

INFORME SOBRE LA UTILIZACIÓN DE BIORREACTORES CON MADERA PARA DESNITRIFICACIÓN DE SALMUERAS EN EL CAMPO DE CARTAGENA



Cátedra Agricultura Sostenible - Campo de Cartagena

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica (ETSIA)

Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT)

Cartagena, 10 de mayo de 2018



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Unión Europea

Fondo Europeo Agrícola
de Desarrollo Rural

Europa invierte en las zonas rurales



Dirección del trabajo:

Dr. Juan José Martínez Sánchez, Catedrático de la UPCT y Director de la Cátedra

Dr. José Álvarez Rogel, Profesor Titular de la UPCT

Elaboración del informe:

Dr. Juan José Martínez Sánchez
Dr. José Álvarez Rogel
Dña. Carolina Díaz García
Dr. Juan Tomás García Bermejo

Toma de muestras:

Dña. Carolina Díaz García
Dr. Juan José Martínez Sánchez
D. Carlos Romero Homar

Diseño de biorreactores:

Dr. Juan Tomás García Bermejo
Dña. Carolina Díaz García

Análisis de laboratorio:

Dña. Carolina Díaz García
D. İbrahim Tunç
Dra. María del Carmen Tercero Gómez

Entidades y Cooperativas que soportan la Cátedra de Agricultura Sostenible-Campo de Cartagena:



ÍNDICE

I. RESUMEN	4
II. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DEL CAMPO DE CARTAGENA	7
III. CREACIÓN DE LA CÁTEDRA UPCT-FECOAM-COAG-CAIXABANK DE AGRICULTURA SOSTENIBLE PARA EL CAMPO DE CARTAGENA.....	8
IV. PRIORIDADES DE INVESTIGACIÓN Y ESTADO DE CONOCIMIENTO.....	9
IV.1 Estado de conocimientos sobre sistemas de desnitrificación con biorreactores de madera.....	9
V. INFRAESTRUCTURAS PARA INVESTIGACIÓN DE LA CÁTEDRA DE AGRICULTURA SOSTENIBLE	15
V.1 Apertura del pozo del acuífero Cuaternario e instalación de la desalobradora	15
V.2 Instalaciones construidas a raíz de la reapertura de la desalobradora para la puesta en marcha de las líneas de investigación.....	16
VI. ENSAYOS DE DESNITRIFICACIÓN DE SALMUERAS CON BIORREACTORES DE MADERA .	19
VI.1 Ensayos preliminares de laboratorio sobre la utilización de diferentes sustratos en biorreactores para desnitrificación de salmueras.....	19
VI.1.1 Objetivos	19
VI.1.2. Material y métodos.....	20
VI.1.3 Resultados y discusión	24
Estimación económica del uso de los diferentes sustratos	32
VI.1.4 Conclusiones	33
VI.2 Ensayos de campo con biorreactores de 1.000 L con salmuera de la desalobradora de la ESEA Tomás Ferro.....	35
VI.2.1 Objetivo.....	35
VI.2.2 Materiales y métodos	35
VI.2.3 Metodología de trabajo.....	41
VI.2.3.1 Biorreactores rectangulares	41
VI.2.3.2 Biorreactores cilíndricos.....	45
VI.2.4 Análisis de muestras tomadas en ambos tipos de biorreactores y cálculo de eficiencia.....	46
VI.2.5 Resultados.....	49
VI.2.5.1. Ensayo con biorreactores rectangulares.....	49
VI.2.5.1.1. Temperatura, pH, oxígeno disuelto y Eh.....	49
VI.2.5.1.2. Concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+	52
VI.2.5.1.3. Rendimiento de la desnitrificación.....	61
VI.2.5.1.4. Concentraciones de nitrógeno total soluble (NTS) y de carbono orgánico soluble (COS).....	70
VI.2.5.2. Ensayo con biorreactores cilíndricos	73

VI.2.5.2.1. Temperatura, pH y potencial redox (Eh).....	74
VI.2.5.2.2. Concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+	77
VI.2.5.2.3. Concentraciones de nitrógeno total soluble (NTS) y de carbono orgánico soluble (COS)	78
VI.2.6. Conclusiones de los ensayos con biorreactores de madera	80
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO	86
Dimensionamiento de un biorreactor con astillas para la eliminación de nitratos en salmueras.....	86
i.1. Parámetros y valores de partida.....	87
i.2 Dimensionamiento del biorreactor	88
i.3 Detalles biorreactor dimensionado	89
i.4 Mediciones y Presupuesto del Biorreactor para tratar 60 m^3 de salmuera al día.....	91

I. RESUMEN

El presente informe recopila la información obtenida en diversos ensayos sobre desnitrificación de salmueras procedentes de desalobradoras mediante el sistema de biorreactores de madera puestos en marcha por la Cátedra de Agricultura Sostenible del Campo de Cartagena y el Grupo Operativo para la Innovación en Calidad del Agua de Riego y la Sostenibilidad Ambiental (AGUAINNOVA). Tras describir algunos aspectos sobre la problemática ambiental del Campo de Cartagena (apartado II), la creación de la Cátedra de Agricultura Sostenible por parte de las cooperativas agroalimentarias del Campo de Cartagena lideradas por Fecoam, Coag y Caixabank (apartados III y IV) y sobre las infraestructuras construidas para poder llevar a cabo las investigaciones pertinentes sobre la desnitrificación de las salmueras (apartado V), se describen algunos ensayos previos a escala de laboratorio, ya finalizados, y los ensayos más avanzados que se están llevando a cabo en la Estación Experimental Agroalimentaria “Tomás Ferro” de la Universidad Politécnica de Cartagena (apartado VI).

El sistema de biorreactores con biomasa para la desnitrificación se basa en utilizar astillas de madera u otros materiales ligno-celulósicos de escaso coste procedentes de rechazo de otras actividades (paja, mazorcas, cáscaras, restos de podas, etc.) como fuente de carbono para que los microorganismos puedan completar la desnitrificación en un contenedor, recipiente o depósito en el que se mantiene la salmuera estancada durante el tiempo suficiente. El aporte de carbono facilita la respiración microbiana aerobia, lo que causa un descenso del nivel de oxígeno disuelto y activa a los microorganismos anaerobios facultativos, que al no disponer de oxígeno suficiente utilizan el nitrato (NO_3^-) como fuente aceptora de electrones, transformándolo en N_2 a través del proceso de desnitrificación. Este sistema está siendo ensayado en numerosas partes del mundo, pero fundamentalmente se está desarrollando técnicamente en el medio-oeste de Estados Unidos, en donde está siendo utilizado a gran escala para la desnitrificación de drenajes agrícolas.

Tras unos ensayos preliminares en laboratorio sobre la utilización de diferentes sustratos para la desnitrificación en biorreactores (apartado VI.1) en los que se ensayó con pulpa de algarroba, hueso de aceituna, cáscara de almendra y astillas de cítrico, se comprobó que ésta última fuente de carbono era la más idónea para iniciar ensayos a mayor escala, debido a que la salmuera en contacto con dicho sustrato durante varias horas mantiene una combinación de potencial redox (Eh)/pH idóneos para la desnitrificación. De hecho las disminuciones de las concentraciones de nitrato así lo confirmaron.

Encontrada una fuente de carbono económica y, a priori, idónea para la desnitrificación se diseñaron los dos ensayos a mayor escala que se describen en este informe (apartado V.2), uno con biorreactores rectangulares (142 cm x 108.5 cm x 85 cm), del que se cuenta con datos de 18 semanas de funcionamiento, y otro con biorreactores cilíndricos de menor superficie y mayor profundidad (80x120 cm), que se puso en marcha más tarde y lleva hasta el momento de la redacción del informe 8 semanas de funcionamiento. Tan sólo en estos dos ensayos (sin tener en cuenta los de laboratorio) se han tomado 1.345 muestras de salmuera para el análisis de nitrato, nitrito, amonio e iones mayoritarios (835 en los biorreactores rectangulares y 510 en los cilíndricos). En 218 de esas mismas muestras se ha analizado también el carbono orgánico soluble (COS) y el nitrógeno total soluble (TNS) (170 muestras en los rectangulares y 48 en los cilíndricos). Por otro lado, durante las 18 semanas de ensayo en los biorreactores rectangulares se han tomado 1.560 medidas de cada uno de los parámetros de T^a , pH y Eh y 224 medidas de oxígeno disuelto y de conductividad eléctrica (CE). Durante las 8 semanas de ensayo en los biorrectangulares cilíndricos se han tomado 864 medidas de cada uno de los parámetros de T^a , pH, Eh, oxígeno disuelto y de CE.

Los materiales y métodos, el procedimiento para la toma de muestras, la monitorización de las salmueras en los biorreactores (T^a , pH, Eh, oxígeno disuelto y CE) y los métodos analíticos empleados se describen en los apartados VI.2.2 a VI.2.4.

En el apartado VI.2.5 se describen los resultados obtenidos, para concluir en el siguiente apartado (VI.2.6.) que los biorreactores de madera son un sistema muy eficaz y sostenible para la desnitrificación en origen de las salmueras en el Campo de Cartagena con tiempos de retención de tan solo 24 horas (valores medios de desnitrificación del 89%). El gran número de muestras analizadas y el hecho de que las tendencias en el comportamiento del sistema se repitan tanto a nivel de laboratorio como a mayor escala en los dos distintos tipos de biorreactores ensayados dan robustez a los resultados.

Se concluye que también es necesario implementar una fase de experimentación con este tipo de biorreactores a escala de finca en diferentes explotaciones agrícolas con pozos autorizados que extraigan distintos caudales y tipos de salmuera (con diferente salinidad y concentración de nitratos). En estas explotaciones se seguiría monitorizando el funcionamiento del sistema a largo plazo para obtener el máximo de información que sirva para las mejoras adicionales que se pudieran implementar (utilización de otras fuentes de carbono, diferentes tamaños de astillas, siembra de microorganismos, control de temperatura, etc.).



Por último, tras el apartado de referencias bibliográficas (apartado VII), se presenta un anexo que, en base a los resultados de los ensayos y en la bibliografía científica disponible, contiene el diseño de un biorreactor con astillas de madera de cítrico a escala de finca agrícola para tratar 60 m³ de salmuera al día.

II. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DEL CAMPO DE CARTAGENA

El campo de Cartagena dispone de unas 40.000 ha de regadío abastecidas por el trasvase Tajo-Segura, por plantas desaladoras de agua de mar y por aguas de pozo. La insistente sequía de los últimos años, combinada con la disminución del agua del trasvase y la insuficiente producción de agua marina desalada, ha generado el incremento del consumo de aguas de pozo, fundamentalmente extraídas del acuífero del Cuaternario. Este agua no tiene una calidad suficiente como para ser utilizada directamente como agua de riego, especialmente por su elevado contenido en sales, entre ellas nitratos. Para hacerla apta para riego se instalaron toda una serie de desalobradoras en el campo de Cartagena que tratan el agua de pozo mediante procesos físicos de ósmosis inversa que generan dos corrientes de agua: una de permeado, con un nivel de sales muy bajo y apta para su uso como agua de riego, y otra de rechazo (la salmuera), que contiene las sales concentradas. Las sales más problemáticas de esta salmuera son los nitratos ($200 - 300 \text{ mg L}^{-1}$), que provocan que vertida en cauces y cuerpos de agua genere problemas de eutrofización.

La pérdida de calidad de las aguas por contaminación debido a elevadas concentraciones de nitratos es un problema a escala mundial que no afecta solamente a la disponibilidad de agua para riego y consumo humano, sino que incide negativamente en los ecosistemas acuáticos que se ven afectados por los vertidos de estas aguas contaminadas y/o eutrofizadas.

El impacto de los nitratos sobre el Mar Menor ha sido documentado en abundantes estudios científicos, muchos de ellos recopilados en trabajos de síntesis como los de Cabezas & Martínez, 2009 y el de León & Bellido, 2016, así como en el Informe Integral Sobre el Estado Ecológico del Mar Menor (2017) emitido por el Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor. En dicho informe García Arostegui y colaboradores indican que el contenido medio de nitratos en pozos del Cuaternario cercanos al Mar Menor supera los 200 mg L^{-1} . Dichos autores estiman que la cantidad de nitratos que entran al Mar Menor por esta procedencia podría oscilar entre las 1.000 t año^{-1} y las $13.600 \text{ t año}^{-1}$ en función de cuál sea la descarga real del acuífero en el Mar Menor.

Posteriormente, Barberá y Sallent (2017) monitorizaron las entradas de agua superficial en todo el perímetro de la laguna en febrero y marzo de 2017 y establecieron que la entrada de aguas cargadas de nitratos a la laguna se produce no sólo a través de la Rambla del Albuñón, sino por numerosas filtraciones superficiales localizadas por la periferia la laguna (de origen diverso) y de forma difusa por descarga subsuperficial. Las concentraciones de nitratos ligadas a los vertidos de desalobradoras no fueron excepcionalmente más altas que en los flujos procedentes del acuífero o de



drenajes agrícolas, por lo que el problema de contaminación de la laguna no se circunscribe únicamente a la operación de las plantas desalobradoras.

Tal y como se ha comentado, esta problemática relativa a la contaminación de ecosistemas acuáticos por nitratos disueltos en aguas de drenajes agrícolas es prácticamente universal. Por ejemplo, en las aguas del Golfo de México existen gravísimos problemas de anoxia generados por la eutrofización que causan las elevadas concentraciones de nitratos de origen agrícola que arrastra el río Mississippi (United States Environmental Protection Agency, 2011). Como detallaremos más adelante, esta situación ha despertado el interés de agencias americanas por implementar medidas apropiadas para la desnitrificación de las aguas en los últimos años, apostando por sistemas como los biorreactores de madera, debido a su buena relación coste-beneficio.

III. CREACIÓN DE LA CÁTEDRA UPCT-FECOAM-COAG-CAIXABANK DE AGRICULTURA SOSTENIBLE PARA EL CAMPO DE CARTAGENA

La Cátedra de Agricultura Sostenible para el Campo de Cartagena nace en marzo de 2017 por iniciativa de las empresas y organizaciones agrícolas ante la necesidad de dar respuesta a toda una serie de retos de sostenibilidad que se nos presenta ante un medio ambiente cambiante y muy presionado por la superpoblación humana que necesita cada vez más recursos alimenticios. Son varias las líneas de trabajo a abordar desde la cátedra para contribuir a la sostenibilidad de nuestra agricultura, pero, teniendo en cuenta que la disponibilidad de agua limpia y el mantenimiento de la calidad de los suelos son factores clave para el futuro de la agricultura, los retos del uso eficiente del agua, la desnitrificación de las aguas del acuífero del Cuaternario, la reducción de la producción de salmuera y el uso más racional de los abonos nitrogenados son las líneas que la cátedra ha marcado como prioritarias, sin olvidar los programas de fomento de la biodiversidad y de búsqueda de sistemas de cultivo alternativas que se irán poniendo en marcha próximamente.

IV. PRIORIDADES DE INVESTIGACIÓN Y ESTADO DE CONOCIMIENTO

Para contribuir a alcanzar estos objetivos prioritarios de la cátedra, se han puesto en marcha dos proyectos de investigación y desarrollo tecnológico:

- a) un proyecto piloto enfocado a implementar en el Campo de Cartagena sistemas de desnitrificación con biorreactores de madera, que reducirían tanto el contenido de nitratos de las salmueras rechazo de las desalobradoras como los nitratos de las aguas de drenaje agrícola o de escorrentía y la concentración de nitratos de las aguas del acuífero.
- b) un segundo proyecto para la optimización y evaluación del funcionamiento, un prototipo desarrollado por INSAL-ECOGEST para la reducción de salmueras y su valorización como subproducto en busca de la consecución del objetivo “vertido cero”.

En el presente informe no se presentan datos de este segundo proyecto porque, aunque desde noviembre de 2017 se ha avanzado en el desarrollo del proceso y de nuevos anti-incrustantes, aún no han comenzado las pruebas de validación que llevará a cabo personal investigador de la UPCT.

IV.1 Estado de conocimientos sobre sistemas de desnitrificación con biorreactores de madera

Ya se ha comentado que la eutrofización de las aguas por contaminación debido a elevadas concentraciones de nitratos es un problema a escala mundial, poniendo como ejemplo el río Mississippi y el Golfo de México (Figura 1). El Golfo de México recibe por medio del río Mississippi drenajes agrícolas y ganaderos con nitratos procedentes de diferentes estados del medio oeste de EEUU como Minnesota, Iowa, Illinois, Wisconsin, Missouri, entre otros, lo cual provoca una elevada carga de nutrientes en el agua, incluidos el nitrógeno y fósforo. Esto ha generado un área anóxica alrededor de la desembocadura del río considerada como la mayor 'zona muerta' del mundo (unos 22.700 km²), según la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EEUU (NOAA por sus siglas en inglés), que viene estudiando este fenómeno desde 1985 a través del monitoreo de los niveles de nitrógeno y fósforo en el río Mississippi.

