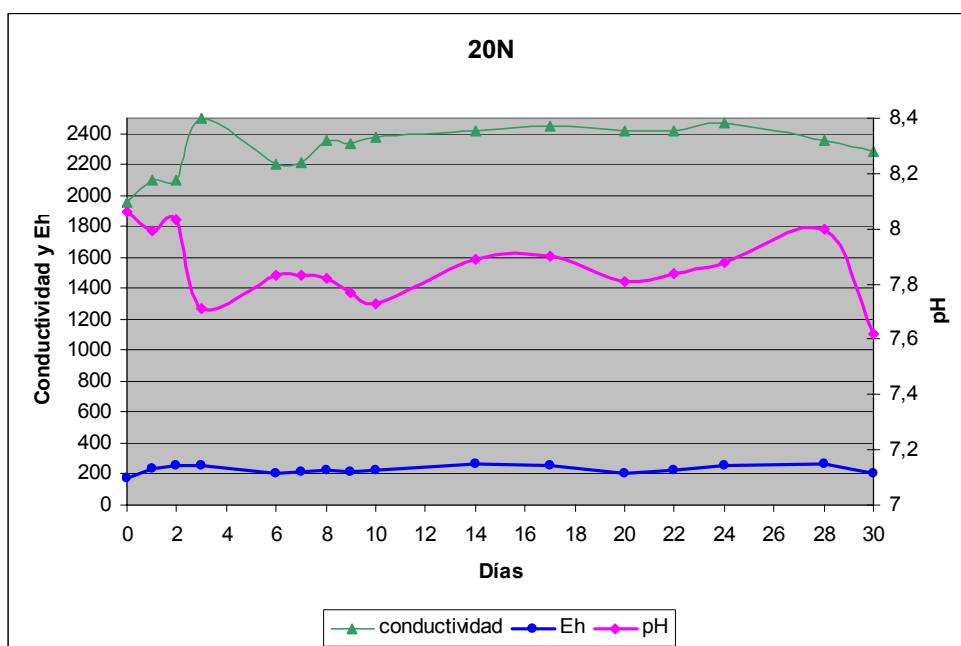


Fig. 89. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20N

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1200 mg/Kg con una reducción del 46.95 %.

✓ **Ensayo con nutrientes (100:10:0.5) y aireación 20NA**

En la Tabla 48 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.

Tabla 48. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20NA

20NA			
Días	pH	Conductividad (µS/cm)	Eh (mV)
0	8.16	1640	193
1	8.09	2020	222
2	8.10	2020	250
3	8.01	2190	243
6	8.06	2250	208
7	8.05	1880	191
8	8.04	2340	198



20NA			
Días	pH	Conductividad (μS/cm)	Eh (mV)
9	7.99	2330	200
10	7.90	2340	202
14	8.03	2600	249
17	8.04	2560	244
19	7.96	2600	211
21	8.02	2620	218
23	8.03	2650	249
27	8.12	2680	249
29	7.74	2780	189

La Fig. 90 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

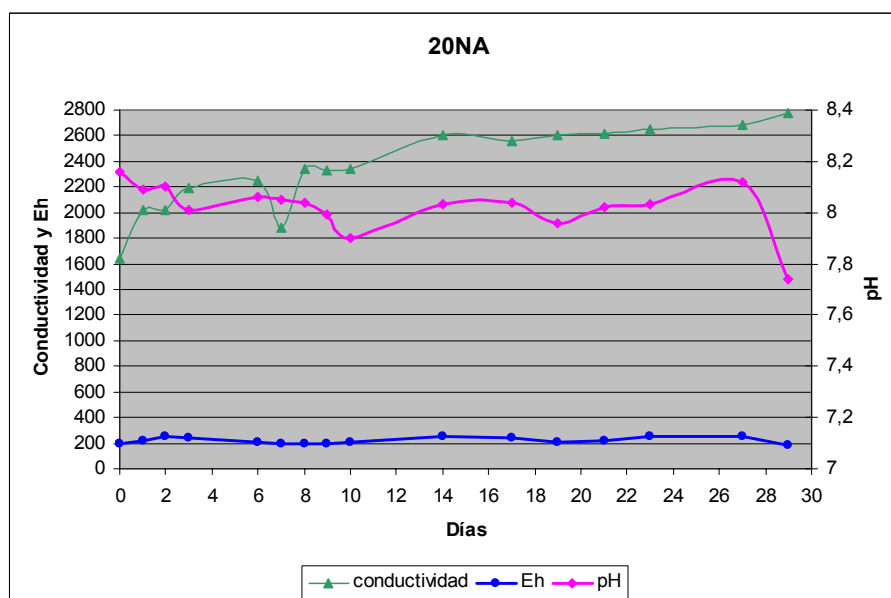


Fig. 90. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 20NA

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 1345 mg/Kg con una reducción del 40.54 %.



En estos ensayos se observa una influencia de la adición de nutrientes en la reducción de TPHs, sin embargo la adición de aire en las condiciones estudiadas no tiene una influencia significativa, por lo que los ensayos a escala reactores se realizaron sin adición de aire.

La Fig. 91 muestra comparativamente la influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 20% de DP con y sin nutrientes.

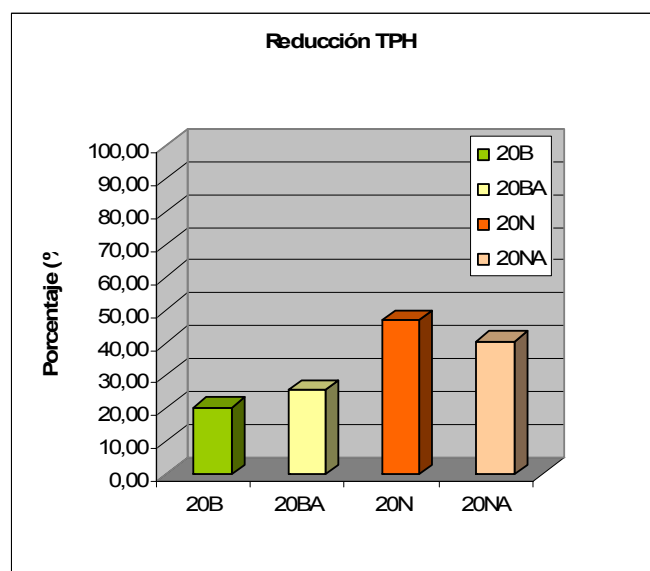


Fig. 91. Influencia de la aireación en función de los diferentes ensayos realizados al 20% de DP con y sin nutrientes en la reducción de TPHs

Por ultimo se realizó un ensayo al 10% de DP para determinar la influencia de los microorganismos degradadores desarrollados durante el ensayo de tratabilidad 10N al inocularlos sobre un nuevo ensayo con las mismas condiciones operativas.

En la Tabla 49 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en la realización del ensayo.



Tabla 49. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10NLA

10NLA			
Días	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)
0	7.93	2580	186
1	8.00	2580	216
2	8.05	2550	248
3	7.86	2650	226
6	7.88	2600	247
7	7.95	2530	193
8	7.94	2590	195
9	7.97	2600	193
10	7.99	2600	190
14	7.97	2780	250
17	7.91	2810	246
20	7.81	4350	254
22	7.93	4240	223
24	7.90	4270	240
28	7.99	4290	249
30	7.70	3340	193

La Fig. 92 muestra la evolución de los parámetros estudiados.

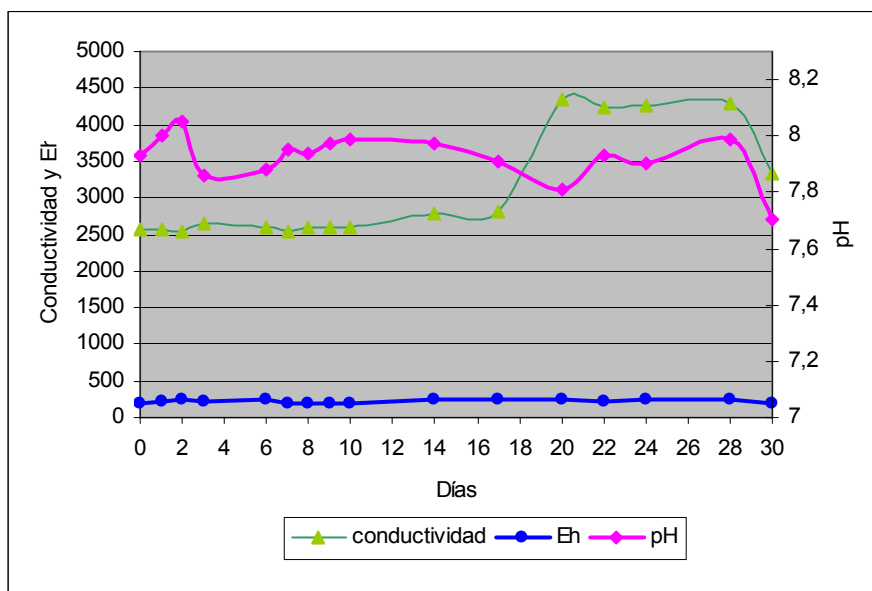


Fig. 92. Evolución de los parámetros estudiados en el ensayo 10NLA

Los TPHs finales del residuo tratado disminuyen a 848 mg/Kg con una reducción del 62.51 %.