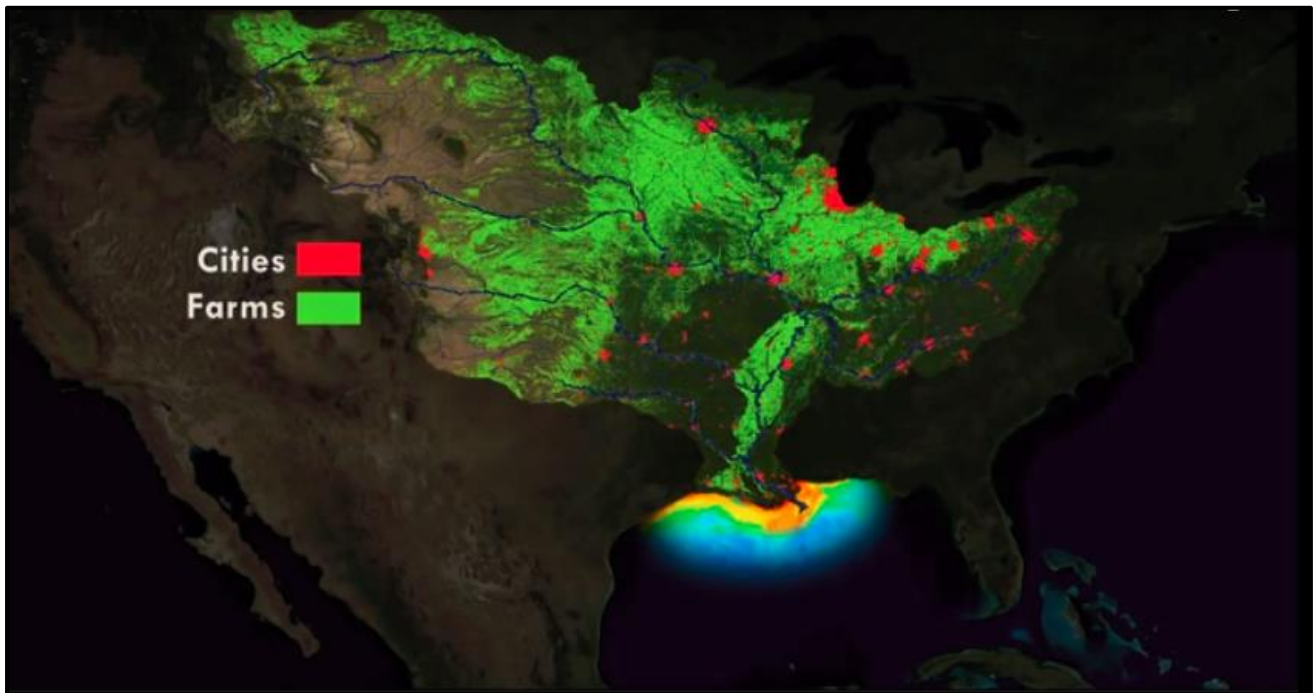


Figura 1. Zonas de drenaje al Golfo de México, a través del río Mississippi, 2009. Fuente: [https://www.nnvl.noaa.gov/MediaDetail2.php?MediaID=1062&MediaTypeID=3&ResourceID=104616]

Debido a este problema de eutrofización, en 1995 se comenzó a trabajar con biorreactores de astillas de madera en Illinois, con el fin de ensayar métodos para reducir la cantidad de nitratos que se vertían al río Mississippi. Junto a los primeros biorreactores de Illinois se construyeron otros en Canadá (Blowes, et al., 1994; Robertson & Cherry, 1995) y Nueva Zelanda (Shipper & Vojvodic-Vukovic, 1998). Según Christianson (2011), en los EEUU, Cooke, et al., (2001) fueron los primeros en explorar estos métodos para desnitrificar aguas procedentes de drenajes agrícolas en Illinois. En 2002 y 2006 se montaron biorreactores para tratamientos de drenaje en Iowa (Bhandari & Kult, 2010; Extension, 2006), implicándose en la construcción de al menos seis biorreactores más de la asociación de productores de soja de Iowa (ISA, 2010). Fundamentalmente, en la primera década del siglo XXI se desarrollaron numerosos trabajos de laboratorio, a escala piloto y a nivel de campo para estudiar los tiempos de retención hidráulica adecuados para la desnitrificación (Chun, et al., 2009; Greenan, et al., 2009; Christianson, 2011; Woli, et al., 2010; Hoover, et al., 2015; Lepine, et al., 2015; Plier, et al., 2016) el efecto de la temperatura (Robertson & Merkley, 2009; Cameron & Schipper, 2010; Diaz, et al., 2003; Van Driel, et al., 2006a; Warneke, et al., 2011a; Christianson, 2011); los aspectos microbiológicos (Appleford, et al., 2008; Chun, et al., 2009; Moorman, et al., 2010; Robertson, et al., 2000; Andrus et al., 2010); las implicaciones del diseño o de la geometría de

los biorreactores (Doheny, 2002; Wildman, 2001; Christianson, et al., 2011; Christianson & Tyndall, 2011; Woli, et al., 2010; Addy, et al., 2016); la biomasa o fuente de carbono adecuada (Diaz, et al., 2003; Greenan, et al., 2006; Robertson, et al., 2005a; Cameron & Schipper, 2010; Schipper, et al., 2010b; Christianson, et al., 2010a); la longevidad de la fuente de carbono de los biorreactores (Blowes, et al., 2000; Moorman, et al., 2010, Long, et al., 2011; Schipper, et al., 2010b; (Robertson, et al., 2000); (Bock, et al., 2015) (Puer, et al., 2016) así como sobre las preocupaciones relativas a las cargas orgánicas de los efluentes (Cameron & Schipper, 2010; Gibert, et al., 2008; McLaughlan & Al-Mashaqbeh, 2009); la posible formación de óxido nitroso (Elgood, et al., 2010; Moorman, et al., 2010; Warneke, et al., 2011b; Woli, et al., 2010) o de sulfhídrico por sulfato reducción (Blowes, et al., 1994; Robertson & Cherry, 1995; Robertson & Merkley, 2009; Van Driel, et al., 2006b).

De hecho, la reciente inclusión de biorreactores con astillas (Figuras 2 y 3) en las estrategias oficiales de reducción de nutrientes en varios Estados del medio oeste de EEUU (IDALS, 2014; Estrategia de Reducción de Pérdida de Nutrientes de Illinois, 2015; Minnesota PCA, 2014), así como la aceptación de los biorreactores para el tratamiento de nitrato en el drenaje agrícola como una práctica de conservación avalada por el Servicio Nacional de Recursos Naturales del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA-NRCS, 2015) demuestra que hoy en día en ese país los biorreactores desnitrificadores son ya considerados una herramienta efectiva para reducir las cargas de nitrato en fuentes puntuales y difusas de aguas cargadas con dicho componente (Christianson & Schipper, 2016).



Figura 2. Construcción de un Biorreactor de astillas de madera en un campo de Iowa (EEUU). Foto: N.D. Bowman



Figura 3. Relleno de un biorreactor con astillas de madera (EEUU). Foto: Janith M. Chadrasoma.

En la actualidad, se están realizando biorreactores de astillas de madera en diferentes zonas del mundo, con diferentes condiciones climáticas o con diferentes tipos de agua, ya sean de drenaje de zonas cultivadas o incluso de aguas depuradas de acuicultura, por lo que es de esperar que en los próximos años el número de publicaciones científicas y el nivel de conocimientos sobre este tema siga aumentando de manera muy significativa.

Los biorreactores de madera se basan en utilizar astillas de madera u otros materiales lignocelulósicos de escaso coste procedentes de rechazo de otras actividades (paja, mazorcas, cáscaras, restos de podas, etc.) como fuente de carbono para que los microorganismos puedan completar la desnitrificación en un contenedor, recipiente o depósito en el que se mantiene el agua estancada durante el tiempo suficiente. El aporte de carbono (imprescindible para que exista actividad microbiana) favorece la respiración microbiana aerobia, lo que causa un descenso del nivel de oxígeno disuelto (que se puede estimar a partir del potencial redox, Eh, el cual disminuye conforme se agota el oxígeno), que activa a los microorganismos anaerobios facultativos, que al no disponer de oxígeno suficiente utilizan el nitrato (NO_3^-) como fuente aceptora de electrones dando lugar a formas de nitrógeno gaseosas (N_xO y N_2) a través del proceso de desnitrificación. La tasa de reducción de nitratos obtenida con estos sistemas depende de muchos factores, pero puede llegar a ser muy elevada (90%).

La Figura 4 muestra los principales procesos implicados en la mineralización de la materia orgánica por la acción de los microorganismos conforme un sistema pasa de tener alto contenido en oxígeno (sistema óxico, no inundado), a bajo contenido en oxígeno (sistema subóxico, inundado), a ausencia de oxígeno (anóxico, sistema inundado). Como se aprecia, la desnitrificación forma parte de un conjunto de procesos interrelacionados que requieren, como se ha indicado, de materia orgánica y de microorganismos. Por tanto, para evaluar las consecuencias del funcionamiento de los biorreactores es necesario tener en cuenta y monitorizar el conjunto de procesos implicados en las transformaciones citadas, ya que junto a las bondades del sistema también se han descrito problemas y limitaciones. Entre ellas se encuentran: - la emisión de formas gaseosas de nitrógeno como los N_xO , si el proceso de transformación de NO_3^- en N_2 no se completa; - procesos de reducción de sulfatos, que pueden llevar a provocar malos olores si se desprende ácido sulfhídrico; - lixiviado de agua enriquecida en compuestos de carbono orgánico y nitrógeno solubles; - movilización de metales debido a la bajada del potencial redox. En este sentido es muy importante el control de los parámetros de operación, fundamentalmente, cantidad y calidad del carbono, pH y condiciones de óxido-reducción.

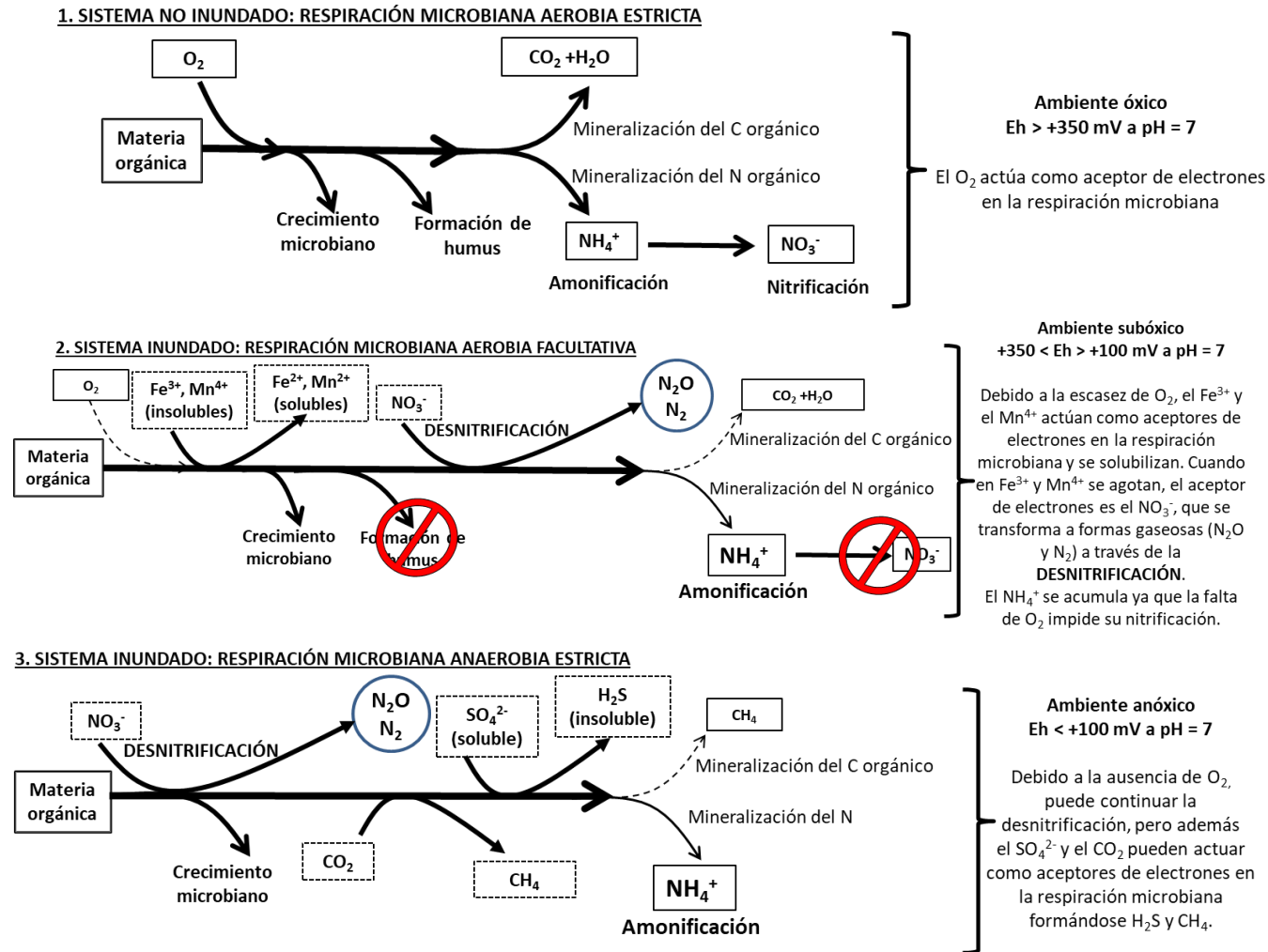


Figura 4. Esquema simplificado de la mineralización de la materia orgánica en sistemas con diferente grado de inundación, incluyendo las transformaciones del N y otros elementos y su relación con el potencial redox (Eh).

V. INFRAESTRUCTURAS PARA INVESTIGACIÓN DE LA CÁTEDRA DE AGRICULTURA SOSTENIBLE

La UPCT ha puesto a disposición de la Cátedra de Agricultura Sostenible tanto los laboratorios de investigación de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica (ETSIA) y el instrumental analítico del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) como los laboratorios y otras infraestructuras de la Estación Experimental Agroalimentaria “Tomás Ferro” (ESEA).

La ESEA “Tomás Ferro” es un centro en el que se complementan la actividad docente e investigadora desarrollada en diversos departamentos de la UPCT. En los últimos años, son unos 14 los Grupos de I+D de la UPCT que han llevado, y/o llevan, a cabo ensayos en la ESEA, grupos que se encuentran adscritos a los departamentos de Ingeniería de Alimentos y del Equipamiento Agrícola, Ingeniería Química y Ambiental, Ciencia y Tecnología Agraria y de Producción Vegetal, todos ellos pertenecientes a la ETSIA. Se encuentra situada en la localidad de La Palma, en pleno Campo de Cartagena, y, por tanto, en la cuenca hidrográfica del Segura. Dispone de unas 18 ha de superficie total, de las que actualmente sólo 10 están siendo utilizadas para investigación, docencia y huertos sociales. En ellas destacan las siguientes infraestructuras: 5 umbráculos (1.000 m²); 14 invernaderos de policarbonato (2.000 m²); 1 invernadero de cristal (140 m²); 13 laboratorios y una planta piloto para tecnología de alimentos (3.500 m²); 1 lisímetro de pesada; una estación meteorológica; dos embalses de agua para el riego (12.000 m³); una colección de frutales y cítricos (7.180 m²); una colección de planta autóctona para jardinería (2.500 m²); una parcela experimental de almendro (14.200 m²) y terreno de cultivo al aire libre (60.000 m²).

V.1 Apertura del pozo del acuífero Cuaternario e instalación de la desalobrador

Aunque el agua para el riego en la ESEA procede mayoritariamente del trasvase Tajo-Segura, en febrero de 2011 la Confederación Hidrográfica del Segura (CHS) autorizó a la UPCT la ejecución de un sondeo en la ESEA para el aprovechamiento de un volumen de 5.850 m³ año⁻¹ de aguas subterráneas con destino exclusivo a cultivos experimentales. Dicho sondeo fue ejecutado en noviembre de 2011, con una profundidad de 62 m y un caudal aproximado de 10 L s⁻¹. Esta captación del acuífero quedó inscrita en la Sección B, Tomo 7, Hoja 1397 de Registro de Aguas de la CHS.

Dada la salinidad del agua del pozo, no apta para riego, un año después se instaló una planta desalobrador por ósmosis inversa (Figura 5) con capacidad para desalar unos 110 m³ d⁻¹. Dicha desalobrador fue precintada en julio de 2016 por la CHS, pero, a raíz de la creación de la cátedra y para poder poner en marcha las líneas de investigación relativas a la desnitrificación y reducción de salmuera, dicha cátedra solicitó la reapertura de la desalobrador, que fue reabierto, de modo excepcional y con carácter experimental, en septiembre de 2017 por la misma CHS. Los análisis realizados al agua de pozo indican una conductividad eléctrica aproximada de 7 dS m⁻¹ y una concentración de nitratos entorno a los 70-75 mg L⁻¹.



Figura 5. Imagen de la desalobrador de la ESEA "Tomás Ferro"

V.2 Instalaciones construidas a raíz de la reapertura de la desalobrador para la puesta en marcha de las líneas de investigación.

Como requisito previo a la reapertura de la desalobrador, la CHS exigió la construcción de una balsa para almacenar temporalmente los efluentes de los tratamientos a ensayar. Dichos efluentes deberán ser retirados y transportados para su adecuado tratamiento por una empresa autorizada una vez la balsa se llene. Dada la importancia de las líneas de investigación planteadas para la recuperación ambiental del Mar Menor y para la agricultura del Campo de Cartagena, la UPCT consideró adecuado financiar la construcción de dicha balsa, que está impermeabilizada y cuenta con sistemas de detección de fugas para garantizar la estanqueidad de la misma.

La balsa tiene una capacidad de algo más de 500 m³ y cumple con todas las prescripciones técnicas que para este tipo de construcciones dictó la Dirección General de Medio Ambiente del Gobierno de la Región de Murcia. Asimismo, la UPCT financió tanto la construcción de una solera de hormigón impermeabilizada sobre la que se instalaron los biorreactores y las tuberías de conducción de salmueras como la de un porche metálico a un agua de algo más de 120 m² que proteja de la lluvia los biorreactores (Figuras 6, 7 y 8).