- *Biotratamientos en reactores escala laboratorio (IGME)*

Se realizaron tres ensayos comparativos todos al 20% de densidad de pulpa, uno en condiciones control (Reactor 1), otro con adición de nutrientes en relación 100/10/0.5 (Reactor 2) y el tercero con nutrientes 100/10/0.5 y surfactante no iónico (Reactor 3) con dosificación 250 mg surfactante/kg de residuo. La duración fue de 28 días.

Se fueron tomando muestras semanalmente en cada uno de los reactores y analizando el contenido de TPHs para estudiar la evolución de los mismos.

La evolución del ensayo se muestra en la Tabla 50.



Tabla 50. Evolución de los parámetros estudiados en los reactores

pHs			Eh (mV)			Conductividad (µS/cm)		
Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3
8.14	8.10	8.08	196	191	189	622	1820	1880
7.87	7.70	7.69	240	244	247	898	2110	2170
8.12	7.77	7.73	228	241	247	960	2160	2220
8.15	7.79	7.82	228	242	237	986	2160	2230
8.15	7.83	7.83	222	234	230	1004	2180	2260
8.34	8.08	7.98	238	247	254	948	1970	2080
8.29	8.12	7.94	235	240	250	960	2020	2120
8.34	8.21	8.03	215	221	231	960	2020	2120
8.40	8.23	8.08	217	228	228	957	1990	2110
8.38	8.25	8.09	228	238	246	1009	2070	2200
8.38	8.24	8.14	233	237	252	973	2010	2110
8.38	8.13	8.06	213	216	223	1058	2170	2340
8.43	8.18	8.10	235	214	235	1058	2210	2340
8.30	8.14	8.07	212	221	242	1080	2180	2300
8.42	8.29	8.33	232	233	239	1023	2080	2140
8.42	8.12	8.17	222	230	249	1096	2130	2190

Las Fig. 93, 94 y 95 muestran la evolución de los parámetros estudiados.

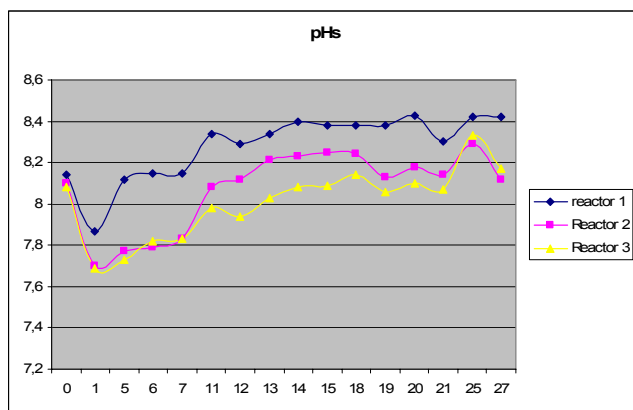


Fig. 93. Evolución del pH en función del tiempo

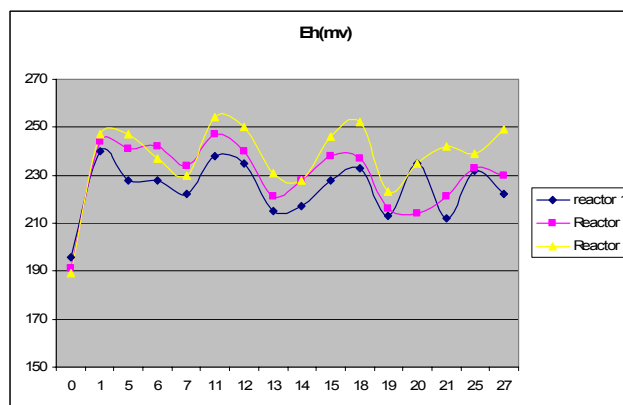


Fig. 94. Evolución del Eh en función del tiempo

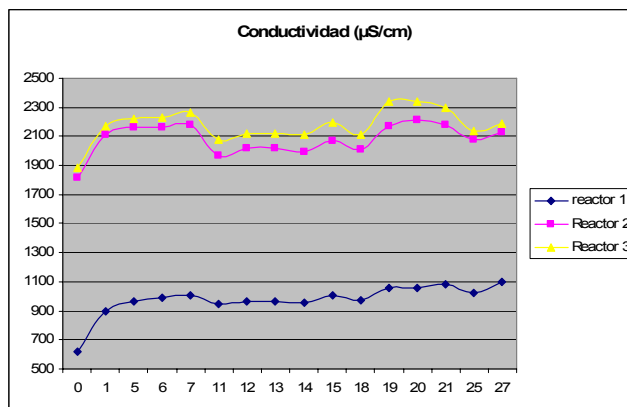


Fig. 95. Evolución de la Conductividad en función del tiempo

En la Fig. 96 están representados la reducción del contenido de TPHs en función del tiempo.

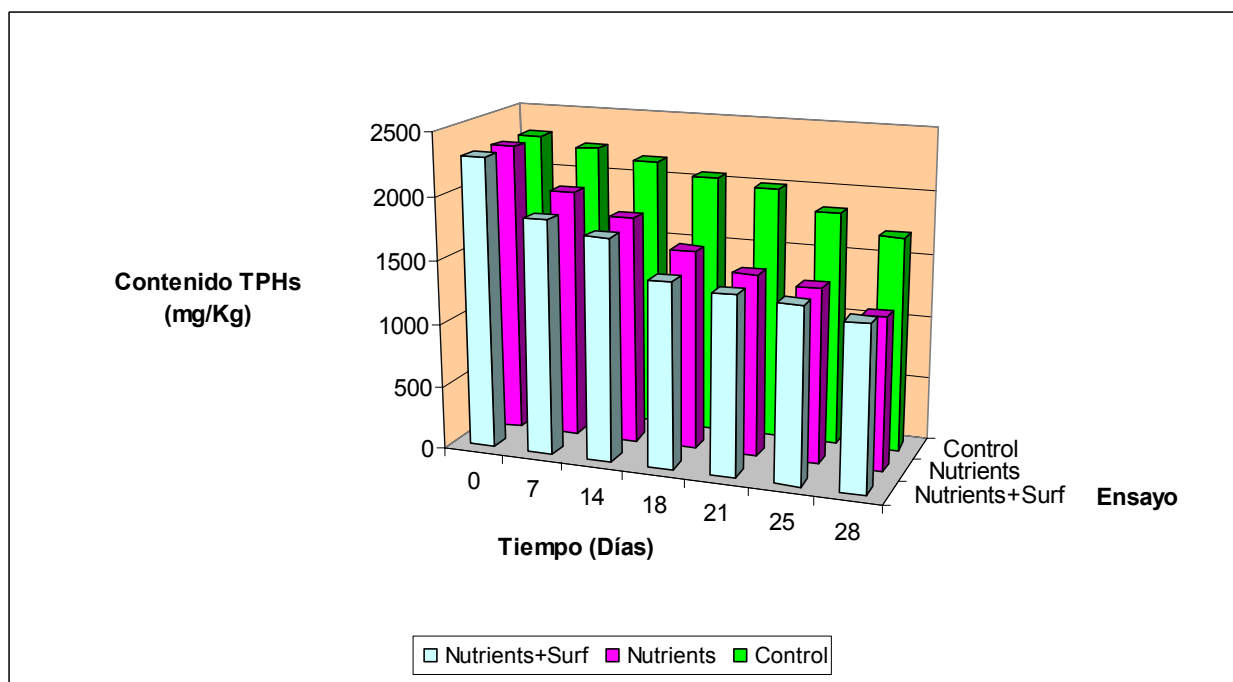


Fig. 96. Reducción del contenido de TPHs de los ensayos en reactores

En estos ensayos se ha comprobado que no hay diferencias notables con la adición de surfactante, de hecho en este caso se ha obtenido un contenido final de TPHs de 1210 mg/Kg con nutrientes frente a 1300 mg/Kg con nutrientes y surfactante.



A tenor de estos resultados los ensayos en Planta Piloto se han realizado comparativamente entre ensayos control y con adición únicamente de nutrientes.

3.3.5. Biorreactores escala Planta Piloto (IGME)

Se llevaron a cabo ensayos en la Planta Piloto del IGME en las condiciones que se han descrito anteriormente:

- 20% de densidad de pulpa
- Reactores de 60 L
- Aireación mediante air-lift
- Ensayo control sin adición de nutrientes
- Ensayo con adición de nutrientes 100/10/0.5
- Duración del ensayo 28 días

Durante la realización del ensayo el caudal de aireación en cada reactor ha sido de:

- 9 litros/minuto para el sistema de arrastre / agitación
- 3 litros / minuto para los difusores de burbuja fina



Fig. 97. Ensayos en Planta Piloto de bioairlift

Durante el ensayo se fueron tomando periódicamente muestras de los biorreactores analizándose el contenido de TPHs.



Para el estudio de las condiciones operativas se realizó un ensayo previo en el Reactor 3 con una densidad de pulpa del 10%. La Tabla 52 muestra la evolución de los parámetros medidos y Fig. 98 muestra la reducción obtenida de TPHs.

Tabla 51. Evolución de los parámetros estudiados en el Reactor 3

Tiempo (días)	Reactor 3			
	pHs	Eh(mV)	Cond (µS/cm)	T ^a (°C)
0	7.32	190	1234	29.0
1	7.67	270	1500	28.0
4	7.77	273	1520	28.4
5	7.66	224	1880	30.5
6	7.69	239	1920	29.7
7	7.71	196	1970	31.9
8	7.72	249	1970	31.6
11	7.76	238	1920	30.1
13	7.82	238	1980	30.5
14	7.82	237	2000	30.6
15	7.88	248	1900	30.0
18	7.88	257	2070	30.7
19	7.87	225	2010	31.2
20	7.83	245	2080	29.9

Tabla 52. Reducción de TPHs en Reactor 3

Ensayo PP 10%

	Tiempo (días)	TPHs
Muestra inicial	0	2418.7
Muestra intermedia	11	1170
Residuo Final	20	995

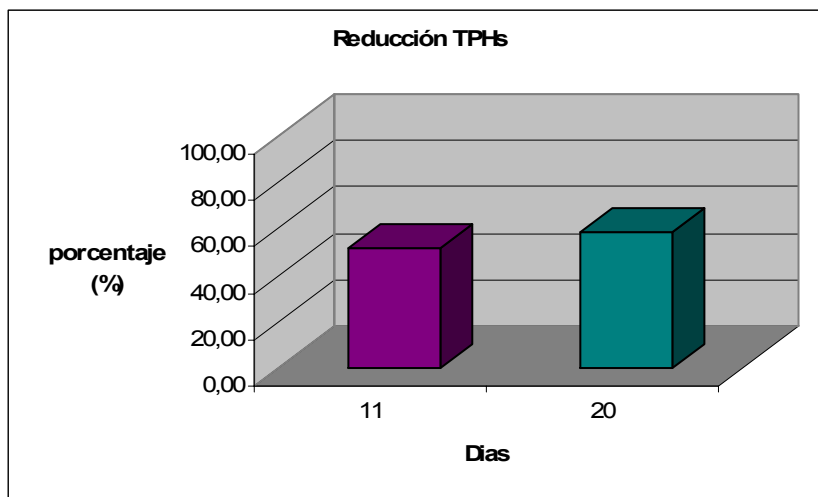


Fig. 98. Reducción de TPHs en Reactor 3

El ensayo en Planta Piloto al 20% se ha realizado utilizando el Reactor 2 y 3, con desgasificadores rellenos de carbón activo.



Fig. 99. Biorreactores



Fig. 100. Sistema de control de la aireación



Fig. 101. Detalle tapa lateral



Fig. 102. Introducción de la muestra en reactor

La evolución del ensayo se muestra en la Tabla 53:

Tabla 53. Evolución de los parámetros estudiados en los reactores

Tiempo (días)	pHs		Eh (mV)		Cond (μS/cm)		T ^a (°C)	
	Reactor 3	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 2
0	8.37	8.54	208	212	1920	741	19.0	18.2
1	8.23	8.31	185	192	2370	1033	26.6	25.1
2	8.26	8.34	238	217	2490	1120	27.2	26.5
3	8.17	8.34	237	243	2680	1244	30.5	28.0
6	8.39	8.45	236	240	2430	1176	25.9	25.2
7	8.29	8.37	252	241	2480	1224	27.8	26.9
8	8.27	8.35	232	224	2690	1344	31.4	30.5
12	8.29	8.36	237	242	2630	1301	30.7	29.4
16	8.31	8.35	216	191	2510	1319	28.4	28.4
18	8.28	8.37	192	218	2620	1460	29.4	30.0
19	8.32	8.38	182	184	2640	1370	29.3	29.3
20	8.44	8.37	244	237	2530	1315	28.6	27.9
23	8.36	8.45	237	240	2760	1401	28.8	28.4
24	8.37	8.47	252	242	2700	1400	28.3	28.3
25	8.31	8.37	236	196	2770	1421	28.3	29.4
28	8.39	8.52	242	241	2940	1443	28.7	27.9



Las Fig. 103, 104, 105 y 106 muestran la evolución de los parámetros estudiados.

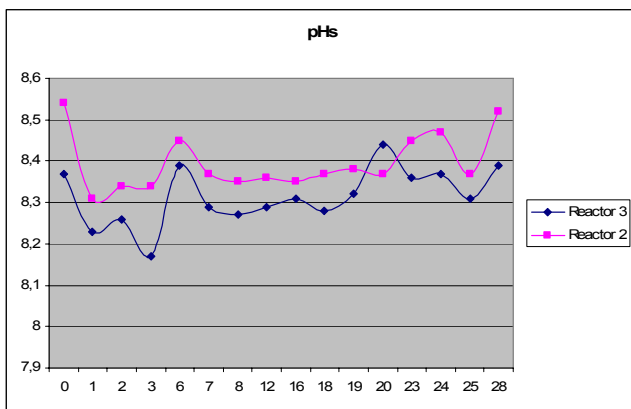


Fig. 103. Evolución del pH en función del tiempo

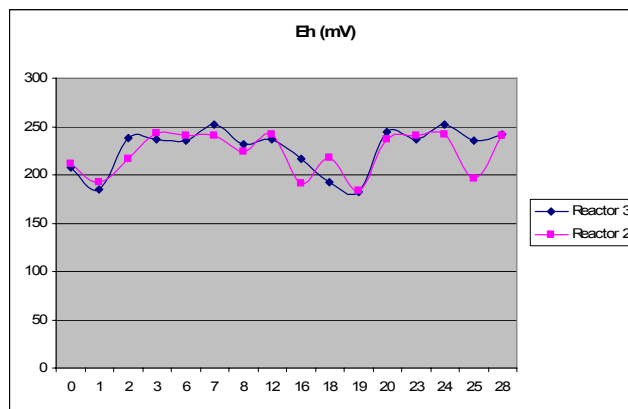


Fig. 104. Evolución del Eh en función del tiempo

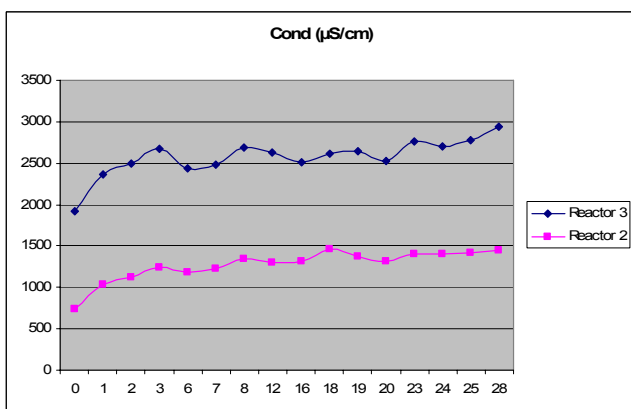


Fig. 105. Evolución de la Conductividad en función del tiempo

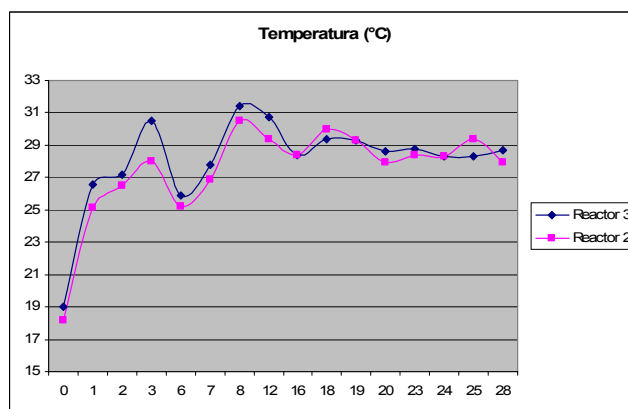


Fig. 106. Evolución de la Temperatura en función del tiempo

En la Fig. 107 está representada la reducción del contenido de TPHs para estos ensayos.

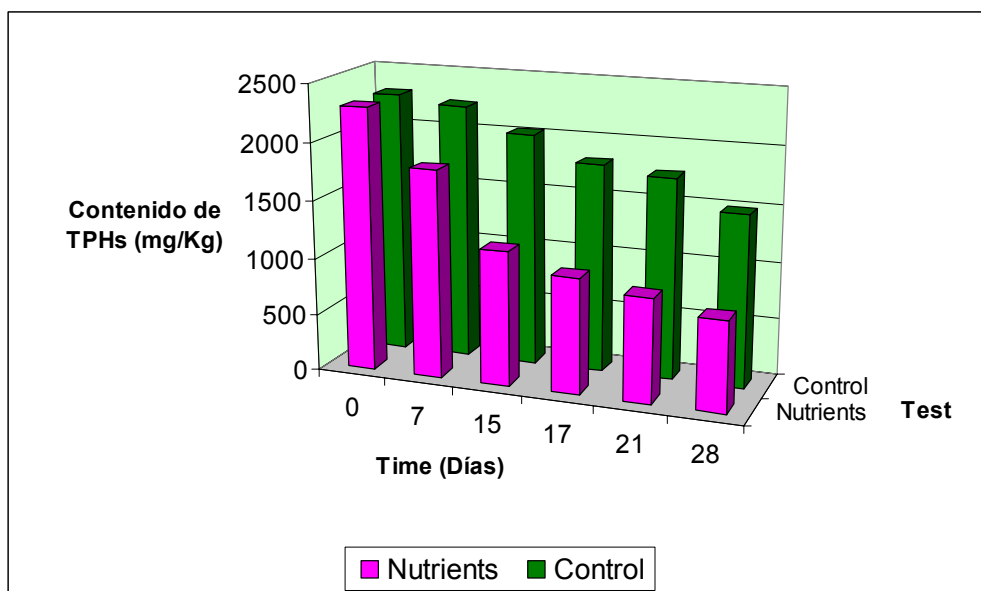


Fig. 107. Evolución del contenido de TPHs en los ensayos llevado a cabo en Planta Piloto

Como puede observarse la reducción de TPHs obtenida en el ensayo con adición de nutrientes ha sido desde 2243 mg/Kg a 790 mg/kg, alcanzando una eliminación de TPHs del 65% comparativamente al control que fue del 35%.