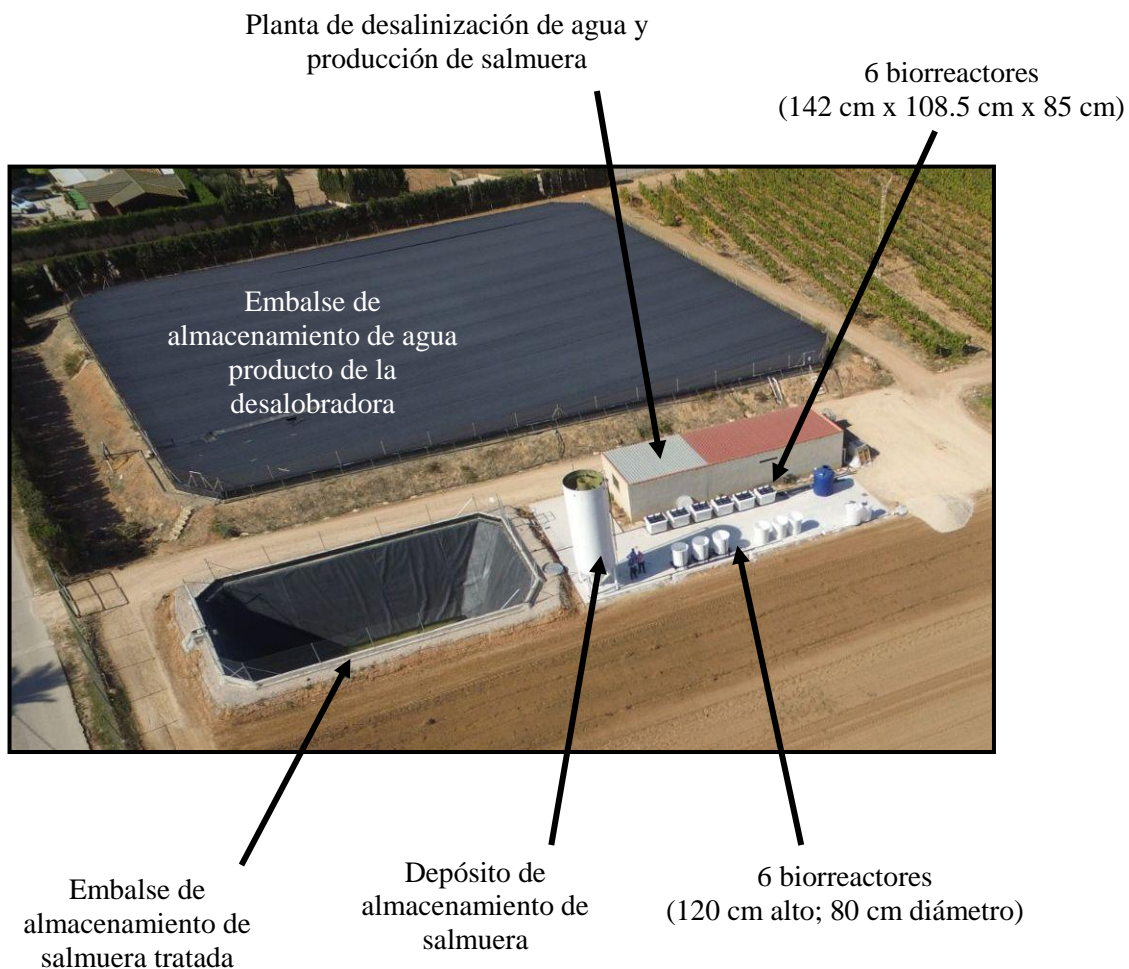


Figura 6. Imagen del montaje de 12 biorreactores (depósitos de unos 1.000 L de capacidad aproximadamente) sobre la solera de hormigón impermeabilizada junto a la caseta de la desalobradora. La balsa más pequeña corresponde a la construida para el almacenamiento de los efluentes. El embalse grande que aparece en la parte superior de la fotografía recoge agua del trasvase Tajo-Segura



Figura 7. Imagen de los doce biorreactores ya instalados para la desnitrificación de las salmueras



Figura 8. Estado actual de las instalaciones con el porche metálico construido

VI. ENSAYOS DE DESNITRIFICACIÓN DE SALMUERAS CON BIORREACTORES DE MADERA

Se describen en este apartado los dos grupos de ensayos realizados hasta la fecha dentro de esta línea de investigación.

VI.1 Ensayos preliminares de laboratorio sobre la utilización de diferentes sustratos en biorreactores para desnitrificación de salmueras

En Julio de 2017 se llevaron a cabo los primeros ensayos de laboratorio para testar la viabilidad potencial de distintos sustratos de origen vegetal como fuente de carbono en los biorreactores. En aquel momento no se contaba con salmuera procedente de desalobradoras, ya que éstas estaban clausuradas, por lo que se fabricó una salmuera tipo en el laboratorio. Los ensayos fueron muy breves y sencillos por la dificultad de elaborar en laboratorio las grandes cantidades de salmuera que se hubieran necesitado para ensayos más completos y prolongados. Por tanto, los resultados fueron considerados como orientativos y dejaron claro la necesidad de un trabajo detallado y en profundidad a una escala mayor que considerara diversos diseños a nivel de campo para corroborarlos y fundamentarlos con mucha mayor solidez. No obstante, estos primeros ensayos permitieron al menos detectar la potencialidad que podría tener la madera de cítricos como la idónea para poner en marcha un segundo ensayo en biorreactores de mayor tamaño cuando estuviera disponible la desalobradoras de la ESEA Tomás Ferro.

VI.1.1 Objetivos

El objetivo general de los primeros ensayos fue determinar indicios sobre la viabilidad de cuatro sustratos de origen vegetal que pudieran utilizarse como fuentes de carbono en los biorreactores: cáscara de almendra, troceado de algarroba, huesos de oliva y astillas de cítricos (Figuras 9, 10 y 11).



Figura 9. Biorreactor con astillas de cítricos utilizados en el Ensayo 1

Figura 10. Biorreactor con hueso de oliva utilizados en el Ensayo 1

Figura 11. Biorreactor con cáscaras de almendra utilizados en el Ensayo 1

Para alcanzar este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- 1) Obtener una caracterización básica la cáscara de almendra, el troceado de algarroba, los huesos de oliva y las astillas de cítricos como posibles sustratos para utilizar en los biorreactores de desnitrificación, considerando algunas de sus características físicas y químicas y su coste.
- 2) Valorar en qué medida los cuatro sustratos seleccionados podrían ser una fuente de carbono orgánico utilizable por los microorganismos en el proceso de desnitrificación.
- 3) Determinar si los aportes de carbono orgánico generados por los sustratos irían acompañados de aportes de nitrógeno y estimar qué cuantía.
- 4) Hacer una primera valoración de la persistencia de los aportes de carbono orgánico y nitrógeno tras sucesivos lavados que simulen ciclos de funcionamiento de los biorreactores.
- 5) Hacer una primera valoración de la eficiencia de los cuatro sustratos citados en la desnitrificación.

VI.1.2. Material y métodos

Caracterización de los sustratos

Se midieron dos parámetros físicos de los sustratos:

Densidad aparente. Se rellenó un recipiente de volumen conocido con el sustrato correspondiente y se pesó. La relación entre masa y volumen es la densidad aparente, expresada en kg m^{-3} .

Porosidad. Se determinó relleno de vasos de un volumen conocido con cada uno de los sustratos y añadiendo luego agua hasta completar el volumen. El volumen de agua añadido corresponde al volumen de huecos entre las partículas sólidas y por tanto a la porosidad.

Los parámetros químicos que se analizaron fueron el pH, la conductividad eléctrica, los contenidos en nitratos y los contenidos en carbono orgánico y nitrógeno total solubles. Todos estos parámetros se analizaron en extractos acuosos realizados con agua destilada por el mismo procedimiento que para las medidas de porosidad, tras un tiempo de ≈ 30 minutos de contacto entre el agua y los sustratos.

Descripción de los ensayos de desnitrificación

Se realizaron tres ensayos en laboratorio, siempre con tres repeticiones para cada tipo de sustrato:

Ensayo 1. Tuvo una duración de 96 horas y se trabajó con los cuatro sustratos citados (cáscara de almendra, troceado de algarroba, huesos de oliva y astillas de cítricos). Los biorreactores consistieron en garrafas de plástico de 20 L de capacidad que se rellenaron con cada uno de los sustratos y se inundaron con salmuera. Se introdujo en cada bioreactor un electrodo de pH y otro de potencial redox (Eh) y se midieron ambos parámetros tras 1, 24 y 96 horas de estar inundados. Se extrajeron muestras de los biorreactores a las 6 y 36 horas de haberlos inundado, en las que se analizaron los contenidos en carbono orgánico soluble (COS) y nitrógeno total soluble (NTS).

Ensayo 2. Al finalizar el Ensayo 1 se vaciaron completamente las garrafas y se colocaron los cuatro sustratos en nuevos biorreactores, esta vez consistentes en contenedores de 20 L de capacidad, que se volvieron a inundar con salmuera (Figuras 12 y 13). Debido a las dificultades para trabajar con las garrafas, y a fin de aumentar el intercambio de gases entre la atmósfera y los biorreactores, se decidió cambiar el tipo de contenedor en este segundo ensayo. Durante este segundo ensayo se optó por tomar los datos de pH y Eh a los 5 minutos (tiempo $t=0$) y a las 2, 4, 6, 8, 10 y 24 horas tras la inundación y recoger muestras para el análisis de NO_3^- , COS y NTS a los 30 minutos, 6 y 10 horas.



Figura 12. Biorreactores utilizados en el Ensayo 2

Ensayo 3. En base a los resultados del Ensayo 2, y debido a la escasez de salmuera disponible, se optó trabajar únicamente con las astillas de cítricos. Para ello se vaciaron nuevamente los biorreactores y se volvieron a inundar con salmuera. Esta vez se tomaron datos de pH y Eh y se recogieron y analizaron (NO_3^- , COS y NTS) muestras de salmuera a los 30 minutos y 2, 4, 6, 8 y 24 horas de haber inundado los biorreactores.



Figura 13. Biorreactor con astillas de cítricos utilizado en los Ensayos 2 y 3. Se aprecia un termómetro digital que se utilizó para medir la temperatura

Métodos de medida y de análisis

- pH y potencial redox (Eh). Se utilizaron los electrodos adecuados acoplándolos a un equipo portátil Eh/pH-metro (Crison 507) previamente calibrado. Las medidas del Eh fueron corregidas de acuerdo a Vepraskas & Faulker, 2001, añadiendo +200 mV al voltaje medido (valor de referencia del electrodo de Ag/AgCl a 20 °C).
- Temperatura. Durante los ensayos 2 y 3 se tomaron regularmente medidas de temperatura del interior de los biorreactores por medio de un termómetro digital.
- Conductividad eléctrica (CE). Se midió con un conductivímetro (CRISON EC-Metro GLP 31+) previamente calibrado, a 25°C. La cantidad aproximada de sal en la salmuera se calculó por la ecuación: $\text{Sal (mg L}^{-1}\text{)} = 640 * \text{CE (dS m}^{-1}\text{)}$.
- Carbono orgánico soluble (COS) y nitrógeno total soluble (NTS). El COS representa la cantidad de materia orgánica soluble. Sin embargo, el NTS incluye tanto nitrógeno orgánico (el que forma parte de la materia orgánica soluble) como inorgánico (fundamentalmente N de amonio, N-NH_4^+ , y de nitrato, N-NO_3^-). Se midieron en un analizador de carbono y nitrógeno LECO serie 628 del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la UPCT.
- Nitrato (NO_3^-). Se determinó según la metodología propuesta por AOAC (1975) en un espectrofotómetro de doble haz de luz (Lambda 25 UV/Vis Perkin Elmer), con cubetas de cuarzo, a dos λ en la región del ultravioleta (220 y 275 nm), previa adición de HCl 1N para eliminar la posible interferencia por presencia de carbonatos. A 220 nm absorben los NO_3^- y la materia orgánica presente en la muestra. A 275 nm absorbe únicamente la materia orgánica, pero la mitad que a 220 nm. La absorbancia debida a los NO_3^- ($A_{\text{corregida}}$) se calculó mediante la ecuación:

$$A_{\text{corregida}} = A_{220} - (A_{275} * 2)$$

$A_{\text{corregida}}$: absorbancia corregida (nm)

A_{220} : absorbancia debida a los NO_3^- y a la materia orgánica (nm)

A_{275} : absorbancia debida a la materia orgánica (nm)

Hay que indicar que si la corrección en el valor de la absorbancia debida a la materia orgánica ($\lambda = 275 \text{ nm}$) es superior al 10 % del valor obtenido a 220 nm, la interferencia puede llevar a cierta imprecisión en la determinación de NO_3^- . En el caso de las muestras analizadas, los elevados contenidos en carbono soluble obligaron a realizar importantes diluciones a fin de reducir al máximo la interferencia, lo que puede llevar, a su vez, a cierto error inherente a la dilución.

Para expresar la concentración de NO_3^- como N de nitrato (N-NO_3^-) se tuvo en cuenta el peso atómico del N (14 g) y el peso molecular del NO_3^- (62 g) (cada 62 g de NO_3^- contienen 14 g de N).

VI.1.3 Resultados y discusión

Características físicas y químicas de la salmuera y los sustratos

Las características de la salmuera utilizada fueron: $\text{CE} = 19 \text{ dS m}^{-1}$ ($\approx 12 \text{ g L}^{-1}$ de sal); $\text{pH} = 7,55$; $\text{NO}_3^- = 350 \text{ mg L}^{-1}$. Estos parámetros están en los rangos habituales para la salmuera producida en la zona, con elevada salinidad, pH ligeramente por encima de la neutralidad y contenido de NO_3^- entre 300 y 400 mg L^{-1} .

La Tabla 1 recoge las características de los sustratos utilizados en los ensayos.

Tabla 1. Características de los sustratos utilizados en los ensayos. CE: conductividad eléctrica (CE); COS: carbono orgánico soluble; NTS: nitrógeno total soluble; N- NO_3^- : nitrógeno de nitrato; NOS: nitrógeno orgánico soluble calculado como: $\text{NOS} = \text{NTS} - \text{N de } \text{NO}_3^-$. Los valores son la media \pm error estándar ($N=3$).

	Densidad aparente	Porosidad	CE	pH	COS	NTS	N- NO_3^-	Relación COS/NOS
	(kg m^{-3})	(% volumen)	(dS m^{-1})		(mg kg^{-1})			
Cáscara de almendra	317	56,5 \pm 1,50	2,42	5,21	7.305 \pm 732	284 \pm 60	167 \pm 2,1	62
Troceado de algarroba	482	34,7 \pm 2,75	5,30	4,74	5.3449 \pm 92	1.693 \pm 32	240 \pm 4,3	37
Huesos de oliva	726	34,7 \pm 2,75	11,54	5,30	5.059 \pm 359	255 \pm 15	165 \pm 0,9	56
Astillas de cítricos	192	65 \pm 0	1,09	6,73	517 \pm 22	61 \pm 7	15 \pm 3,3	11

Como se observa, las menores densidades aparentes y las mayores porosidades las tuvieron la cáscara de almendra y las astillas de cítricos. El troceado de algarroba tuvo menor densidad aparente que los huesos de oliva, pero ambos presentaron igual porosidad. Esto se debió a que el troceado de algarroba fue capaz de retener un 32% del agua que se le añadió, mientras que los huesos de oliva únicamente el 6%. Esto indica que prácticamente todo el agua añadida a los biorreactores con huesos de oliva quedó en los espacios entre los huesos. Sin embargo, para la algarroba una parte sustancial fue absorbida por el sustrato y debido a esto se hinchó aumentando el volumen que ocupaba e impidiendo que se pudiera añadir más agua a los vasos en los que se realizaron los test de porosidad.

En cuanto a la salinidad, los huesos de oliva presentaron la CE más elevada ($\approx 11 \text{ dS m}^{-1}$) seguidos del troceado de algarroba ($\approx 5 \text{ dS m}^{-1}$) y a continuación la cáscara de almendra y las astillas de cítricos. A pesar de que estos extractos (que recordemos se hicieron con agua destilada) tuvieron valores de CE elevados, fueron siempre muy inferiores a los de la salmuera. En cuanto al pH, todos los sustratos produjeron un efecto de acidificación, que fue muy intenso en la cáscara de almendra, el troceado de algarroba y los huesos de oliva, que alcanzaron valores de $\text{pH} \approx 5$. Probablemente estos pHs tan ácidos estuvieron relacionados con las elevadas concentraciones de carbono que se solubilizó cuando se mezclaron los sustratos con agua destilada, como indicaron las altas concentraciones de COS, sobre todo para el troceado de algarroba ($\approx 53.500 \text{ mg kg}^{-1}$). Las astillas de cítricos tuvieron la menor concentración de COS y también los pHs más elevados.

Como era de esperar, dadas las altas concentraciones de COS, el NTS fue también elevado, sobre todo en el troceado de algarroba ($\approx 1.700 \text{ mg kg}^{-1}$). Igual que con el COS, las astillas de cítricos también tuvieron el menor contenido de NTS ($\approx 61 \text{ mg kg}^{-1}$). Al estimar la razón COS/NOS, el valor más bajo se obtuvo en las astillas de cítricos, lo que facilitaría su utilización como sustrato para los microorganismos. Hay que aclarar que el NOS se ha estimado restando al NTS el N-NO_3^- . Esto conlleva un cierto error ya que el N inorgánico incluye también el N-NH_4^+ y éste no se ha tenido en cuenta. No obstante, se ha optado por hacer este cálculo para obtener un dato estimativo de la ratio COS/NOS que ayude a interpretar el funcionamiento de los biorreactores.