En la Tabla 54 se muestra los resultados de contenido de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 y rendimientos de eliminación de hidrocarburos de la muestra final con nutrientes que es la que ha obtenido mejores resultados.

Tabla 54. Contenido en hidrocarburos alifáticos y aromáticos con separación de cadenas C10-C40 de la muestra final óptima del ensayo en Planta Piloto

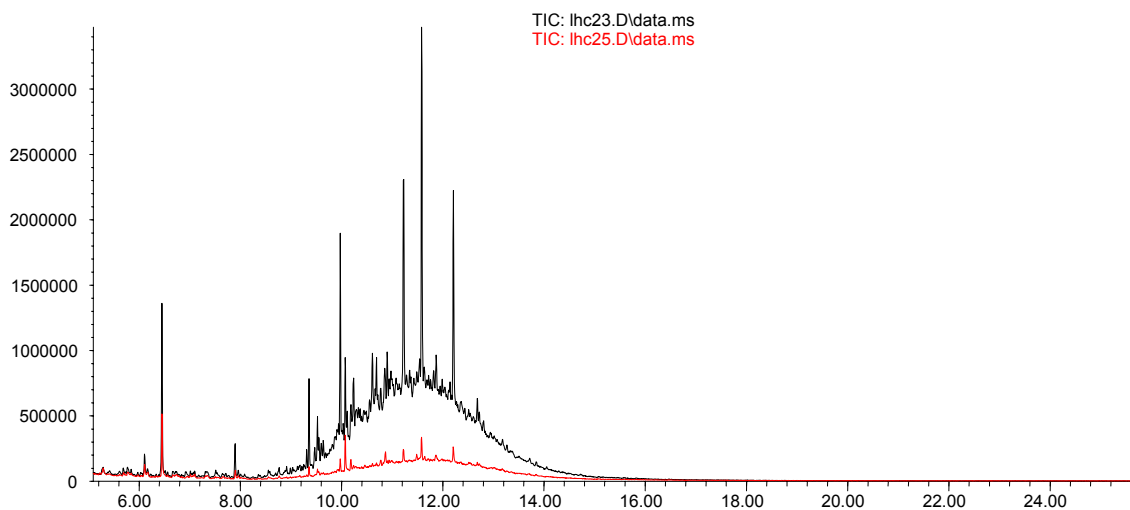
Contenido de hidrocarburos (mg/kg)	Muestra inicial	Muestra final Planta Piloto 20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%)
Alifáticos			
C10-C12	5.4	< 3	-
C12-C16	396.2	77	80.4
C16-C21	837.7	263	68.6
C21-C35	446	374	16.0
C35-C40	18.3	< 3	-
Total alifáticos	1703.6	714	58



Contenido de hidrocarburos (mg/kg)	Muestra inicial	Muestra final Planta Piloto 20% 100/10/0.5	Reducción de hidrocarburos (%)
Aromáticos			
C10-C12	< 3.0	< 3	-
C12-C16	90.3	< 3	
C16-C21	274.6	19.6	92.9
C21-C35	163.6	35.5	78.3
C35-C40	11.3	< 3	-
Total aromáticos	539.8	62.7	88
Total C10-C40	2243.4	777	65

En la Fig. 108 se muestra el perfil cromatográfico de la muestra final frente a la muestra inicial. Se observa la gran degradación de los hidrocarburos sufrida al cabo del tiempo.

Abundance



Time-->

Fig. 108. Cromatograma de iones totales de la muestra inicial (negro) y de la muestra final óptima del ensayo en Planta Piloto (rojo), obtenido mediante GC/MS

Como puede observarse, se han obtenido unos rendimientos elevados, del orden del 58% de eliminación de hidrocarburos alifáticos y del 80% para aromáticos,



mediante tratamiento en biorreactores, lo que podría suponer una alternativa viable para el tratamiento de este tipo de lodos residuales.

Esta muestra final óptima ha sido sometida a evaluación de su ecotoxicidad.

3.4. Caracterización ecotoxicológica del residuo final

La disminución del contenido en contaminantes durante el procedimiento de recuperación de suelos o residuos, no es suficiente para valorar la ausencia de riesgo ambiental, especialmente en mezclas tan complejas como los hidrocarburos. Es necesario realizar ensayos de toxicidad que permitan medir los efectos reales de los contaminantes que aún permanecen en la muestra y los posibles metabolitos sobre diferentes organismos. Además, estos ensayos permiten valorar la eficacia de los diferentes tratamientos desde un punto de vista ecotoxicológico y compararlos entre sí.

En la Tabla 55 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de toxicidad realizado en el microcosmos (sistema multiespecies MS-3) con la muestra inicial de lodo y las muestras descontaminadas. La muestra inicial de lodo fue tóxica para los organismos del suelo y no mostró toxicidad para los organismos acuáticos. En los ensayos realizados con los residuos descontaminados se observó una disminución de la toxicidad para los invertebrados terrestres (lombriz) y microorganismos. Los residuos obtenidos tras el tratamiento de recuperación no provocaron efectos (mortalidad) sobre los invertebrados terrestres; aunque se observó disminución en el peso. Este efecto podría explicarse como resultado de la ausencia de materia orgánica y la textura arcillosa que dificulta su movilidad.

El residuo descontaminado en biorreactor vio incrementada su toxicidad, respecto a la muestra inicial, cuando se realizó el ensayo de mineralización del carbono. Sin embargo, estos resultados sólo indican que este suelo tiene una menor población microbiana, probablemente como consecuencia de la alta degradación de hidrocarburos conseguida por este método. Para ver la toxicidad de estos residuos debemos estudiar sus efectos sobre poblaciones no adaptadas a este tipo de contaminación.

Para ello se realizaron los ensayos con mezclas del residuo con un suelo natural a diferentes diluciones. En todas las muestras de lodo recuperadas no se observó



toxicidad sobre los microorganismos a partir de la concentración 50%, excepto en la muestra LF2. Sin embargo, en esta muestra también se observa una notable reducción de toxicidad respecto al lodo inicial con valores de $EC_{50}=103$ (79-175) % (p/p) para la muestra recuperada y $EC_{50}=54$ (43-66) % (p/p) en la muestra inicial.

**Tabla 55. Resultados de los análisis de toxicidad con la muestra inicial de residuo y las muestras procedentes de los procesos de recuperación obtenidos en el ensayo multiespecies MS-3**

Muestra	Porcentaje de inhibición respecto al control (%)								
	Lombriz		Plantas						Microorganismos
			Triticum aestivum		Brassica napus		Trifolium pratense		
	Mortalidad	Peso	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento	Germinación	Crecimiento	Mineralización de Carbono
Lodo inicial	10±0	NE	57±9	63±6	56±17	72±32	90±11	66±13	47±3
B	NE	27±2a	NE	64±10a	89±4a	73±20a	79±12	35±5a	74±6a
L0	NE	23±1a	71±14	64±8a	62±11b	82±12a	63±9	56±7ab	50±4b
LF1	NE	34±2a	NE	67±6a	76±8ab	84±12a	68±6	72±8b	43±4b
LF2	NE	31±2a	NE	82±8a	62±6b	73±10a	76±6	61±6ab	51±4b

NE. No se observaron diferencias significativas con el control ($P < 0.05$) por el procedimiento LSD



En el ensayo con plantas (*triticum aestivum*, *brassica napus* y *trifolium pratense*) no se observó disminución de los efectos sobre la emergencia y crecimiento de semillas en las muestras descontaminadas con respecto a la muestra inicial, excepto en la germinación de *triticum aestivum*. Estos resultados indican que las características fisicoquímicas del residuo son determinantes en el crecimiento de las plantas y enmascaran los posibles efectos tóxicos. El efecto de la matriz (suelo muy arcilloso) retrasa la emergencia de las semillas y por tanto su desarrollo es más lento y se observan efectos en el crecimiento, que no son debidos a los contaminantes de las muestras ensayadas. Sin embargo, este efecto sobre la germinación y el crecimiento debe ser considerado si se pretende la aplicación de estos residuos en el suelo.

Los lixiviados recogidos de las columnas del ensayo de microcosmos no mostraron toxicidad para organismos acuáticos, lo que podría explicarse por la escasa movilidad de los contaminantes.

Si comparamos los diferentes tratamientos de descontaminación entre sí, no se observan diferencias de toxicidad, a pesar de que la eliminación de hidrocarburos obtenida en el procedimiento en biorreactores es más efectiva. Esto es debido a que por debajo de un determinado umbral el contenido de hidrocarburos en el suelo no produce toxicidad aguda para los organismos de ensayo. En todos los casos las concentraciones alcanzadas son suficientemente bajas para que no se observe toxicidad, con la excepción de la muestra LF2 en el ensayo de microorganismos siguiendo la metodología OCDE.

Tabla 56. Datos de toxicidad para los microorganismos en el ensayo de mineralización de carbono a diferentes concentraciones siguiendo la metodología estándar de la OCDE

Concentración de suelo contaminado (% w/w)	Porcentaje de inhibición respecto al control (%)				
	Lodo	B	LO	LF1	LF2
100 %	78±7	85±5	48±3	48±3	49±3
50 %	54±5	NE	NE	NE	26±1
25 %	35±4	-22±1	NE	NE	15±1
12.5 %	19±2	-35±2	NE	NE	17±1

Nota. Los datos en cursiva indican una activación respecto al suelo control y de dilución.
NE. No se observaron diferencias significativas con el control ($P < 0.05$) por el procedimiento LSD



Como un objetivo adicional, y en vista de la escasa toxicidad aguda encontrada en las muestras, se ha optado por el desarrollo de nuevos ensayos de ecotoxicidad más sensibles y en los que tengan menos influencia las características fisicoquímicas del suelo y por tanto más adecuados para la caracterización de lodos. Se ha estudiado la utilidad de tres tipos de ensayos:

- Toxicidad de los extractos orgánicos de los suelos para organismos acuáticos
- Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas
- Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos del suelo

Para estudiar la aplicabilidad de estos métodos, además del estudio del residuo, objeto de este proyecto, se han utilizado distintos suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo (diesel y gasolina), obtenidos en el mismo emplazamiento y con diferentes niveles de contaminación.

Toxicidad de los extractos orgánicos para organismos acuáticos

El estudio de la toxicidad de los suelos se puede realizar a partir de los extractos acuosos y de los extractos orgánicos de los mismos. En los métodos estandarizados se recurre al uso de agua o soluciones acuosas para la extracción de contaminantes, que podrían correlacionarse con efectos reales de “lixiviación”, por lo que se admite que tienen mayor relevancia medioambiental ya que reflejan situaciones reales. Sin embargo, las extracciones con disolventes orgánicos, aunque menos realistas, permiten una mayor extracción de contaminantes y, por tanto, suponen un “peor caso posible”, cubriendo el riesgo a largo plazo. En este proyecto se ha valorado la utilización de extractos obtenidos con disolventes orgánicos en la caracterización y, especialmente, en el seguimiento de los procesos de recuperación.

Una vez optimizados los métodos de extracción se realizó el análisis de toxicidad de los extractos para los diferentes organismos acuáticos. Se ha comprobado que estos hidrocarburos solo son tóxicos para daphnias, no observándose efecto en los ensayos realizados con algas y células de peces.

Como indicamos anteriormente, para validar estos ensayos se utilizaron diferentes muestras contaminadas, obtenidas en el mismo emplazamiento y recuperadas por el procedimiento de lavado de suelos. En las muestras contaminadas con



hidrocarburos se observó toxicidad acorde con la concentración de hidrocarburos en la muestra, mientras que en los ensayos realizados con el suelo recuperado por lavado ($\text{THP} < 100 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) no se observó ningún efecto sobre la mortalidad de daphnia.

Una vez puesto a punto el método se ensayaron los residuos procedentes de los distintos tratamientos de recuperación incluidos en este proyecto (Tabla 57). En los ensayos realizados con los residuos descontaminados por landfarming se observó una disminución de la toxicidad con respecto a la muestra inicial. Sin embargo, las muestras descontaminadas en biorreactor mostraron una mayor toxicidad a pesar de la disminución de hidrocarburos totales determinada por análisis químico. Esto podría ser explicado por la formación de metabolitos durante el proceso de recuperación que aumentan la toxicidad de la muestra. Sin embargo, son necesarios más ensayos para confirmar estos resultados.

Tabla 57. Toxicidad para *Daphnia* de los extractos orgánicos obtenidos de las muestras iniciales de lodo y los lodos descontaminados, expresada como EC_{50}

	Lodo	B	LO	LF1	LF2
EC_{50} $\mu\text{l/ml}$	0.88 (0.64-1.28)	0.50 (0.25-0.64)	3.84 (3.12-5.36)	1.04 (0.80-1.92)	1.04 (0.88-2.48)

Efectos de hidrocarburos sobre la fotosíntesis y la respiración en plantas

El ensayo estándar de plantas (OCDE N° 208) utiliza como parámetros de ensayo los efectos sobre la germinación y crecimiento. El uso de nuevos parámetros de medida subletales como los efectos en la fotosíntesis y apertura estomática podrían ser más sensibles y permitirían medir efectos a más largo plazo. Para estudiar la utilidad de estos parámetros en suelos o residuos contaminados con hidrocarburos, se realizaron ensayos con dos especies de plantas: *Triticum aestivum* y *Brassica napus*, cuyos resultados se mostraron en el informe anterior. En este ensayo se vio que los efectos sobre la fotosíntesis y la apertura estomática dependían de la especie de planta usada. En consecuencia se buscaron nuevas especies de plantas más sensibles que permitieran obtener mejores respuestas de toxicidad y se seleccionaron aquellas variables que se pueden obtener a partir de la curva de fluorescencia, que permitan determinar de forma cuantitativa los efectos dosis-respuesta de los contaminantes.



En el estudio inicial a una única dosis se comprobó que las especies que daban mayores respuestas eran *Helianthus annuus*, *Zea mays* y *Avena sativa*. Estas especies fueron seleccionadas para el ensayo a diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos dependieron del tipo de contaminante, tiempos de ensayo y de la especie de planta ensayada. Los efectos medidos sobre la apertura estomática y sobre la fotosíntesis mostraron una relación dosis-respuesta. Los efectos obtenidos mediante la medida de conductancia fueron en general más sensibles que los efectos sobre los parámetros tradicionales (germinación de semillas y crecimiento). Así, *Zea mays* mostró valores EC_{50} de 7291 y 5388 mg kg⁻¹ suelo, para aceite mineral y diesel respectivamente. En el caso de la fluorescencia la sensibilidad fue similar a los ensayos obtenidos con los parámetros tradicionales, sin embargo dependió de las variables medidas, flujo de energía, rendimiento (ϕP_0) o vitalidad (Plabs). Aunque es necesario, continuar los trabajos para mejorar el diseño experimental, podemos concluir que estos métodos son útiles debido a que proporcionan una mayor información sobre los efectos en la fisiología de la planta, no son invasivos y la influencia de las características fisicoquímicas del suelo debería ser menor. Especialmente, la fluorescencia ofrece una gran cantidad de información aunque su interpretación es complicada.

Efectos en actividades enzimáticas de microorganismos

La toxicidad de los contaminantes en el suelo para los microorganismos se determina mediante los efectos sobre las funciones que éstos desarrollan en el suelo. Los ensayos estandarizados por la OCDE, miden efectos sobre la mineralización de carbono y nitrógeno. Sin embargo, los ensayos sobre las actividades enzimáticas proporcionan información adicional sobre los microorganismos del suelo y pueden ser más sensibles y específicos. En este trabajo se han medido los efectos sobre tres actividades enzimáticas: deshidrogenasas, fosfatasa ácida y fosfatasa alcalina.

Las actividades enzimáticas de los microorganismos del suelo se vieron afectadas por la presencia de hidrocarburos en el suelo. Sin embargo, estos efectos fueron diferentes según la actividad enzimática medida.

La actividad fosfatasa ácida mostró un incremento respecto al control tanto en las muestras iniciales de lodo como en las muestras descontaminadas, que fue dependiente de la concentración (Tabla 58). En los lodos recuperados se observó un



mayor incremento de esta actividad especialmente en las muestras descontaminadas por landfarming. Este incremento se podría explicar por un mecanismo de respuesta de los microorganismos a los hidrocarburos en el suelo, ya que pueden utilizar el residuo como sustrato. En el caso de los residuos descontaminados en biorreactor, el proceso ha eliminado un 80% de hidrocarburos, y los hidrocarburos que quedan son más recalcitrantes a la degradación por microorganismos y por tanto la población microbiana es menor. Esto explicaría la menor actividad fosfatasa encontrada en estos residuos.

En el caso de la actividad deshidrogenasa (Tabla 58), los resultados obtenidos con la muestra inicial mostraron una inhibición de la actividad con valores de $EC_{50}=72(65-80)$. En los lodos recuperados desaparece el efecto tóxico y se observa un incremento de la actividad.

Tabla 58. Efectos sobre las actividades enzimáticas: fosfatasa ácida y deshidrogenasa, medidos en la muestra inicial de lodo y las muestras obtenidas en los diferentes tratamientos de descontaminación

Concentración de suelo contaminado (% w/w)	Porcentaje de inhibición respecto al control (%)				
	Lodo	B	LO	LF1	LF2
Fosfatasa ácida					
100 %	-265±85	-284±9	-1400±100	-1438±68	-1500±94
50 %	-110±37	-452±22	-936±37	-1024±36	-994±115
25 %	NE	-55±18	-610±56	-660±20	-699±26
12.5 %	NE	-376±45	-327±47	-332±27	-434±15
Deshidrogenasa					
100 %	75±7	-26±6	NE	-228±10	-258±11
50 %	34±5	-91±4	-263±13	-116±17	-113±11
25 %	NE	-157±9	-99±4	NE	NE
12.5 %	NE	-54±9	-47±8	NE	NE

Nota. Los datos en cursiva indican una activación respecto al suelo control y de dilución
NE. No se observan diferencias significativas con el control ($P<0.05$) por el procedimiento LSD



El ensayo para medir los efectos sobre la fosfatasa alcalina se ha puesto a punto al final del proyecto, por lo cual no disponemos de datos de la muestra inicial de lodo.