Ensayos de desnitrificación

Ensayo 1

En este primer ensayo de adición de salmuera se corroboró que los sustratos producen un efecto de acidificación en la primera hora tras adicionarle una solución acuosa (en este caso la salmuera) (Figura 14). La caída brusca inicial del pH tendió a ir estabilizándose entre las 24 y 96 horas, excepto en los biorreactores con troceado de algarroba en los que siguió bajando.

Los valores de Eh indicaron que a las 24 h ya existían condiciones anóxicas en los biorreactores con huesos de oliva y astillas de cítricos, alcanzándose valores mínimos de ≈ -200 mV en éstos últimos. Los biorreactores con cáscara de almendra y troceado de algarroba se mantuvieron entre +200 y +350 mV.

Las concentraciones de COS y NTS a las 6 horas de inundación (Figura 15) fueron similares a las obtenidas en las pruebas realizadas con agua destilada para caracterizar los sustratos (Tabla 1). A las 36 horas de haber inundado los biorreactores, las concentraciones habían disminuido, sobre todo para el troceado de algarroba, los huesos de oliva y las astillas de cítricos. Aunque las condiciones de acidez que se han descrito perjudicarían la actividad de los microorganismos, la disminución del Eh indica la existencia de dicha actividad, lo que debió provocar el consumo de parte del carbono soluble, lo que también se corrobora por la caída del Eh, que como ya se explicó en la introducción es un parámetro indicativo del consumo de oxígeno.

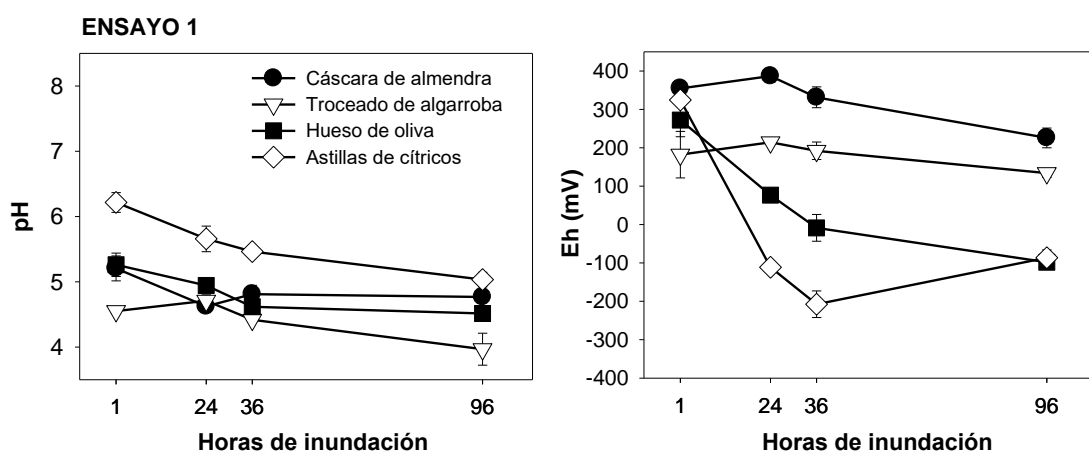


Figura 14. Evolución del pH y Eh durante las 96 horas que duró el primer ensayo de inundación con salmuera. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$.

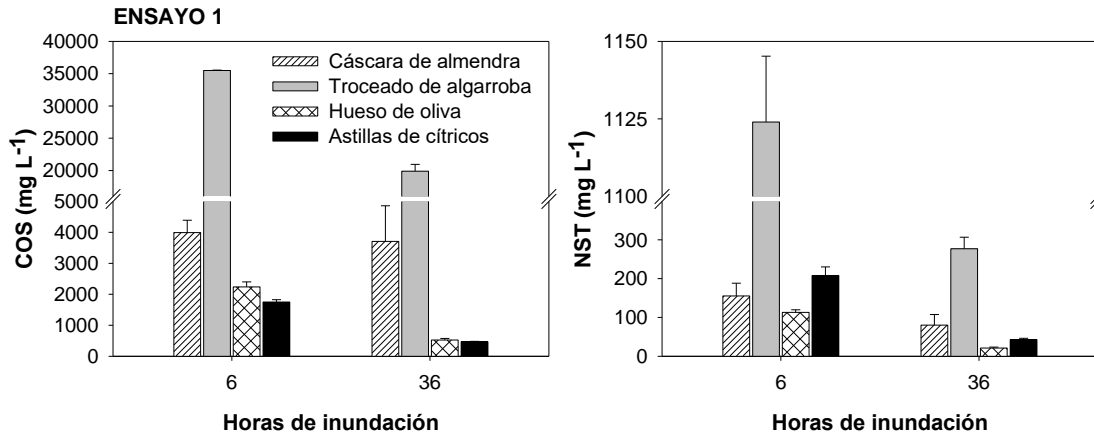


Figura 15. Concentraciones de COS y NST a las 6 y 36 horas del comienzo del primer ensayo de inundación con salmuera. Los valores son la media \pm error estándar. N=3

Las elevadísimas concentraciones de COS hicieron inviable la medida fiable de las concentraciones de NO₃⁻ y por tanto se desistió de su análisis en este ensayo. En todo caso, es inviable utilizar los sustratos en estas condiciones ya que los efluentes de los biorreactores tendrían cantidades ingentes de COS y NST y causarían un problema si no fuesen tratados para su depuración.

Ensayo 2

Una vez que se vaciaron los biorreactores tras la realización del primer ensayo, se procedió a llenarlos de nuevo con salmuera. En este caso las condiciones de pH iniciales fueron mucho más favorables ($\approx 6,2-7$) en los biorreactores con cáscara de almendra y con astillas de cítricos, aunque en la cáscara volvió a caer hasta $\approx 5,6$ a partir de las 8-10 horas (Figura 16). En los biorreactores con huesos de oliva el pH se mantuvo entre 5,5 y 5 a lo largo de las 24 horas que duró el ensayo y en los de troceado de algarroba entre 4 y 3,8.

El Eh estuvo entre 0 y +200 mV para la cáscara de almendra, el troceado de algarroba y los huesos de oliva y por debajo de 0 para las astillas de cítricos, que habían alcanzado condiciones fuertemente anóxicas (Eh < - 200 mV) a partir de las 8 horas de ensayo (Figura 16).

La temperatura dentro de los biorreactores con cáscara de almendra, huesos de oliva y astillas de cítricos estuvo entre 28 y 29 °C. En los de troceado de algarroba fue algo más alta, entre 30 y 33 °C.

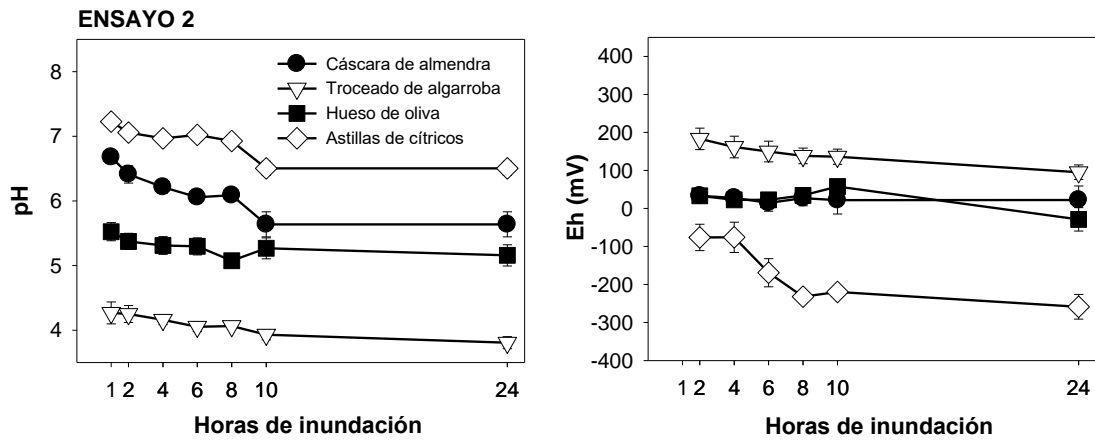


Figura 16. Evolución del pH y Eh durante las 24 horas que duró el segundo ensayo de inundación con salmuera. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$

Las concentraciones de COS y NTS (Figura 17) fueron más bajas que durante el primer ensayo, lo cual era esperable ya que parte del carbono y nitrógeno solubles debieron ser lavados cuando se vaciaron los biorreactores. Además, el comportamiento de estos dos parámetros durante el Ensayo 2 fue diferente al observado durante el Ensayo 1: en prácticamente todos los biorreactores en lugar de disminuir, las concentraciones de COS y NTS aumentaron. Además, los huesos de oliva generaron más COS y NTS que la cáscara de almendra, al contrario de lo que había sucedido antes. Esto indica que el COS y NTS lavados al vaciar los biorreactores se fue reponiendo parcialmente conforme avanzó la inundación a causa de la solubilización de componentes solubles que contenían los sustratos.

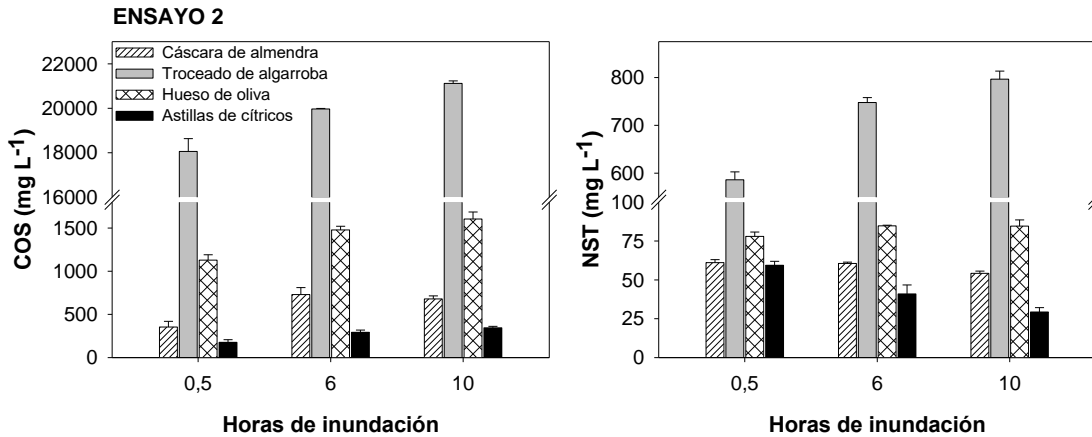


Figura 17. Concentraciones de COS y NST a los 30 minutos (0,5 horas) y 6 y 10 horas del comienzo del segundo ensayo de inundación con salmuera. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$

Acompañando al aumento de COS y NST se produjo un incremento de NO_3^- en los biorreactores con troceado de algarroba, pero no en los de hueso de oliva en los que las concentraciones se mantuvieron más o menos constantes, ni en los de astillas de cítrico y cáscara de almendra, en los que el NO_3^- disminuyó a lo largo el ensayo (Figura 18). Estas disminuciones son indicativas de que se produjo desnitrificación en los dos últimos sustratos, lo que concuerda con el escaso incremento de COS observado en ellos (Figura 17), ya que para que exista desnitrificación los microorganismos deben consumir carbono. Dicha desnitrificación fue más intensa en las astillas de cítricos, en las que la concentración de NO_3^- ya había disminuido por debajo de los 50 mg L^{-1} a las 6 horas de haber inundado los biorreactores (pérdida del 80% de los nitratos a las seis horas en las astillas frente al 64% en la cáscara de almendra). Esto último concuerda con un ambiente más favorable para la actividad microbiana a $\text{pH} \approx 7$ (Figura 20) y con una ratio COS/NOS más baja (Tabla 1). La mayor actividad microbiana en las astillas quedó reflejada en una mayor bajada del Eh (Figura 16) al consumirse más oxígeno.

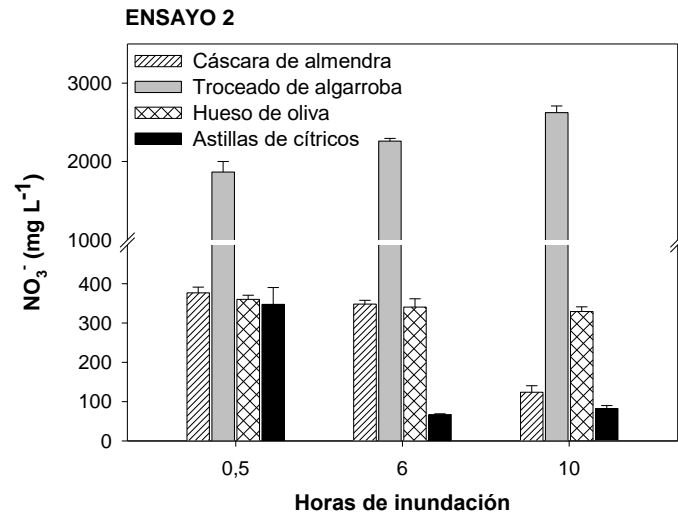


Figura 18. Concentraciones de NO_3^- a los 30 minutos y a las 6 y 10 horas del comienzo del segundo ensayo de inundación con salmuera. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$

Ensayo 3

Como se indicó en la descripción de la metodología, en este tercer ensayo se utilizó únicamente como sustrato las astillas de cítricos. La evolución del pH y del Eh (Figura 19) fueron muy parecidas a las del Ensayo 2 (Figura 1). La temperatura estuvo entre 28 y 29°C.

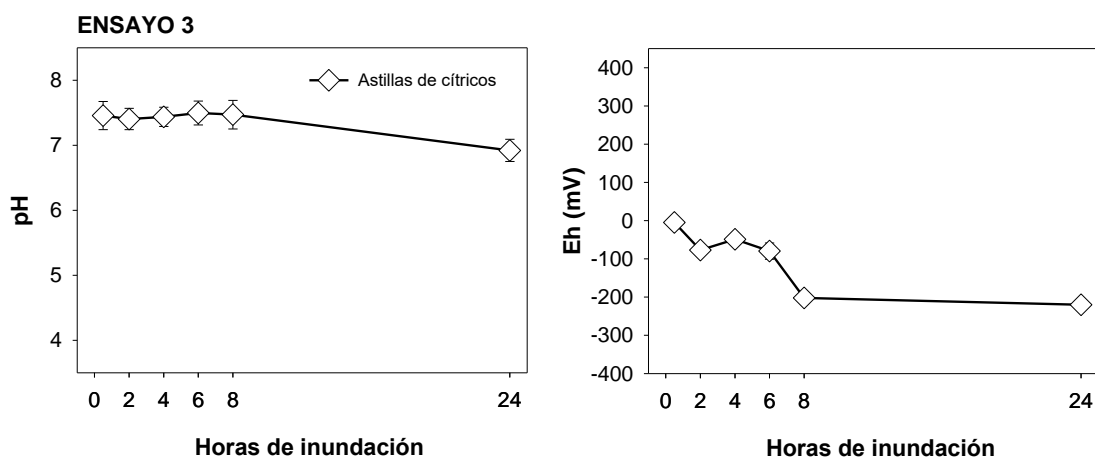


Figura 19. Evolución del pH y Eh durante las 24 horas que duró el tercer ensayo de inundación con salmuera, realizado únicamente con astillas de cítricos. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$

Por tanto, una vez más se dieron condiciones adecuadas para la desnitrificación, como se demostró al observar la disminución en las concentraciones de NO_3^- a lo largo del ensayo (en un periodo de tan sólo seis horas se habían consumido el 95% de los nitratos) (Figura 20). Sin embargo, entre las 8 y 24 horas de inundación existió un incremento de concentración de NO_3^- que pasó de $25,7 \pm 0,6$ a 65 ± 1 , lo que indica que hay que ser muy cauto en el manejo de los biorreactores y continuar trabajando para optimizar su rendimiento. Un funcionamiento en continuo que renueve la salmuera del biorreactor una vez desnitrificada podría contribuir a solucionar este problema.

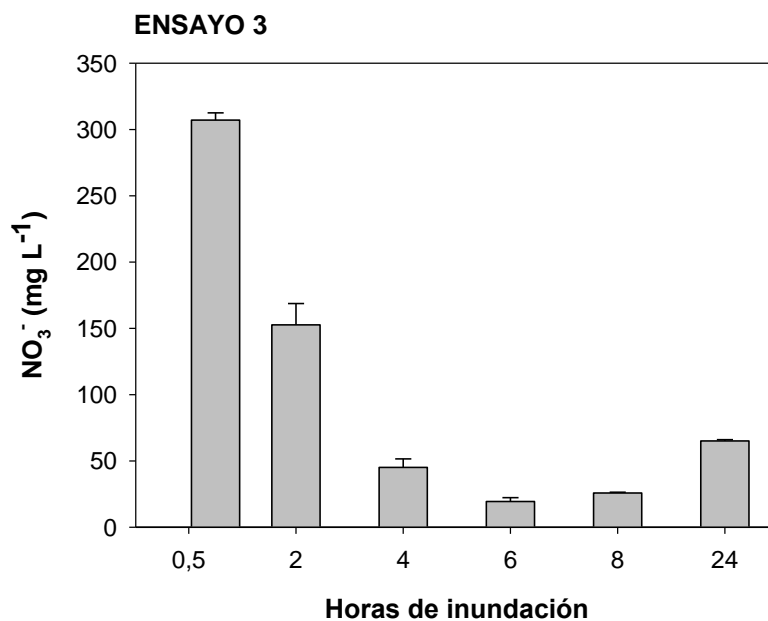


Figura 20. Concentraciones de NO_3^- a los 30 minutos (0,5 horas) y 2, 4, 6 y 8 horas del comienzo del tercer ensayo de inundación con salmuera, realizado únicamente con astillas de cítricos. Los valores son la media \pm error estándar. $N=3$

Las concentraciones de COS y NTS en este tercer ensayo (Figura 21) fueron más bajas que en los dos primeros (Figuras 15 y 17). No obstante, igual que sucedió antes, ahora también se observó un aumento de la concentración de COS a lo largo del tiempo (Figura 21, lo que demuestra la liberación de compuestos orgánicos solubles al medio. Este aumento del COS fue de nuevo acompañado de cambios en el NTS. Esta vez, para comprender mejor el proceso que ocurrió en los biorreactores, se representaron las cantidades de N-NO_3^- y de N-orgánico como componentes del NTS (Figura 21). Como se observa, la disminución del NTS se debió a la disminución de la concentración de N-NO_3^- , ya que el N-orgánico aumentó desde el inicio de la inundación, lo cual era esperable a la vista del incremento en COS.