En los ensayos realizados con las muestras descontaminadas se observa un efecto tóxico sobre los microorganismos. La importancia de este efecto y su trascendencia medioambiental debe ser estudiada cuidadosamente.

Tabla 59. Datos de toxicidad sobre la actividad enzimática fosfatasa alcalina, expresados como EC_{50}

Muestra	B	LO	LF1	LF2
EC_{50} suelo contaminado (% w/w)	48(35-64)	31(7-47)	75(59-101)	70(52-101)

3.5. Estudio de viabilidad técnico-económica

Uno de los objetivos principales del proyecto es evaluar la viabilidad económico-técnica de la implementación de los procesos propuestos a escala industrial, dado el creciente interés en reducir el uso de vertederos como destino final de los suelos contaminados o sus residuos de tratamiento.

La evaluación que se presenta a continuación se ha realizado considerando la experiencia de AG Ambiental en cuatro grandes proyectos realizados entre el año 2005 y el presente año en los que se utilizó el proceso de lavado de suelos con una planta transportable con capacidades nominales entre las 50 y 65 ton/hora y productividades reales entre 600 y 100 ton/día.

3.5.1. Flotación- Aglomeración

Los resultados obtenidos indican que su uso para este material será muy limitado dado que el material “hundido” no presenta reducciones suficientes de concentración en TPHs para poder ser reutilizado y, por otro lado, el material “flotado” debería ser tratado posteriormente o gestionado en vertedero.

Las reducciones obtenidas en cada ensayo fueron:



- Flotación natural con espumante 15.7%
- Flotación de silicatos 3.7%
- Flotación con hulla 2.5%

En general para que el proceso estudiado se considere interesante, las reducciones obtenidas en un único proceso o etapa deberían ser superiores al 30%.

Este proceso sería interesante en el caso de un suelo con un corte granulométrico más heterogéneo, con abundancia mayoritaria de arenas y minoritaria de arcillas y con poca presencia de limos.

3.5.2. Oxidación química

Los resultados de reducción de TPHs con la oxidación química promedian entre el 21% y el 41% en función del pH, adición de surfactante y concentración de H_2O_2 y Fe^{2+} .

Se consideran que estas reducciones en una sola etapa son viables, dado que dependiendo de los objetivos de tratamiento, las reducciones necesarias pueden variar entre el 30% y el 70% en promedio.

Con respecto a los aditivos, se puede destacar lo siguiente:

- ✓ **Acido sulfúrico:** En los ensayos fue necesario agregar 75 ml de H_2SO_4 comercial por Kg de residuo para conseguir el pH óptimo de 4. Esto supondría un consumo de 75 L/ton, que a los precios actuales serían 45.9 €/ton. La viabilidad económica del proceso depende de que el coste de tratamiento con el mismo sea inferior al de disposición en vertedero. En general este coste está entre los 25 y 45 €/ton, por lo que en el caso de materiales con alto contenido en carbonatos (como este caso), la modificación del pH hasta este nivel resultaría inviable. Por lo tanto es un parámetro a evaluar en cada caso en función de los componentes mineralógicos mayoritarios del residuo a tratar.
- ✓ **Fe^{2+} :** En los ensayos se ha utilizado una proporción de 0.05:1 Fe^{2+} :TPHs, esto supone para el caso evaluado (2500 mg/Kg de TPHs en la muestra inicial), un consumo de 0.9 kg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por tonelada de residuo que a coste actual



son 0.6 €/ton. Por lo tanto el aditivado de catalizador resulta viable económicamente.

- ✓ **Surfactante:** La Adición de surfactante ha incrementado los rendimientos entre un 5 y un 7%, lo cual resulta técnicamente muy interesante, sin embargo el consumo de surfactante es elevado, entre 0.5 y 2 Kg/ton de residuo tratado, a costes actuales del surfactante comercial ensayado, esto supondría entre 66 y 264 €/ton, lo que hace económicamente inviable esta opción, aunque dado el importante rendimiento obtenido en este caso, se buscarán surfactantes alternativos de menor coste que puedan conseguir resultados similares.
- ✓ **Agua oxigenada:** La relación óptima empleada en el ensayo ha sido de 0.3:1 H₂O₂:TPHs, esto supone un consumo de 0.7 Kg/ton que a costes actuales son 1.6 €/ton. Por lo tanto el tratamiento es viable económicamente

Con respecto al tiempo necesario de tratamiento, se ha verificado que el rendimiento no mejora mucho a partir de las 2 horas de tratamiento; por lo tanto, para una planta media se requeriría un reactor de unos 40 m³ de volumen útil. El coste de un reactor de 50 m³, incluyendo el agitador, montaje y control, es de 40.000 €. Este equipo podría tratar con facilidad unas 20.000 ton/año y se podría amortizar en unos 2 proyectos (por el desgaste sufrido), lo cual supondría un coste por tonelada de 1 €. Por lo tanto el coste para el equipamiento necesario es totalmente asumible.

Dado que los mejores rendimientos obtenidos a pH natural y sin agregado de surfactante han sido del 32%, es necesario evaluar la posibilidad de mejorar este rendimiento incrementando el número de etapas de proceso, dado que económicamente sería posible implementar hasta unas 4 etapas de tratamiento. Por lo tanto, se pretende ejecutar ensayos en laboratorio y escala piloto que permitan evaluar en profundidad este proceso y escalarlo para una planta industrial.

Por otro lado, este proceso por su relativo bajo coste lo hace muy interesante como etapa de pretratamiento, pudiéndose alcanzar los objetivos en posteriores etapas como la biodegradación.



3.5.3. Landfarming

El rendimiento obtenido en el landfarming en campo ha sido de un 28%, lo cual en principio dificulta su uso como técnica principal. Se considera que mejorando la homogeneidad de la mezcla se podría incrementar este rendimiento hasta valores más próximos a los conseguidos en laboratorio (40 a 50%). Para ello sería preciso evaluar y emplear una mezcladora industrial como las empleadas en procesos de inertización. Por otro lado se podría emplear esta técnica como fase de refinado habiéndose realizado previamente una oxidación química.

El coste medio por tonelada en landfarming ronda los 15 a 20 €/ton, lo cual permite un margen de entre 5 y 35 € por tonelada en función de la ubicación del proyecto. Este margen permitiría el empleo de la oxidación química junto con el landfarming.

Por otro lado, el coste de una inertizadora industrial de 40 ton/hora de capacidad es de unos 85.000 €, incluyendo los alimentadores, silos y montaje, amortizando este equipamiento en 40.000 toneladas tratadas. De acuerdo con lo anterior, el coste por tonelada sería de unos 2.2 €/ton incluyendo el coste de energía eléctrica, lo cual es viable económicamente siempre que se verifique la idoneidad de la mezcla conseguida.

3.5.4. Biorreactores

Los rendimientos obtenidos en los biorreactores han sido muy elevados, sin embargo, los plazos de retención son largos, lo cual supone para una planta industrial volúmenes de reactor excesivos. Por ejemplo, considerando una planta con producción de sólidos finos de unas 7.5 ton/hora, empleando una densidad de pulpa del 20% supondría para un plazo de retención de 7 días (24% de reducción de TPHs) un volumen de 6300 m³, lo cual hace inviable su empleo en plantas móviles y limita mucho su potencial uso en plantas fijas, dado que solo el coste de los reactores y su montaje supondrían para 3 reactores de 2.500 m³, 750.000 € de coste a lo que se debe sumar el agua, nutrientes, reactivos, personal y energía que supone unos 7 €/ton. Amortizando el equipamiento en 40.000 ton, esto implica un coste por tonelada de 26 €/ton, lo cual en general no deja margen de operatividad, dado que no se incluyen las amortizaciones del coste del suelo.



3.5.5. Conclusiones

Se consideran más viables las técnicas de oxidación química y landfarming.

Se debe evaluar el rendimiento obtenido en la oxidación química en varias etapas, lo que podría hacer esta técnica viable por sí sola.

Se debe evaluar el empleo de mezcladoras industriales en el proceso de landfarming, lo que puede hacer viable a esta técnica por sí sola.



4. CONCLUSIONES

Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los procesos físico-químicos de tratamiento no dieron buenos resultados en cuanto a degradación de hidrocarburos; sólo la oxidación Fenton ha obtenido del orden de un 41% de eliminación de hidrocarburos.
- Los procesos de biorrecuperación ensayados han dado excelentes resultados tanto en lechos como en pulpa. En este caso se han conseguido rendimientos del orden del 80% de eliminación de hidrocarburos.
- Los ensayos de ecotoxicidad realizados con las muestras de lodo descontaminado, indican que los procesos en biorreactor y landfarming son efectivos desde un punto de vista ecotoxicológico con la única excepción de la muestra LF2, donde no desaparece totalmente la toxicidad para los microorganismos del suelo, aunque se observa una notable reducción respecto a la muestra inicial.
- La baja toxicidad aguda encontrada en estos ensayos hace necesario el desarrollo de ensayos que midan parámetros subletales. Los ensayos enzimáticos con fosfatasa alcalina y deshidrogenasa han mostrado una alta sensibilidad y son útiles para el seguimiento de los procesos de recuperación. En cuanto a los ensayos de fotosíntesis y respiración son necesarios más estudios para comprobar su aplicabilidad. El ensayo con los extractos orgánicos muestra en general, buenos resultados y su principal ventaja es la rapidez y que necesitan muy poca cantidad de muestra, lo que los hace muy adecuados en las etapas intermedias de los procesos de descontaminación.
- Se consideran viables las técnicas de oxidación química y landfarming tomadas como un tren de tratamiento.
- Se debe evaluar el rendimiento obtenido en la oxidación química en varias etapas, lo que podría hacer esta técnica viable por sí sola.
- Se debe evaluar el empleo de mezcladoras industriales en el proceso de landfarming, lo que puede hacer viable a esta técnica por sí sola.



Objetivos y resultados alcanzados

El objetivo general del proyecto fue el desarrollo de tecnologías alternativas para el tratamiento de residuos limo-arcillosos procedentes de tecnologías de lavado de suelos contaminados con hidrocarburos, desde el punto de vista medioambiental más aceptables que la deposición en vertedero o tratamientos térmicos.

Los objetivos específicos científico-tecnológicos y medioambientales han sido los siguientes:

- Mejorar los métodos de caracterización de los residuos generados en los procesos de descontaminación de suelos contaminados por hidrocarburos, tanto desde el punto de vista analítico, como ecotoxicológico.
- Desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento, físico-químicas y biológicas (Flotación-Aglomeración, Oxidación química, Adición de surfactantes y Biorrecuperación), que posibiliten una gestión medioambiental más aceptable que las normalmente utilizadas para este tipo de residuos.
- Estudiar la viabilidad de las alternativas propuestas.

Los objetivos generales y específicos planteados han sido alcanzados en el desarrollo del Proyecto.

Los resultados alcanzados más destacables han sido los siguientes:

- Los procesos físico-químicos de tratamiento no han alcanzado las expectativas en cuanto a degradación de hidrocarburos. Con el proceso de oxidación Fenton se ha obtenido del orden de un 41% de eliminación de hidrocarburos.
- Los procesos de biorrecuperación ensayados han dado excelentes resultados tanto en lechos como en pulpa en laboratorio. En este caso se han conseguido rendimientos del orden del 80% de eliminación de hidrocarburos.
- Los ensayos de biorrecuperación en landfarming han tenido un resultado más bajo del esperado, sin embargo existe confianza en poder incrementar el mismo en consiguientes ensayos.



- Los ensayos de ecotoxicidad han permitido estudiar los efectos tóxicos de la muestra inicial de lodo y de las muestras recuperadas. Los resultados obtenidos indican que los procesos de landfarming y de biorrecuperación eliminan la toxicidad aguda de los residuos.
- Se ha comprobado la validez del ensayo multiespecies MS-3 para la caracterización de los lodos procedentes del lavado de suelos. Además, se han puesto a punto nuevos métodos de ensayo ecotoxicológico, más sensibles que permitan una mejor caracterización de los lodos descontaminados y una menor influencia de los efectos de la matriz.
- Los resultados de los análisis químicos y ecotoxicológicos realizados con los lodos descontaminados, indican que los procesos de biorrecuperación desarrollados en este proyecto pueden suponer una alternativa viable para la remediación de este tipo de lodos residuales.
- El estudio de la viabilidad técnico-económica indica que la combinación de la oxidación química y la biorrecuperación en landfarming son una alternativa con garantías para el tratamiento de estos lodos. Para que estas técnicas por si solas consigan los objetivos de descontaminación necesarios, son necesarios algunas modificaciones del proceso que es necesario evaluar.

Beneficios tecnológicos

La importancia para el IGME, OPI del Ministerio de Ciencia e Innovación, como participante, es que el proyecto está dentro de las estrategias generales del mismo y el beneficio tecnológico se enmarca dentro de las actividades científico-técnicas de estudio de los suelos contaminados y desarrollo de metodologías y técnicas de descontaminación a escala laboratorio y planta piloto.

Nuevos conocimientos aportados al campo de investigación donde se circunscribe el proyecto

Con el desarrollo de este proyecto y a tenor de sus resultados obtenidos se pueden iniciar nuevas líneas de I+D+i en el tratamiento de este tipo de residuos y su ampliación a otro tipo de residuos y suelos contaminados con similares contaminantes de muy baja disponibilidad, como pueden ser otros compuestos persistentes como HAPs, hidrocarburos pesados, etc.



Desde el punto de vista ecotoxicológico, se ha comprobado que los ensayos de toxicidad en microcosmos de suelo, concretamente el sistema MS-3, se puede aplicar a la caracterización de lodos procedentes del lavado de suelos. No obstante, los ensayos de toxicidad aguda son insuficientes para caracterizar los residuos descontaminados, que presentan una baja concentración de hidrocarburos. Por tanto, es necesaria la utilización de ensayos basados en parámetros más sensibles. Entre ellos los ensayos enzimáticos han dado buenos resultados, y la medida de los efectos sobre la fotosíntesis y apertura estomática de las plantas son prometedores. En el seguimiento de los procesos de recuperación, la utilización de extractos orgánicos presenta importantes ventajas, fundamentalmente en cuanto al tamaño de la muestra necesaria para realizar los ensayos y su rapidez.

Expectativas abiertas debido al desarrollo del proyecto

Los resultados obtenidos en este proyecto han demostrado que los tratamientos biotecnológicos (landfarming y biorreactores) de lodos contaminados con hidrocarburos pueden ser una alternativa viable de descontaminación de los mismos por debajo de los niveles de riesgo requeridos y poder ser incorporados de nuevo como material de relleno en el propio emplazamiento una vez descontaminados, cumpliendo las normativas medioambientales exigidas para ello.

Los procesos de oxidación química ensayados resultan muy interesantes desde el punto de vista industrial, dado que con una sola etapa de pequeña duración y un consumo muy reducido de reactivos, se han alcanzado rendimientos superiores a la estequiometría de la reacción estimada, por lo tanto se continuará evaluando su uso en varias etapas y por otro lado se quiere evaluar el porque del rendimiento por encima del teórico. HERA AG Ambiental está estudiando la construcción de una planta piloto para este fin.

Estos procesos son mucho más aceptables medioambientalmente que los métodos de descontaminación habitualmente utilizados para este tipo de materiales ya que el destino normal de estos lodos residuales es su disposición en vertederos de residuos peligrosos o la destrucción térmica, con el consiguiente impacto medioambiental que ello supone.

Los resultados obtenidos en este proyecto indican la necesidad de realizar simultáneamente los ensayos químicos y de ecotoxicidad, ya que el descenso de



contaminantes por si mismo, no es una garantía de que se haya eliminado la toxicidad de las muestras.

El sistema MS-3 parece una buena alternativa al uso de los ensayos monoespecie y se ha comprobado que se puede aplicar al análisis de este tipo de residuos. Para una mejor caracterización de las muestras es recomendable la utilización de ensayos subletales además de los ensayos de toxicidad aguda descritos en el RD 9/2005. Los ensayos enzimáticos y de fotosíntesis y conductancia estomática ofrecen buenos resultados. La posibilidad de usar extractos orgánicos de las muestras para realizar los ensayos de ecotoxicidad, parece una buena alternativa para el seguimiento de los procesos de recuperación.



ANEXO 1

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA DE RESULTADOS

Se han presentado varias ponencias en Congresos internacionales con los resultados que se han ido obteniendo del Proyecto. Estas han sido hasta ahora, las siguientes:

- Autores: García Frutos, F.J., Escolano, O., Pérez, R., Rubio, A., Gimeno, A., Fernández, M. D., Babín, M., Carbonell, G., Perucha, C., and Laguna, J. Título: “ADVANCED METHODOLOGIES FOR THE TREATMENT OF HYDROCARBON CONTAMINATED SLUDGES FROM SOIL WASHING PROCESSES”.

Congreso: RECIMAT 09 Publicación: Paper in Proceedings Digital CSIC. <http://hdl.handle.net/10261/18607>, ISBN: 97884-7292-3980-0. Lugar celebración: Madrid (España) Fecha: Noviembre 2009

ADVANCED METHODOLOGIES FOR TREATMENT OF HYDROCARBON CONTAMINATED SLUDGES FROM SOIL WASHING PROCESSES

F. J. García Frutos¹, O. Escolano², R. Pérez³, A. Rubio⁴, A. Gimeno¹, M. D. Fernández¹, M. Babín¹, G. Carbonell¹, C. Perucha¹ and J. Laguna¹

¹Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense, 22, 28040 Madrid
²Escuela Tecnológica y Máster de Experto (IEMET), La Colina 11, 28760, Tres Cantos, Madrid
³Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), Ctra de la Coruña Km.7,5, 28042 Madrid
⁴AD Ambiental, S.L. Isla de Hierro, 7.ª planta, 28701, San Sebastián de los Reyes, Madrid.