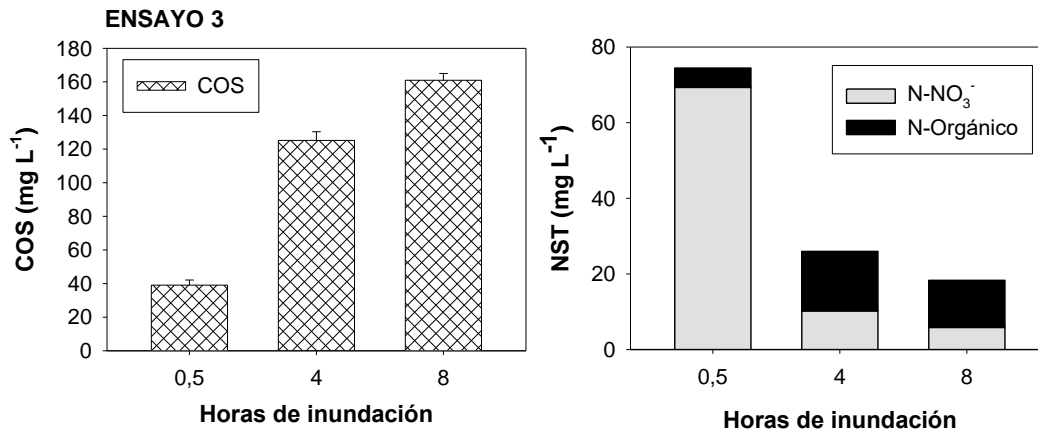


Figura 21. Concentraciones de COS y NTS a los 30 minutos (0,5 horas) y 4 y 8 horas del comienzo del tercer ensayo de inundación con salmuera, realizado únicamente con astillas de cítricos. Indicar que en la gráfica del nitrógeno total soluble (NTS) el N-NO₃⁻ corresponde a la cantidad de N que forma parte de la molécula de NO₃⁻ (N- NO₃⁻) y que el N-Organico se ha calculado como la diferencia entre en NTS y el N- NO₃⁻. Los valores son la media ± error estándar. N=3

Estimación económica del uso de los diferentes sustratos

Aunque la capacidad para desnitrificar, asociada a las características físico-químicas de los sustratos, será la que determine qué sustratos son idóneos para seguir ensayando con ellos, se ha incluido en este informe una estimación del costo de los diferentes sustratos ensayados. En la Tabla 2, junto a las características de densidad y porosidad se ha incluido una estimación de lo que costaría rellenar un biorreactor de unos 90 m³ de capacidad (estimando que sería un tamaño suficiente para tratar en continuo el volumen de salmuera que pueda dar una desalobrador de tamaño standard).

Tabla 2. Relación peso/volumen, porosidad y coste económico de los diferentes sustratos utilizados

Sustrato	Porosidad (ml salmuera/litro sustrato)	Gramos/litro	Precio metro ³ (€)	Precio llenado reactor de 90m ³ de capacidad (€)
Cáscaras de almendra	580	317	19	1710
Troceado de algarroba	320	482	96	8640
Huesos de aceituna	320	726	36	3240
Astillas de cítricos	650	192	5,76	518

Según estas estimaciones los sustratos que más aptitud mostraron para la desnitrificación de la salmuera son los más económicos, especialmente las astillas de madera de cítricos. Teniendo en cuenta que la vida media de las astillas en los biorreactores puede llegar a los 20 años, según se cita en ensayos a largo plazo publicados en algunas revistas científicas, por ejemplo, Schipper, et al.,

2010b, el coste de la desnitrificación con estos sistemas sería extraordinariamente bajo. Esta ventaja económica permitiría complementar el uso de los biorreactores con otros sistemas de depuración a fin de eliminar las posibles cargas orgánicas y presencia de otros compuestos indeseados en los efluentes, si es que esto llegara a ser un problema que requiriera alguna técnica de limpieza.

VI.1.4 Conclusiones

En respuesta a los objetivos planteados en estos ensayos preliminares de laboratorio se puede concluir:

- 1) *Sobre la caracterización de los sustratos.* Considerando sus propiedades físicas y químicas medidas, se puede afirmar que las astillas de cítricos es el sustrato *a priori* más adecuado, aunque las cáscaras de almendra podrían ser una alternativa. El troceado de algarroba generó un medio extremadamente ácido y los huesos de oliva un medio muy salino, lo que puede perjudicar la actividad de los microorganismos y las características de los efluentes de los biorreactores.
- 2) *Los sustratos como fuente de carbono para la desnitrificación.* Todos los sustratos fueron capaces de aportar carbono orgánico soluble (COS), que serviría de sustrato para la actividad de los microorganismos. No obstante, las cantidades extremadamente elevadas de COS generadas por el troceado de algarroba lo descartan para ser utilizado en los biorreactores, al menos en las condiciones ensayadas en este trabajo. También fueron muy altas las concentraciones de COS en las cáscaras de almendra y en los huesos de oliva, lo que hace complicada su utilización.
- 3) *Determinar si los aportes de carbono orgánico generados por los sustratos irían acompañados de aportes de nitrógeno.* Los cuatro sustratos fueron capaces de generar aportes de nitrógeno soluble, tanto en forma orgánica como inorgánica. La capacidad para generar $N-NO_3^-$ hace que se deba trabajar con precaución para evitar aportes extra indeseables del elemento que, precisamente, se pretende eliminar en los biorreactores. Las ratios COS/NOS indican que el sustrato que, *a priori*, facilitaría en mayor medida la actividad de los microorganismos serían las astillas de cítricos.
- 4) *Persistencia del COS y NTS tras sucesivos lavados.* Los resultados indican que son imprescindibles medidas para evitar que la alta carga orgánica de los efluentes de los biorreactores pueda generar un problema de contaminación. Este debe ser uno de los aspectos clave a los que debe dirigirse la investigación, a fin de reducir todo lo posible los contenidos en COS y NOS en dichos efluentes y, en el caso de que los haya, proponer soluciones que permitan su eliminación.

5) *Valoración de la eficiencia de los sustratos citados en la desnitrificación.* Es obvio que existen dos procesos paralelos en los biorreactores: por un lado, la producción de materia orgánica soluble a partir de los sustratos, lo que genera COS y NTS y contribuye a aportar N-NO_3^- a lo largo del tiempo, y por otro el proceso de desnitrificación que elimina el NO_3^- del sistema. El balance entre ambos será uno de los factores que determine la eficiencia. En los ensayos realizados, las astillas de cítricos mostraron el mejor comportamiento, ya que generaron el menor aporte de COS y NTS y la mayor capacidad para la desnitrificación (tasa de pérdida de nitratos de hasta el 95% en seis horas).

Por último, hay que dejar muy claro que los resultados de estos ensayos preliminares de laboratorio son muy parciales y que deben ser cotejados en nuevos ensayos en los que se tengan en cuenta un buen número de factores como:

- la cantidad de sustrato introducida en los biorreactores en relación al volumen de salmuera a tratar
- los tiempos de permanencia del agua en los biorreactores
- la capacidad de desnitrificar salmueras con mayor salinidad y concentración de nitratos más alta
- el comportamiento de los biorreactores en diferentes épocas del año con diferentes condiciones de temperatura
- el seguimiento de la posible solubilización de metales y/o la formación de compuestos indeseables debido a la bajada del potencial redox
- el efecto que puede tener la agitación de los biorreactores para facilitar la homogenización de la mezcla sustrato: salmuera
- el interés que puede tener forzar la entrada de cierta cantidad de oxígeno en los biorreactores para evitar potenciales redox extremadamente bajos
- la formación de amonio (NH_4^+) y otras formas de N y sus transformaciones en los biorreactores, como la reducción desasimilatoria de nitrato (DNRA), proceso que transforma el NO_3^- en NH_4^+ en ambientes anóxicos.
- las emisiones de N_xO
- la calidad de los compuestos orgánicos solubles generados en los biorreactores
- el uso de otros sustratos como, por ejemplo, astillas de otro tipo de arbolado

VI.2 Ensayos de campo con biorreactores de 1.000 L con salmuera de la desalobradoradora de la ESEA Tomás Ferro

Una vez autorizada la reapertura de la desalobradoradora por parte de la CHS y construidas las infraestructuras descritas en el apartado V, en noviembre de 2017 se iniciaron ensayos a mayor escala que el anterior y por tiempo indefinido para intentar comprobar el funcionamiento del sistema de biorreactores a largo plazo.

VI.2.1 Objetivo

El objetivo general de estos ensayos fue evaluar la eficiencia de biorreactores de madera rellenos con astillas de cítricos en la desnitrificación de salmuera procedente de agua de pozo desalobrada a lo largo del tiempo, en condiciones de campo cercanas a la escala real de trabajo en una finca agrícola. Los objetivos específicos del conjunto de ensayos que están realizando son:

1. Evaluar la eficiencia del sistema en la desnitrificación bajo condiciones de temperatura variables debido a las oscilaciones térmicas diarias y los cambios estacionales.
2. Evaluar la capacidad de las astillas para proporcionar carbono orgánico soluble suficiente para la desnitrificación a lo largo del tiempo.
3. Evaluar las concentraciones de carbono orgánico soluble en los efluentes a fin de establecer si se requiere algún tratamiento antes de su vertido a un cauce o al mar.
4. Evaluar el efecto de la profundidad sobre el funcionamiento del sistema.

Evidentemente, para completar estas evaluaciones hace falta un periodo de ensayos muy prolongado en el tiempo, por lo que estos objetivos específicos aún no se pueden dar por plenamente alcanzados.

VI.2.2 Materiales y métodos

La salmuera necesaria para los ensayos procede de la desalobradoradora descrita en los apartados anteriores. Dicha salmuera se almacena en un depósito de 30 m³, desde el cual es distribuida mediante tuberías de PVC de 25 mm hacia los biorreactores de madera para su desnitrificación. La caracterización de las salmueras procedentes de la desalobradoradora (pH, CE y principales cationes y aniones) se muestran en la Tabla 3. Los valores mostrados indican una media de 33 muestras analizadas que se obtuvieron regularmente durante las 18 semanas de estudio llevadas a cabo en este informe, de modo que son representativas de la salmuera utilizada a lo largo del estudio.

Los parámetros marcados con un asterisco indican que en la mayoría de las muestras los valores estaban por debajo del límite de detección del cromatógrafo iónico. Estos límites de detección son diferentes para cada uno de los parámetros ($\text{NO}_2^- < 0.7 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{HPO}_4^{2-} < 0.76 \text{ mg L}^{-1}$ y para $\text{NH}_4^+ < 0.40 \text{ mg L}^{-1}$).

*Tabla 3. Características del agua de pozo y de las salmueras generadas por la desalobradoradora (los valores son el promedio de 33 muestras). El * indica que en algunas muestras de salmuera los valores del parámetro en cuestión estaban por debajo de los límites de detección*

	Pozo	SD	Salmuera	SD
Cl^- (mg L^{-1})	1521	23,67	5763	594,1
NO_2^- (mg L^{-1})	0,70	0,00	2,01*	4,97
NO_3^- (mg L^{-1})	74,57	5,33	197,6	29,16
HPO_4^{2-} (mg L^{-1})	0,76	0,00	3,51*	6,66
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	1274	18,18	5075	730,2
Ca^{2+} (mg L^{-1})	347,5	103,7	1065	195,2
Mg^{2+} (mg L^{-1})	200,2	24,98	947,1	220,9
Na^+ (mg L^{-1})	856,0	106,9	3635	551,3
NH_4^+ (mg L^{-1})	0,40	0,00	0,89*	0,91
K^+ (mg L^{-1})	9,95	2,13	63,36	32,31
pH	7,43	0,25	7,56	0,35
CE (dS m^{-1})	6,12	0,55	19,33	0,65

En los dos ensayos que describimos a continuación se han usado seis de los doce biorreactores instalados, tres de ellos de tipo rectangular y otros tres de tipo cilíndrico. Se describen a continuación las características y los dispositivos de muestreo en cada uno de estos tipos, teniendo en cuenta que tanto estos dispositivos como el procedimiento de muestreo han sido adaptativos, en el sentido que se han ido adaptando a los requerimientos de las diferentes sondas de medida usadas con el transcurso de los ensayos. Del mismo modo, la periodicidad de la toma de muestras ha variado a lo largo de la evolución de los ensayos procurando captar el máximo detalle de los procesos que tienen lugar en los biorreactores en las primeras semanas de funcionamiento, cuando el sistema era más inestable, pero reduciendo el esfuerzo y el costo económico del muestreo y análisis en el momento en que el sistema tendió a estabilizarse y a funcionar de forma más o menos regular o predecible a la vista de los resultados adquiridos durante las primeras semanas.

VI.2.2.1. Ensayo con biorreactores rectangulares

Cada uno de estos biorreactores consiste en un depósito de forma rectangular (142 cm x 108.5 cm x 85 cm), en cuyo centro se colocaron dos tubos de PVC verticales de 25 mm de diámetro y ranurados a 25 cm y 50 cm desde el fondo del depósito respectivamente para la medida a esas profundidades de determinados parámetros que describiremos más adelante y para la toma de muestras de salmuera (Figuras 22 y 23). En la semana 12 se instaló un tercer tubo de mayor diámetro (63 mm), ranurado a 50 cm desde el fondo para poder acoplar una sonda de medida que requería un diámetro mayor al de los tubos descritos de 25 mm de diámetro. Los biorreactores se rellenaron con 120 kilos de astillas de madera procedentes del triturado de podas de cítricos (Figura 24). Además, en cada biorreactor se introdujeron dos sacos de malla mosquitera con un kilo de astillas en el interior de cada una, que se extraerán en un futuro para conocer cuál es la degradación de la madera con el tiempo (Figura 25).

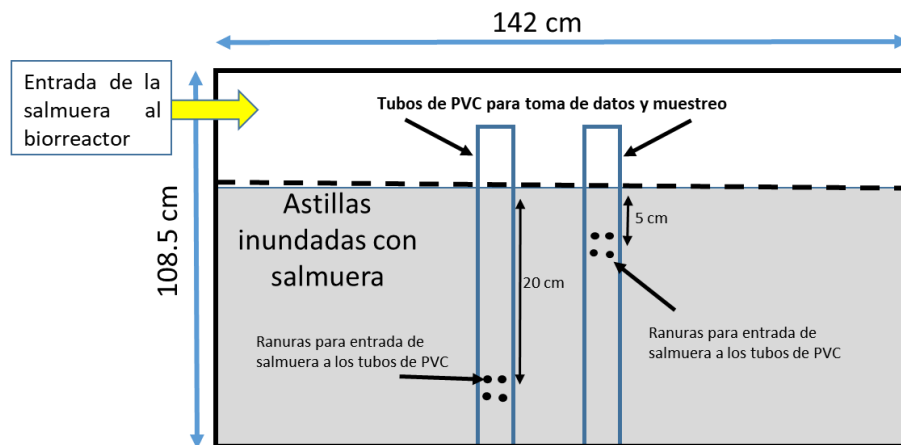


Figura 22. Esquema de los biorreactores rectangulares



Figura 23. Biorreactores rectangulares



Figura 24. Proceso de llenado de los biorreactores con astillas de madera



Figura 25. Sacos de malla mosquitera con astillas de madera para control futuro de la degradación de la madera

VI.2.2.2. Ensayo con biorreactores cilíndricos

En este caso se trata de depósitos de forma cilíndrica (altura de 128 cm y un diámetro de 114 cm), los cuales tienen en el centro del depósito tres tubos de PVC verticales de 63 mm de diámetro, ranurados a 32, 52 y 72 cm desde la superficie de las astillas para posibilitar la medida de ciertos parámetros y la toma de muestras a tres profundidades (Figura 26 y 27). Cada uno de los biorreactores se rellenó con 208 kilos de astillas de madera procedentes del triturado de podas de cítricos (Figura 28 y 29). Además, en cada biorreactor se introdujeron cuatro sacos de malla mosquitera con un kilo de astillas en el interior cada uno (dos a 32 cm y dos 72 cm de la superficie)

(Figura 30), que se extraerán en un futuro para conocer cuál es la degradación de la madera con el tiempo.

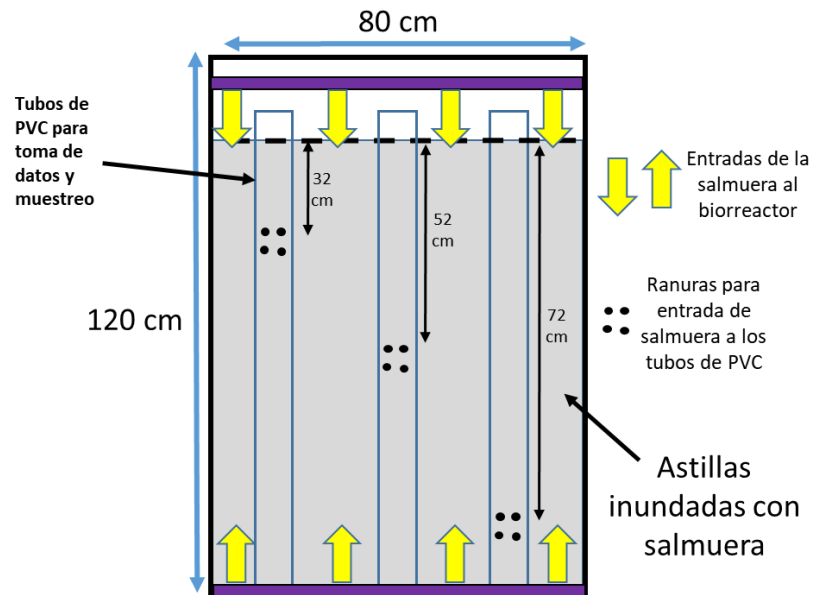


Figura 26. Esquema de los biorreactores cilíndricos.



Figura 27. Biorreactores cilíndricos



Figura 28. Aspecto de los biorreactores cilíndricos una vez llenos de astillas



Figura 29. Llenado de los biorreactores cilíndricos



Figura 30. Posición de dos de los cuatros sacos de malla mosquitera con astillas para estudiar la descomposición de la madera en uno de los biorreactores cilíndricos

VI.2.3 Metodología de trabajo

VI.2.3.1 Biorreactores rectangulares

Este informe contiene los datos obtenidos durante las 18 primeras semanas de funcionamiento del ensayo con biorreactores rectangulares, que comenzó el 20 de noviembre de 2017. En cada semana, se realizan tres ciclos consecutivos de inundación de las astillas, de 24 horas cada uno (los días lunes, martes y miércoles). Cada ciclo comienza a las 8:00 de la mañana y termina a la misma hora del día siguiente. Se inicia el ciclo introduciendo la salmuera en los biorreactores con astillas, hasta que éstas quedan completamente sumergidas. El volumen de salmuera introducida en cada uno de los biorreactores es medido por contadores de agua colocados a la entrada de cada biorreactor, oscilando entre los 250 y 300 litros, aunque durante las tres primeras semanas admitieron algo más de 350 L debido a que las astillas no estaban completamente empapadas (Tabla 4). Con las cantidades de astillas y salmuera descritas, los biorreactores se llenan hasta una altura de 50 cm, de manera que las ranuras para la toma de muestras en los dos tubos de PVC verticales quedan a 5 y 20 cm respectivamente de profundidad.

Tabla 4. Litros introducidos en cada uno de los biorreactores rectangulares en las distintas semanas de muestreo

	Biorreactor 1	Biorreactor 2	Biorreactor 3
Semana 1	358,7	360,3	361,3
Semana 2	310,0	310,0	311,7
Semana 3	308,0	310,0	308,0
Semana 4	299,7	298,3	307,7
Semana 5	304,3	293,3	309,0
Semana 6	299,0	293,3	301,0
Semana 7	280,0	280,0	296,7
Semana 8	294,3	290,0	296,7
Semana 9	272,7	270,0	279,5
Semana 10	266,3	260,0	280,0
Semana 11	270,7	263,0	290,7
Semana 12	268,7	269,7	288,7
Semana 13	267,0	268,3	278,7
Semana 14	263,3	264,7	288,0
Semana 15	262,7	263,3	285,3
Semana 16	268,3	255,0	280,3
Semana 17	265,7	263,3	286,7
Semana 18	253,3	255,0	281,7

Hay que indicar que a lo largo de las 18 semanas se ha hecho un seguimiento de los cambios en las características de la salmuera que se producen dentro de los biorreactores. Dicho seguimiento se ha ido modificando conforme avanzaban los trabajos, en base a los resultados que se iban obteniendo, tal y como se indica más adelante en este apartado. Por ejemplo, al inicio del ensayo se analizaba el contenido de nitrato, nitrito y amonio con mucha más periodicidad, pero una vez que se conoció la tendencia de la desnitrificación a lo largo de los ciclos de inundación se optó por reducir el número de análisis, a fin de optimizar el esfuerzo dedicado a cada una de las labores. A continuación, se describen en detalle cómo han ido evolucionando el monitoreo de las salmueras.

En cada ciclo de inundación se toma una muestra de salmuera antes de comenzar a llenar los biorreactores, para su análisis posterior. Una vez introducida la salmuera en el interior de los biorreactores, se monitorizan determinados parámetros que influyen en el proceso de desnitrificación (T^a , pH y Eh) a diferentes tiempos de retención hidráulica (TRH): 30 minutos, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas y 24 horas del comienzo del ciclo (Tabla 5). Esta cadencia de toma de datos se mantuvo entre las semanas 1 y 10. De la semana 11 a la 18 se añadió un tiempo más de monitoreo a las 10 horas, teniendo por tanto datos a los 30 minutos, 4 h, 6 h, 8h, 10 h y 24 h. Además, a partir de

la semana 12 se añadieron el oxígeno disuelto y la CE a los parámetros medidos (Tabla 5). Durante las 18 semanas de ensayo se han tomado 1.560 medidas de cada uno de los parámetros de T^a, pH y Eh y 224 medidas de oxígeno disuelto y de CE.

A su vez, en cada uno de esos tiempos se tomaron muestras de salmuera para su posterior análisis. Durante las semanas 1 a 9 dichas muestras se tomaron en todos los TRH, de la semana 10 a la 12 sólo se tomaron a los 30 minutos, 8 horas, 10 horas y 24 horas del comienzo de cada ciclo de inundación. A partir de la semana 13 se muestreó la salmuera a los 30 minutos, 10 horas y 24 horas. Todas estas muestras (835) se enviaron a los laboratorios para el análisis de nitrato, nitrito, amonio e iones mayoritarios (ver apartado VI.2.4.). Los análisis de carbono orgánico soluble (COS) y de nitrógeno total soluble (TNS) se centraron sobre todo en las muestras tomadas a las 8 horas, 10 horas y 24 horas, según el paso de las semanas (170 muestras) (Tabla 5).

Tabla 5. Resumen del programa de monitorización y muestreo en los biorreactores rectangulares. S: semana. Eh: potencial redox. CE: conductividad eléctrica. COS: carbono orgánico soluble. TNS: nitrógeno total soluble. DQO: demanda química de oxígeno. DBO₅: demanda biológica de oxígeno. N.M.: no muestreado.

Parámetros	Tiempos de retención hidráulica (TRH)						
	30 minutos	2H	4H	6H	8H	10H	24H
pH	S-1 a S-18	S-1 a S-9	S-1 a S-18			S-10 a S-18	S-1 a S-18
Eh							
T^a							
O₂	S-12 a S-18	N.M.	S-12 a S-18				
CE							
NO₃⁻	S-1 a S-18	S-1 a S-8		S-1 a S-9	S-1 a S-12	S-10 a S-18	S-1 a S-18
NO₂⁻							
NH₄⁺							
Iones mayoritarios							
COS	S-1	N.M.	N.M.	N.M.	S-1 a S-11	S-12 a S-18	S-9 a S-18
TNS							
DQO	S-12, S-14, S-16, S-18	N.M.	N.M.	N.M.	S-8 a S-10	S-12, S-14, S-16, S-18	S-12, S-14, S-16, S-18
DBO₅							

El procedimiento que se sigue para la toma de datos y de muestras de salmuera es el siguiente: inmediatamente antes de iniciar la medición de los parámetros y de la posterior toma de muestras se procede a vaciar los tubos de PVC para extraer la salmuera que “duerme” en su interior y

que, por tanto, no está en contacto directo con las astillas. Esto se hace introduciendo tubos toma-muestras suministrados por la casa Envirotecnics Global Service (Figura 31). Una vez que nueva salmuera ha fluido al interior de los tubos de PVC se procede a realizar la medición *in situ* de T^a, pH, Eh y, a partir de la semana 12, también oxígeno disuelto y CE. Para obtener esas medidas se introducen electrodos adecuados en los tubos de PVC ranurados hasta sumergirlos en la salmuera del interior. Los electrodos van conectados a un medidor de pH portátil Crison pH 25+. Las medidas del Eh se corrigen de acuerdo con Vepraskas & Faulker (2001) añadiendo +200 mV al voltaje medido (valor de referencia del electrodo de Ag/AgCl a 20 °C). De la semana 13 en adelante, se utilizó para realizar estas medidas el aparato Hanna HI98194 pH/EC/DO Multiparameter, que además aporta los datos de oxígeno disuelto y CE. Inmediatamente después de anotar las medidas de los parámetros citados se introduce de nuevo el toma-muestras en los tubos de PVC y se extrae la muestra de salmuera correspondiente, que se guarda en viales de 100 ml en el frigorífico hasta su análisis, previo filtrado con papel de filtro CHM F2040 grade de tamaño de poro 7-9 µm.

Tras el muestreo de las 24 horas, los biorreactores se vacían y el efluente de los mismos es conducido mediante tuberías de PVC de 50 mm a un depósito de 1 m³, desde donde, mediante una bomba, es dirigido al embalse de almacenamiento.



Figura 31. Toma-muestras de Envirotecnics Global Service

VI.2.3.2 Biorreactores cilíndricos

En este tipo de biorreactores, la metodología de muestreo y de monitorización de parámetros es idéntica a la descrita en el epígrafe anterior para los rectangulares. En cuanto a la periodicidad del muestreo, durante las dos primeras semanas se tomaron muestras a los 30 minutos, a las 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas y 24 horas. A partir de la semana 3 la periodicidad del muestreo se redujo a los 30 minutos, 8 horas y 24 horas (Tabla 6). Todas estas muestras (510) se enviaron a los laboratorios para el análisis de nitrato, nitrito, amonio e iones mayoritarios. Los análisis de carbono orgánico soluble (COS) y de nitrógeno total soluble (TNS) sólo se llevaron a cabo en las muestras de 8 y 24 horas (48 muestras) (Tabla 6).

Todos los parámetros monitorizados se han medido a 32 cm y a 72 cm desde la superficie de las astillas (profundidades A y B respectivamente). Durante las 8 semanas de ensayo se han tomado 864 medidas de cada uno de los parámetros de T^a, pH, Eh, oxígeno disuelto y CE.

Tabla 6. Resumen del programa de monitorización y muestreo en los biorreactores cilíndricos. S: semana. Eh: potencial redox. CE: conductividad eléctrica. COS: carbono orgánico soluble. TNS: nitrógeno total soluble. DQO: demanda química de oxígeno. DBO₅: demanda biológica de oxígeno. N.M.: no muestreado.

Parámetros	Tiempos de retención hidráulica (TRH)					
	30 minutos	2 H	4H	6H	8H	24H
pH	S-1 a S-8 (Profundidad A y B)					
Eh						
T ^a						
O ₂						
CE						
NO ₃ ⁻	S-1 a S-8 (A)	S-1 a S-2 (A)		S-1 a S-2 (A)	S-1 a S-8 (A y B)	S-1 a S-8 (A)
NO ₂ ⁻						
NH ₄ ⁺						
Iones mayoritarios						
COS	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	S-1 a S-8 (A y B)	S-1 a S-8 (A y B)
TNS						
DQO	S-1, S-3, S-5, S-7 (A)	N.M.	N.M.	N.M.	S-1, S-3, S-5, S-7 (A)	N.M.
DBO ₅						

El volumen de salmuera introducida en cada uno de los biorreactores osciló entre 420 y 510 (Tabla 7) litros aproximadamente, aunque en todo caso la cantidad exacta que entra a cada biorreactor en cada ciclo de inundación es medida con un contador. Tras el muestreo de las 24 horas, los biorreactores se vacían y el efluente de los mismos es conducido al embalse de almacenamiento como se ha descrito para los biorreactores rectangulares.

Tabla 7. Litros introducidos en cada uno de los biorreactores cilíndricos en las distintas semanas de muestreo.

	Biorreactor 1	Biorreactor 2	Biorreactor 3
Semana 1	506,3	506,3	511,0
Semana 2	470,3	463,7	466,0
Semana 3	470,0	470,0	473,3
Semana 4	461,7	461,7	467,5
Semana 5	456,7	456,7	456,7
Semana 6	452,3	446,7	446,7
Semana 7	449,3	448,3	436,7
Semana 8	420,0	420,0	420,0

VI.2.4 Análisis de muestras tomadas en ambos tipos de biorreactores y cálculo de eficiencia

Los análisis de las muestras se realizan en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la UPCT, en el laboratorio del Grupo de Investigación Edafología Ambiental, Química y Tecnología Agrícola de la ETSIA-UPCT y en la EDAR Torre Pacheco tal y como se indica más adelante.

VI.2.4.1 Análisis realizados

- Carbono orgánico soluble (COS) y nitrógeno total soluble (NTS). Se han medido en un analizador de carbono y nitrógeno TOC-V CSH de Shimadzu del SAIT-UPCT.

En relación a este parámetro, y puesto que el SAIT no lleva a cabo análisis de DBO₅ y DQO, desde finales de enero de 2018, en el marco de un acuerdo verbal de colaboración con ESAMUR (Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia), se enviaron duplicados de algunas muestras de salmueras tratadas en los biorreactores (Tablas 5 y 6) para el posterior análisis de estos dos parámetros en la EDAR Torre Pacheco.

En las últimas semanas ESAMUR ha comenzado a analizar las fracciones de la DQO y la biodegradabilidad mediante respirometría de la materia orgánica contenida en los efluentes de salmuera tratada. La DQO se puede fraccionar en una parte biodegradable (DQO eliminada biológicamente por microorganismos) y en una parte no degradable, inerte o refractaria (DQOi). A su vez la parte biodegradable se puede fraccionar en una parte fácilmente biodegradable (Ss) y en otra lentamente biodegradable (Xs). La DQOi se fracciona también en una fracción soluble (Si), y en otra fracción particulada (Xi), que se podrían eliminar por procesos físico-químicos. La metodología para la determinación de las fracciones de la DQO se desarrolla según los principios de (Ekama, et al., 1986) (Spanjers & Vanrolleghem, 1995).

- Cloruros, nitritos, fosfatos, sulfatos, sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio. Medidos mediante un sistema cromatográfico de doble canal, modelo 850 Profesional IC, que permite realizar la determinación simultánea de aniones y cationes con detección por conductividad, siendo perteneciente al SAIT-UPCT.

– Nitratos. A fin agilizar estas analíticas la medida de nitratos, se ha realizado por dos métodos diferentes: cromatografía iónica (en el SAIT-UPCT) y, a partir de la semana 11, cuando la materia orgánica disuelta era lo suficientemente baja para no producir interferencias, con el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 V/UV con el que se analizaron las muestras de los primeros ensayos piloto (apartado VI.1.2). Para evaluar que las concentraciones de nitratos medidos por los dos métodos eran similares se midieron 34 muestras por ambos y se compararon los resultados, obteniéndose un ajuste muy aceptable para el conjunto de muestras ($r^2=0,9139$, Figura 32) y excelente para muestras con concentraciones de nitrato menores de 100 mg L^{-1} ($r^2=0,9974$, Figura 33).

El objetivo de la desnitrificación en los biorreactores es llegar a contenidos de nitrato por debajo de determinados valores umbrales con márgenes de seguridad suficientes para garantizar que los efluentes no causen problemas en relación a la concentración dicho compuesto. Por tanto, no se pretende únicamente obtener una concentración $< 50 \text{ mg L}^{-1}$. Se trata de obtener concentraciones medias \pm desviación estándar $< 50 \text{ mg L}^{-1}$ independientemente del método que se utilice para la medida. Por tanto, se han considerado válidos y comparables ambos métodos por lo que se utilizan indistintamente en función de la disponibilidad de los equipos.

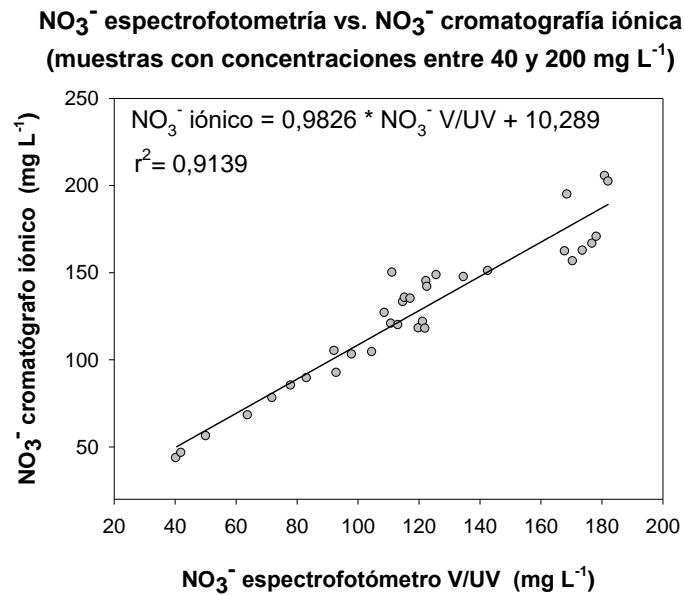


Figura 32. Relación entre las concentraciones de nitrato (NO₃⁻) medidas con el espectrofotómetro V/UV y el cromatógrafo iónico para muestras con concentraciones de nitrato entre 40 y 200 mg L⁻¹.