INTRODUCTION AND AIMS

Fine products (silt-clay fractions) from soil washing plants are highly contaminated due to its great capacity to sorption contaminants. Usual destination of these fractions is thermal destruction or its disposal in dump, with consequential environmental impact. It is necessary to study alternative treatments more friendly with environment with the aim to be reused in the same site.

Preliminary physical, chemical and biological treatability tests carried out on a sludge sample contaminated with hydrocarbons proceeding from a soil washing plant are presented in this paper.

MATERIAL AND METHODS

Physical and chemical properties of initial sample were determined. Ecotoxicological effects was tested to soil organisms. Three types of treatments of lab scale, were studied:

- > Physical-chemical treatments: Conventional flotation and Fenton process.
- > Biological treatments: landfarming (respirometry in microcosm) and bioreactors.

Hydrocarbons content was determined by GC-FID chromatography determining aliphatic and aromatic hydrocarbons fractions in the range C10-C40. Also total petroleum hydrocarbons (TPHs) was determined by IR using a portable InfraRed analyzer.

RESULTS

Physical-chemical initial characterisation

PARAMETER	VALUE
Moisture content (%)	97.7
Organic content (%)	60.0
Particle density (g/cm ³)	4.0
TPHs (mg/kg)	441
TPHs (µg/g)	1.4
TPHs (µg/g)	2.8
TPHs (µg/g)	5.3
TPHs (µg/g)	8.8
TPHs (µg/g)	8.8
TPHs (µg/g)	8.8
TPHs (µg/g)	0.0
TPHs (µg/g)	7.0

Ecotoxicological initial characterisation

TOXICITY DATA TO SOIL ORGANISMS EXPOSED TO INITIAL SAMPLE IN MICROCOSMS SYSTEM AND

Parameter	Initial	Final	Reduction (%)
TPHs (µg/g)	441	147	66.4
TPHs (µg/g)	1.4	0.4	71.4
TPHs (µg/g)	2.8	0.9	67.9
TPHs (µg/g)	5.3	1.7	67.9
TPHs (µg/g)	8.8	2.9	67.9
TPHs (µg/g)	8.8	2.9	67.9
TPHs (µg/g)	8.8	2.9	67.9
TPHs (µg/g)	0.0	0.0	100.0
TPHs (µg/g)	7.0	2.3	67.1

TPHs initial distribution

SIZE (µm)	WEIGHT (%)	TPHs DISTRIBUTION (%)
< 40	0.31	0.72
> 20	0.31	0.72
> 20	1.89	0.41
> 20	8.81	1.22
> 20	16.66	1.25
> 20	89.0	89.78

Initial sludge sample showed toxicity to all soil organisms. Main proportion of TPHs was associated with finest fraction (<4µm).

Treatments applied:

- Flotation:** Preliminary flotation tests showed the difficulty to segregate adequately a fraction where hydrocarbons were concentrated mainly.
- Fenton oxidation:** This oxidation process reduced 30% of hydrocarbons in 24 hours at 15% pulp density with pH 3.
- Landfarming:** In treatability test, simulating landfarming at 15% pulp density, 70% TPHs and 80% of WHC and nutrients addition (TPH 100/10/0.5) were studied. Best result was achieved with 70% WHC and 100/10/0.5 during 60 days (51% of hydrocarbons reduction).
- Bioreactors:** Treatability tests simulating bioreactors have studied the influence of pulp density and nutrients addition in different reactors. Results obtained were: 72% of hydrocarbons reduction at 1% pulp density, 52% of hydrocarbons reduction at 10% pulp density, 34% of hydrocarbons reduction at 20% pulp density.

CONCLUSIONS

- > Main problem to treat this material is its fine texture that has a high association with hydrocarbons.
- > Physical-chemical treatments studied have not had good results as yet. Total hydrocarbons reduction obtained during Fenton oxidation process was 30%.
- > Bio-treatments studied had best results: Aromatic hydrocarbons reduction reached 80% and Aliphatic hydrocarbons reduction was higher than 50%.

Taking into account these preliminary results, tests on pilot scale will be carried out checking feasibility of process. Ecotoxicity assessment will be incorporated to estimate the risk to ecological receptors.

Acknowledgements

This work has been carried out in the framework of a project funded by the Spanish Ministry of Environment (M^e de Medio Ambiente, 147/PC08/2-011).

Logos: CIEMAT, INIA, HERA, etc.



- Autores: Rubio, A., Gimeno, A., García, M., Escolano, O., Pérez, R., Perucha, C., Laguna, J. and García Frutos, F.J. Título: “**SLURRY BIOREMEDIATION OF HYDROCARBON CONTAMINATED SLUDGES FROM SOIL WASHING PROCESSES**”.

Congreso: ConSoil 2010 Publicación: Paper in Proceedings Lugar celebración: Salzburgo (Austria) Fecha: Septiembre 2010

SLURRY BIOREMEDIATION OF HYDROCARBON CONTAMINATED SLUDGES FROM SOIL WASHING PROCESSES

Authors: A. Rubio¹, A. Gimeno¹, M. García¹, O. Escolano², R.M. Pérez-Pastor², C. Perucha³, J. Laguna³ and F.J. García Frutos²

¹ Instituto Geológico Minero de España (IGME) Tres Cantos, Madrid (Spain)
² CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040, Madrid (Spain)
³ HERA AG Ambiental, Isla de Hierro, San Sebastián de los Reyes, Madrid (Spain)

INTRODUCTION

Fine products (silt-clay fractions) from soil washing plants are normally highly contaminated due to the great capacity to sorption the contaminants. The usual destination of these fractions is its disposal in dump or thermal destruction (in case of organic contaminants) with the consequential environmental impact. It is necessary to study alternative treatments friendly with the environment for these fractions with the aim to be reused in the same site. Bioremediation techniques are able to destruct or degrade organic contaminants and are directed toward stimulating the microorganisms to grow and use the contaminants as a food and energy source by creating a favourable environment for the microorganisms. On a sludge sample collected from a soil washing plant, with a TPHs content of 2343 mg/kg, was studied the feasibility of its treatment by slurry bioremediation.


EXPERIMENTAL

Sample characterisation:

- Sample - The sludge fraction of a soil washing plant from a site contaminated by hydrocarbons.
- Physioal properties - Performed according the standard procedures. The grain size characterisation was carried out by elutriation using Cycloizer equipment.
- Hydrocarbon content - Determined by GC-FID chromatography determining aliphatic and aromatic hydrocarbons fractions in the range C10-C40. Also total petroleum hydrocarbon (TPHs) was determined by IR using the portable InfraCAL analyzer.


Treatability study

- Lab scale: Establishing optima conditions in microcosms and reactors.

EXPERIMENTAL

- Pilot scale: Applying optima conditions at pilot scale.



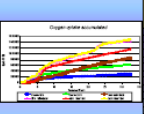
RESULTS

Sample characterisation

Component	Concentration (mg/kg)	Reference
Organic constituents		
Asphaltene	189	18.4
PAHs	1.52	15.2
Alkylbenzenes	1.52	15.2
Alkyl naphthalenes	60.23	602.3
TPHs	2343	23430
Inorganic constituents		
Calcium	2.1	21
Chloride	0.01	0.1
Sulfate	0.01	0.1
Carbon	1.03	10.3
Hydrogen	1.03	10.3
Oxygen	1.03	10.3
Nitrogen	0.08	0.8
Total C/N/O	3.14	31.4

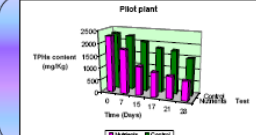
Lab scale treatability tests

Respirometric study

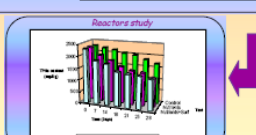


Condition	Initial	Final	TPHs (mg/kg)	TPHs (%)	TPHs (mg/kg)	TPHs (%)
Control	2343	2343	2343	100	2343	100
100:10:0.5	2343	1600	1600	68	1600	68
100:5:0.5	2343	1100	1100	47	1100	47
100:0.5:0.5	2343	800	800	34	800	34
100:0.5:1	2343	700	700	30	700	30
100:0.5:2	2343	600	600	26	600	26
100:0.5:5	2343	500	500	21	500	21
100:0.5:10	2343	400	400	17	400	17
100:0.5:20	2343	300	300	13	300	13
100:0.5:50	2343	200	200	9	200	9
100:0.5:100	2343	150	150	6	150	6
100:0.5:200	2343	100	100	4	100	4
100:0.5:500	2343	50	50	2	50	2
100:0.5:1000	2343	20	20	1	20	1

Pilot plant treatability tests



Reactors study



CONCLUSIONS

The best results were obtained at 20% pulp density with nutrients addition (C:N:P ratio of 100:10:0.5) with a TPHs reduction rate of 57% at lab scale, being improved at pilot scale in which the TPHs reduction rate obtained was of 65% in 20 days of treatment. These results showed promising possibilities of treatment by bioreactors of sludges (fine fraction) proceeding from soil washing plants on sites contaminated by hydrocarbons.

ACKNOWLEDGMENTS
 The work has been carried out in the framework of a project funded by the Spanish Ministry of Environment (F de expediente: 2007/B006/0-051)