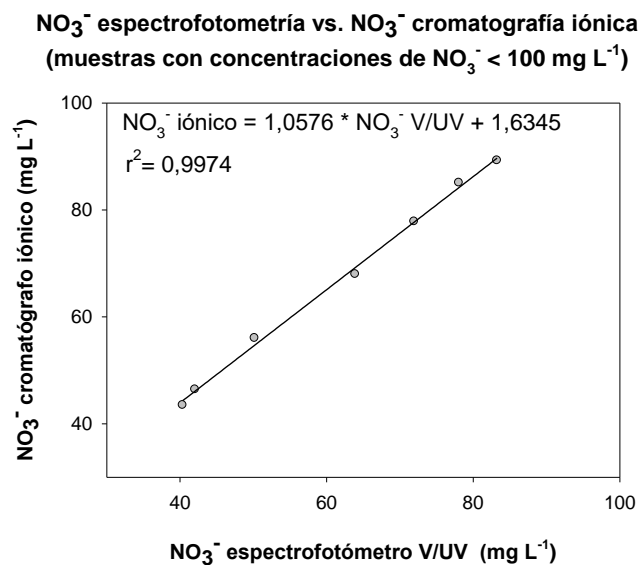


Figura 33. Relación entre las concentraciones de nitrato (NO₃⁻) medidas con el espectrofotómetro V/UV y el cromatógrafo iónico para muestras con concentraciones de nitrato menores de 100 mg L⁻¹.

VI.2.4.2 Cálculo de eficiencias, rendimientos y tasas de reducción de nitratos

Con los datos obtenidos se ha calculado el rendimiento de la desnitrificación en base a la *Eficiencia en la Reducción de Nitrato* (ERN), a la *Tasa de Carga de Nitrato* (TCN), a la *Tasa de Reducción de Nitrato* (TRN) y a la *Tasa de Reducción de Nitrato Específica* (TRNE), según los trabajos de Jafari et al. (2015) y de Moussavi et al. (2015):

$$ERN (\%) = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100$$

$$TCN (kg NO_3^- m^{-3} d) = \frac{C_{in}}{HRT}$$

$$TRN (kg NO_3^- m^{-3} d) = \frac{C_{in}}{HRT} \times (ERN/100)$$

$$TRNE (kg NO_3^- (kg madera d)^{-1}) = \frac{C_{in} \times Q}{M_b} \times (ERN/100)$$

Donde C_{in} y C_{out} indican las concentraciones de nitrato ($g NO_3^- L^{-1}$) en la salmuera de entrada y en la de salida (efluente), respectivamente, TRH es el *Tiempo de Retención Hidráulica* (en días), Q es el caudal de salmuera en los biorreactores ($m^3 d^{-1}$) y M_b es la cantidad de madera en cada biorreactor (kg). De esta forma sabremos el porcentaje de nitrato que es retirado de la salmuera que entra a los biorreactores, los gramos de nitrato eliminados por metro cúbico de salmuera y día, y los gramos de nitrato eliminados por kilo de madera al día.

VI.2.5 Resultados

VI.2.5.1. Ensayo con biorreactores rectangulares

VI.2.5.1.1. Temperatura, pH, oxígeno disuelto y Eh

Tal y como se ha indicado en el apartado de metodología, este ensayo se inició el 20 de noviembre de 2017 y el último día muestreado incluido en este informe fue el 19 de abril de 2018. Las temperaturas máximas y mínimas diarias dentro de los biorreactores se encuentran en la Figura 34 y la evolución de las temperaturas durante cada día de ensayo en las Figuras 35, 36, 37, 38, 39 y 40.

La media de las temperaturas mínimas en el interior de los biorreactores a lo largo del periodo de estudio fue de $12,7 \pm 2,47$ °C, estando la mayor parte del tiempo por encima de 10°C (Figura 34). Tan sólo se registraron temperaturas por debajo de los 10 °C (en concreto entre 8 y 10 °C) los días 7 (semana 3), 17 (semana 6), los días 28, 29 y 30 (semana 10) y el día 32 (semana 11) (Figura 34) y sólo en momentos puntuales del día (Figuras 35, 36, 37, 38, 39 y 40). En casi todos los casos las temperaturas más bajas se obtuvieron recién inundados los biorreactores (aproximadamente a las 8:30 de la mañana) o a las 24 h (también coincidiendo con las 8:30 horas de la mañana). La media de

las máximas fue de $15,2 \pm 2,3$ con algunos picos puntuales de temperatura que superaron los $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (días 23, 44 y 54) e incluso los $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (días 4, 22, 35, 52 y 53). Llama la atención la bajada de las temperaturas máximas de los días 28, 29 y 30 (semana 10), que apenas alcanzaron los $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por término medio, la diferencia diaria entre las temperaturas máximas y mínimas de las salmueras contenidas en los biorreactores fue escasa ($2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$).

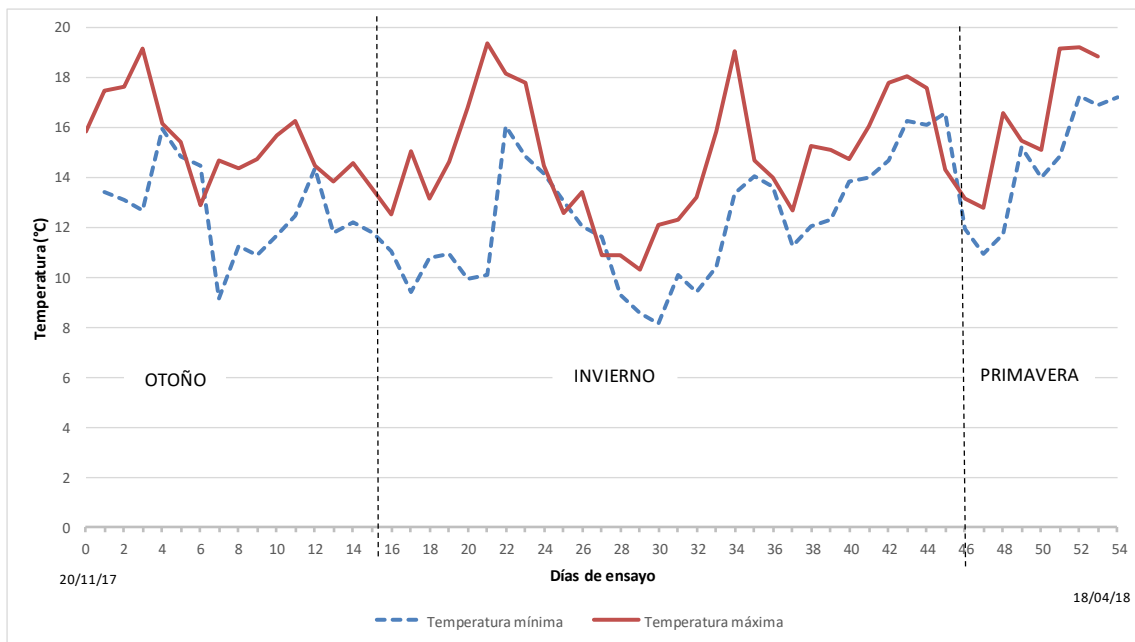


Figura 34. Evolución de las temperaturas máximas y mínimas de las salmueras contenidas en los biorreactores

Como se explicará en el apartado relativo a la eficiencia en el proceso de desnitrificación, en ningún caso las temperaturas del invierno impidieron la actividad microbiana, ni siquiera en la semana 10 cuando las temperaturas máximas fueron muy bajas.

La salmuera objeto de estudio presentó, normalmente, valores de pH que oscilaron entre 7,5 y 8. Dentro de los biorreactores dichos valores, estuvieron, en general, entre 7 y 7,6, excepto en la semana 1 en la que se obtuvo un máximo de ≈ 8 en el segundo día (Figura 35). En esa primera semana los valores del parámetro fueron cayendo progresivamente desde los 30 minutos hasta las 24 h de inundación llegando a un valor $\approx 6,8$. Sin embargo, en el resto de las semanas el pH osciló alrededor de 7,5 durante las primeras 8 horas y sólo tras 24h de inundación había descendido hasta 7 o 7,2 según las semanas. Es decir, ese descenso progresivo de pH es perceptible casi todas las

semanas, pero mucho menos acusado que en los primeros días de funcionamiento. La mayor oscilación observada durante la semana 1 y los valores obtenidos por debajo de 7 se pueden atribuir a la presencia de ácidos orgánicos a causa de la elevada concentración de materia orgánica soluble que se produce en las primeras fases de lavado de las astillas de madera, como ya se demostró en los experimentos de laboratorio efectuados con anterioridad (ver apartado VI.1.3. del informe). A partir de la semana 3 el pH tendió a estabilizarse, probablemente debido a que parte de la materia orgánica soluble ya se había lavado al vaciar los biorreactores varias veces y/o consumido por la actividad microbiana. Como se observa (Figuras 35 y 37), en ninguno de los ciclos existieron diferencias de pH entre las dos profundidades en las que se midió este parámetro (5 y 20 cm desde la superficie).

En las primeras cinco semanas los valores de Eh (Figura 35) durante las primeras 8 horas de inundación de cada ciclo estuvieron casi siempre entre +350 mV y $\approx +100$ mV, lo que indica condiciones de sub-óxicas a anóxicas (Otero y Macías, 2003). Igual que para el pH, el Eh fue similar a 5 y a 20 cm de profundidad. La combinación de pH ($\approx 7,0$ a $7,5$) y Eh (+100 a +350 mV) indican que hubo condiciones óptimas para la desnitrificación. Hubo tres excepciones al comportamiento general del Eh en este periodo: el primer ciclo de la semana 3 y el segundo y tercer ciclo de la semana 4, en los que a las 8h el Eh había descendido hasta valores de ≈ 0 mV. Excepto en esos casos, sólo se alcanzaron valores de Eh $< +100$ mV tras 24 h de inundación de los biorreactores, alcanzándose los valores más bajos (≈ -50 mV) las semanas 4 y 5.

Durante todo el primer ciclo de la semana 6 el Eh se mantuvo en valores por debajo de ≈ 0 mV y durante las semanas 8 y 10 también descendió por debajo de dicho valor, mientras que durante las semanas 12 y 13 la tendencia fue a valores más altos que en el resto de semanas.

A destacar que a partir de la semana 4 fue frecuente que los valores de Eh a los 30 minutos fueran más bajos que durante las siguientes 8 horas (por ejemplo, semana 5, tercer ciclo de las semanas 6 y 7, semanas 8, 14, 15, 17 y 18). Esto se atribuye a que cuando se alcanzan condiciones fuertemente anóxicas dentro de los biorreactores, la ausencia de oxígeno persiste aún después de haberlos vaciado a causa de la permanencia de agua anóxica entre las astillas y sólo comienza a observarse una cierta recuperación del Eh transcurrido un periodo de tiempo que permita la difusión del oxígeno aportado por la nueva salmuera. Además, hay que recordar que el NO_3^- contenido en la salmuera actúa como un oxidante elevando el Eh tras su adición a los biorreactores. Una vez que el oxígeno se agota de nuevo acoplado al nuevo ciclo de desnitrificación se produce una nueva caída del Eh.

VI.2.5.1.2. Concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+

Las concentraciones de NO_3^- (Figuras 38, 40 y 43) en el interior de los biorreactores tendieron claramente a disminuir a lo largo de las 24 h de duración de los ciclos, lo que demuestra la elevada efectividad de estos sistemas para la desnitrificación. Esto no sorprende ya que, como se ha indicado en párrafos anteriores, las condiciones de pH/Eh y las temperaturas fueron adecuadas para dicho proceso de desnitrificación. No obstante, esta disminución de las concentraciones de NO_3^- no se produjo en el mismo tiempo en todas las semanas.

Durante los ciclos de los dos primeros días (semana 1) las concentraciones de NO_3^- habían disminuido prácticamente por debajo de 50 mg L^{-1} a los 30 minutos de haber inundado los biorreactores (Figura 36). Esto se puede atribuir a un pico de actividad microbiana causado por elevados contenidos en materia orgánica soluble que se generan los primeros días, junto a las temperaturas relativamente benignas de esos días (en torno a los $13 \text{ }^\circ\text{C}$ las mínimas y entre 16 y $17 \text{ }^\circ\text{C}$ las máximas en las salmueras de los biorreactores). A partir del tercer ciclo de la semana 1 hasta el primero de la semana 4 y durante toda la semana 5 se produjeron descensos progresivos de las concentraciones de NO_3^- desde los 30 minutos a las 24 horas. En cuanto a los ciclos 2 y 3 de la semana 4, los descensos de concentración fueron más bruscos y entre 4 y 6 horas ya había menos de 50 mg L^{-1} de NO_3^- en el interior de los biorreactores. Esto pudo deberse a la combinación de una fuerte anoxia (indicada por bajos valores de Eh) y temperaturas algo más altas ($\approx 15 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 35).

A partir de la semana 6, aunque la tendencia descendente de la cantidad de nitratos en la salmuera era evidente, un THR de 8 horas ya no era suficiente para alcanzar valores de 50 mg L^{-1} . Durante las semanas 6 y 7 aún quedaban en las salmueras entre 90 y 120 mg L^{-1} a las 8 h desde la inundación y, aunque en la semana 8 las concentraciones de nitratos a dicho TRH bajaron a 70 - 80 mg L^{-1} , en las semanas 9 y 10 las concentraciones volvieron a ser altas a las 8 h (100 - 150 mg L^{-1}) (Figura 38). A la vista de estos resultados, que sin duda vendrían relacionados con la temperatura como se indicará en el siguiente apartado de eficiencia en la eliminación de nitratos, se decidió muestrear las salmueras también a las 10 h de TRH desde la inundación del sistema (Tabla 5). A partir de la semana 10, y hasta la 18 (última del muestreo), la concentración de nitratos a las 10 horas había ido bajando paulatinamente con valores de 60 - 70 mg L^{-1} los días de menor efectividad y de 30 - 40 mg L^{-1} en los mejores casos (Figuras 41).

Por otro lado, durante las primeras cinco semanas los valores de concentración de nitratos a las 24 horas fueron muy bajos (10 - 15 mg L^{-1}), al igual que desde la semana 11 en adelante (incluso

inferiores a 5 mg L^{-1}). Como excepción a lo anterior estuvieron el tercer ciclo de la semana 9 (60 mg L^{-1}), el segundo y tercer ciclo de la semana 10 (con 76 y 99 mg L^{-1} respectivamente) y el segundo y tercer ciclo de la semana 11 (53 y 59 mg L^{-1}).

En relación a las concentraciones de nitrito (NO_2^-) y de amonio (NH_4^+), no se ha representado gráficamente su evolución porque su presencia en el sistema fue poco significativa, mostrando valores muy bajos o, en la mayoría de los casos, por debajo del límite de detección del cromatógrafo iónico. Únicamente se detectó una subida muy significativa de las concentraciones de amonio durante el primer ciclo (110 mg L^{-1} a las seis horas de la puesta en funcionamiento, que bajo a 25 mg L^{-1} a las 24 h) y durante el segundo ciclo (había entre 20 y 30 mg L^{-1} al inicio, pero a las 24 h ya sólo quedaban en $\approx 3 \text{ mg L}^{-1}$). Durante el tercer ciclo de la primera semana el amonio ya no fue detectable. En cuanto al nitrito, ocurrió algo similar en los tres primeros ciclos, con medidas de hasta 80 mg L^{-1} en el primer ciclo, pero en el resto de las semanas del ensayo apenas se detectan $2-3 \text{ mg L}^{-1}$ en algunas de las muestras tomadas a las 8 o a las 24 h.

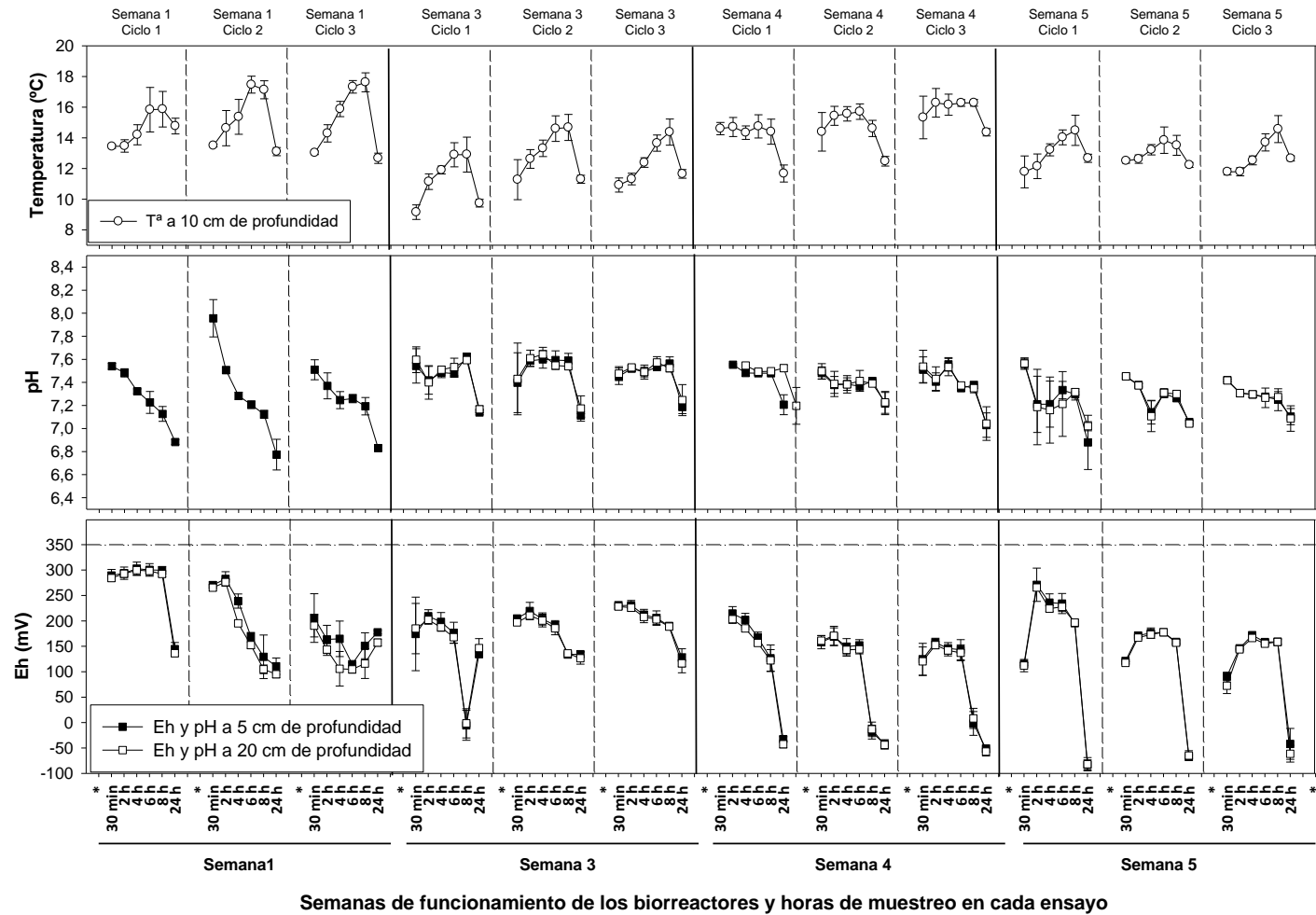


Figura 35. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores rectangulares, semanas 1 a 5. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo. En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación

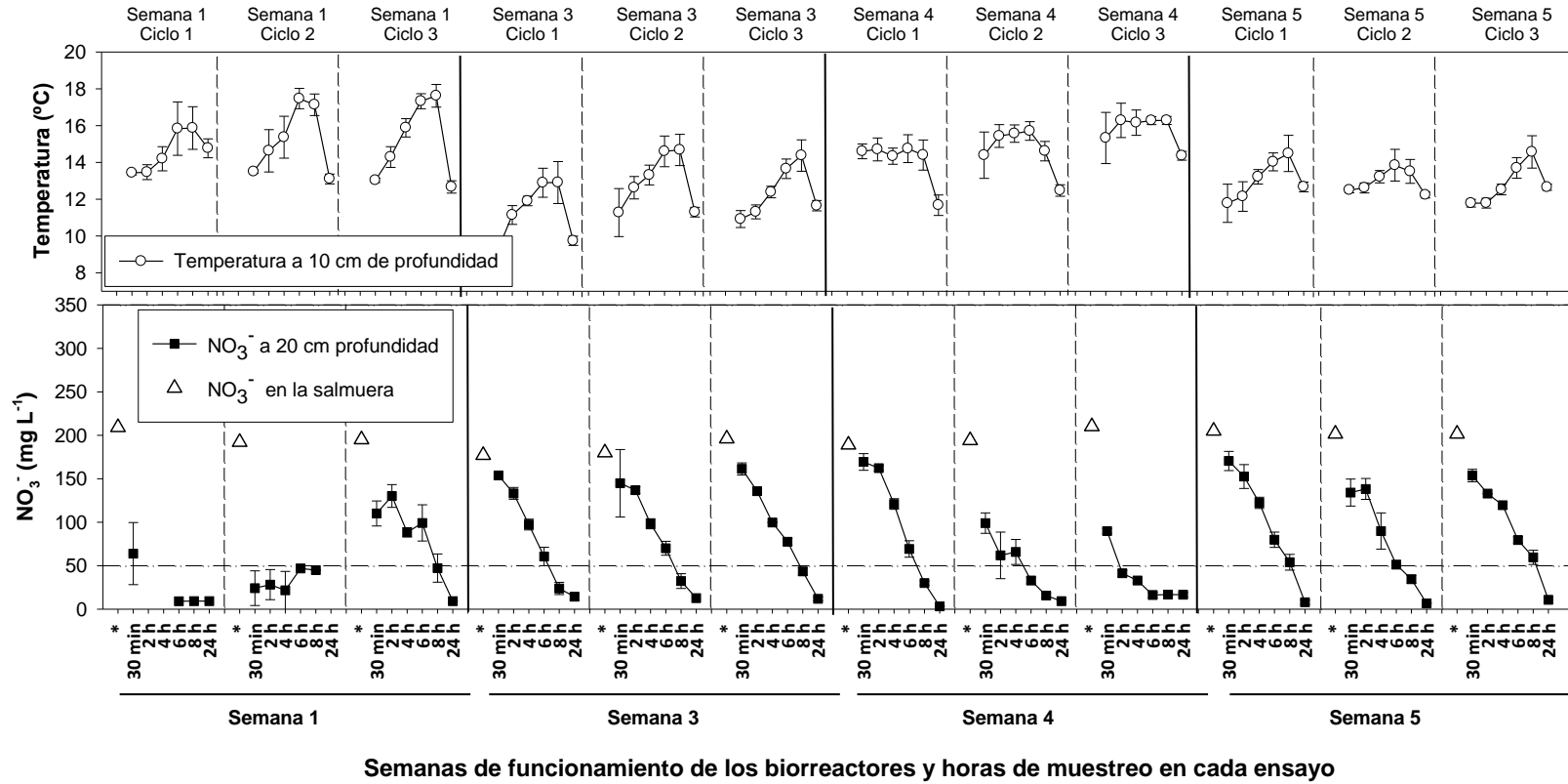


Figura 36. Concentraciones de NO_3^- en la salmuera (triángulos blancos) y en el interior de los biorreactores rectangulares (cuadrados negros), semanas 1 a 5. También se ha incluido la evolución de la temperatura dentro de los biorreactores. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD.

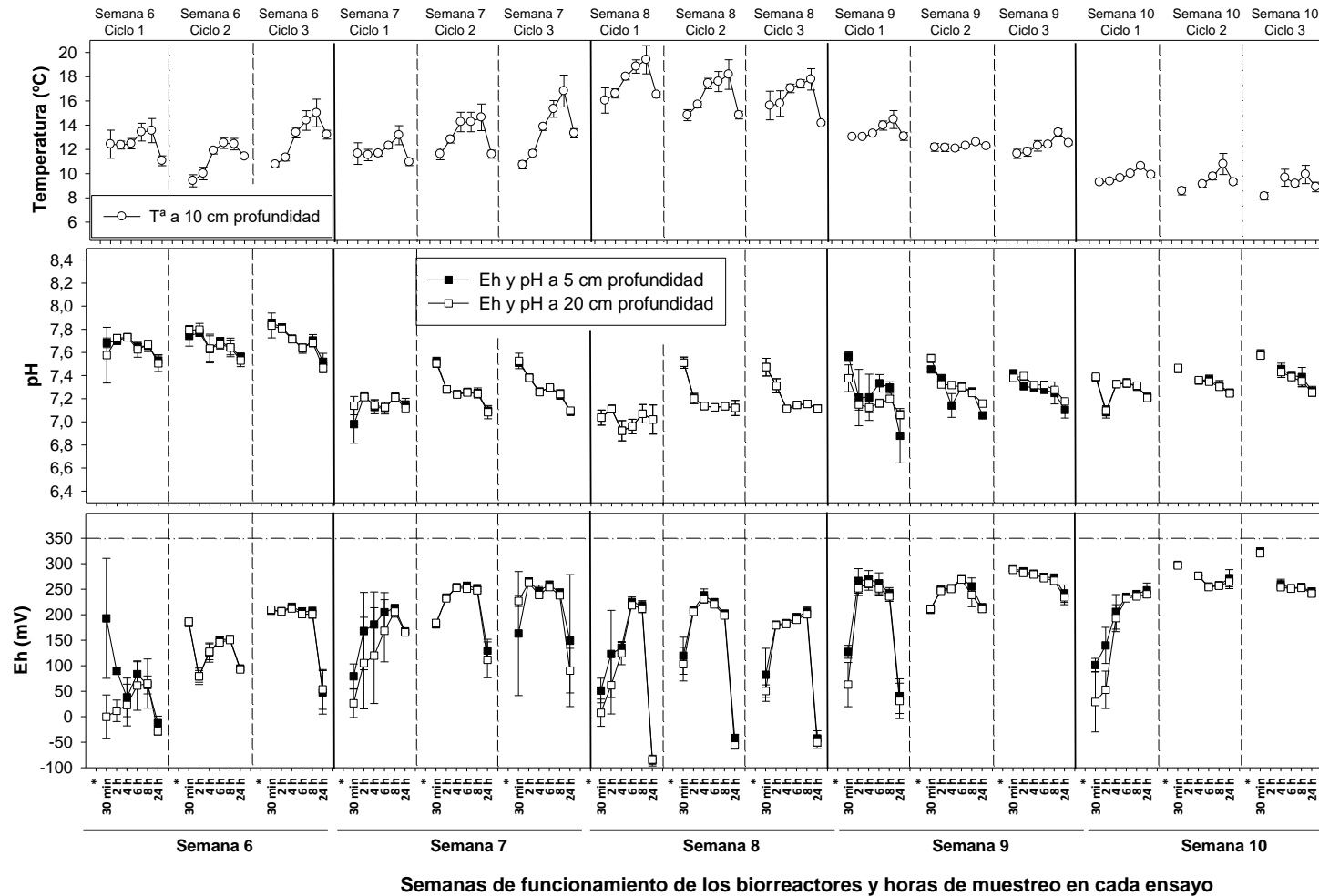


Figura 37. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores rectangulares, semanas 6 a 10. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo.

En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación

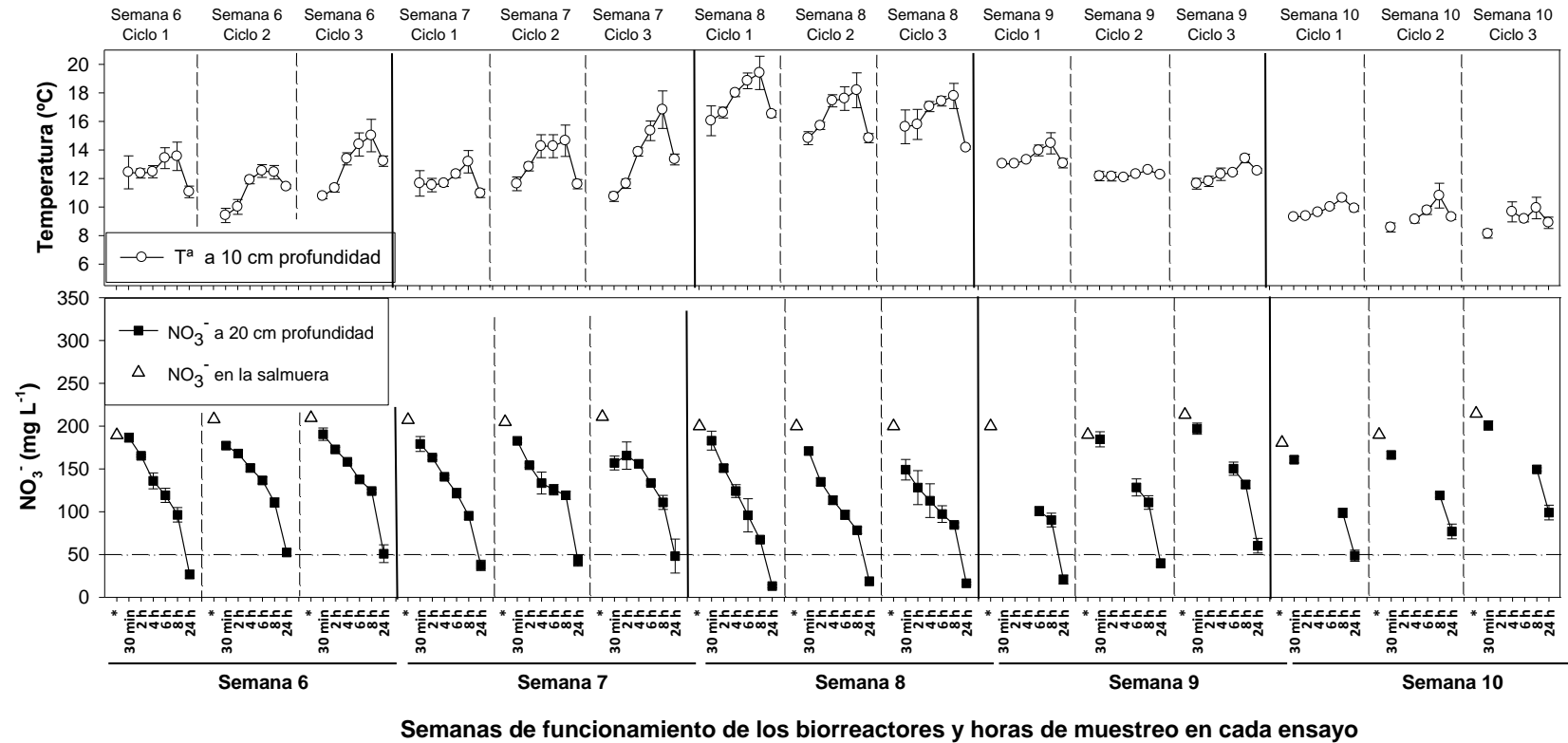


Figura 38. Concentraciones de NO₃⁻ en la salmuera (triángulos blancos) y en el interior de los biorreactores rectangulares (cuadrados negros), semanas 6 a 10. También se ha incluido la evolución de la temperatura dentro de los biorreactores. Los valores son la media de los tres biorreactores ± SD.

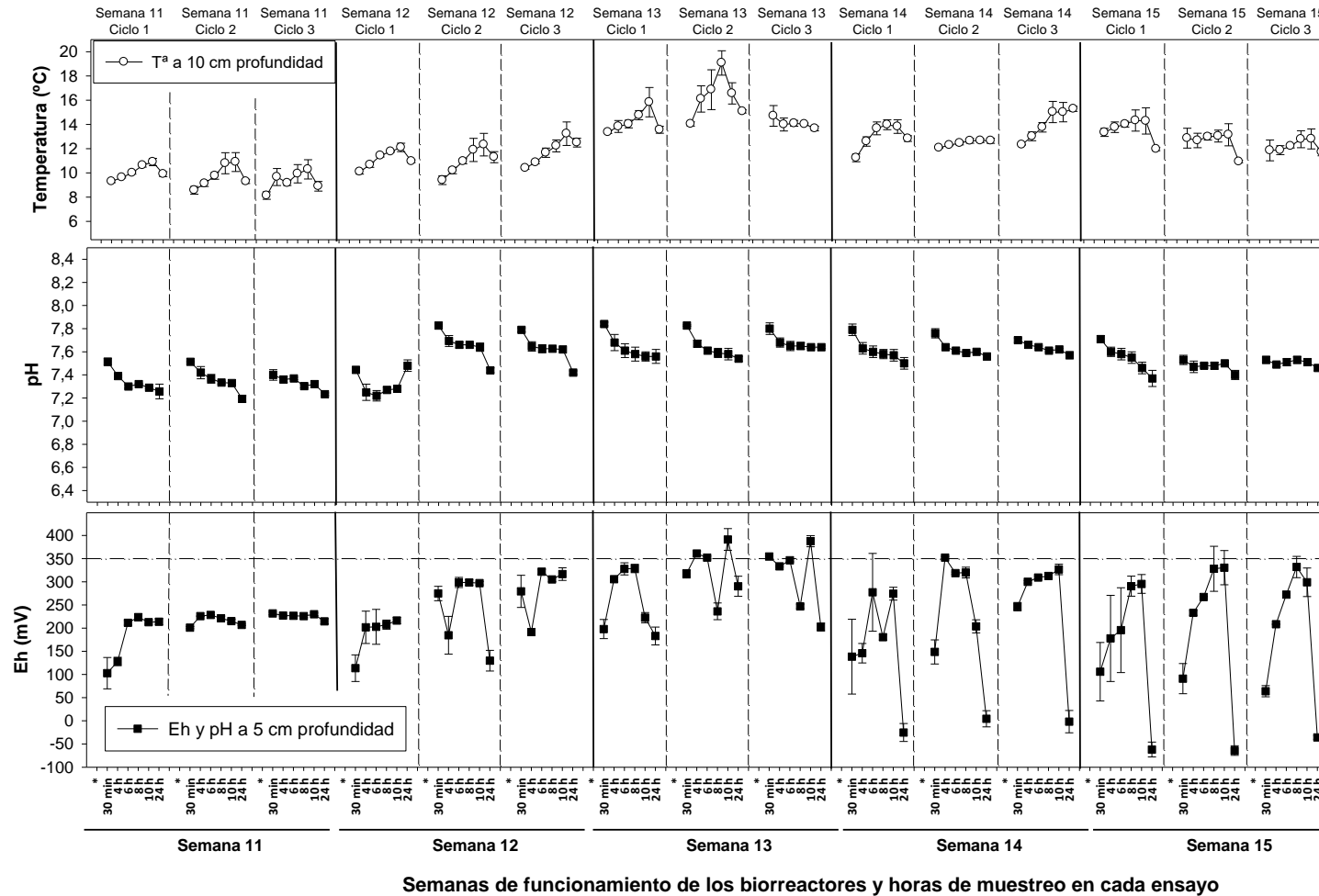
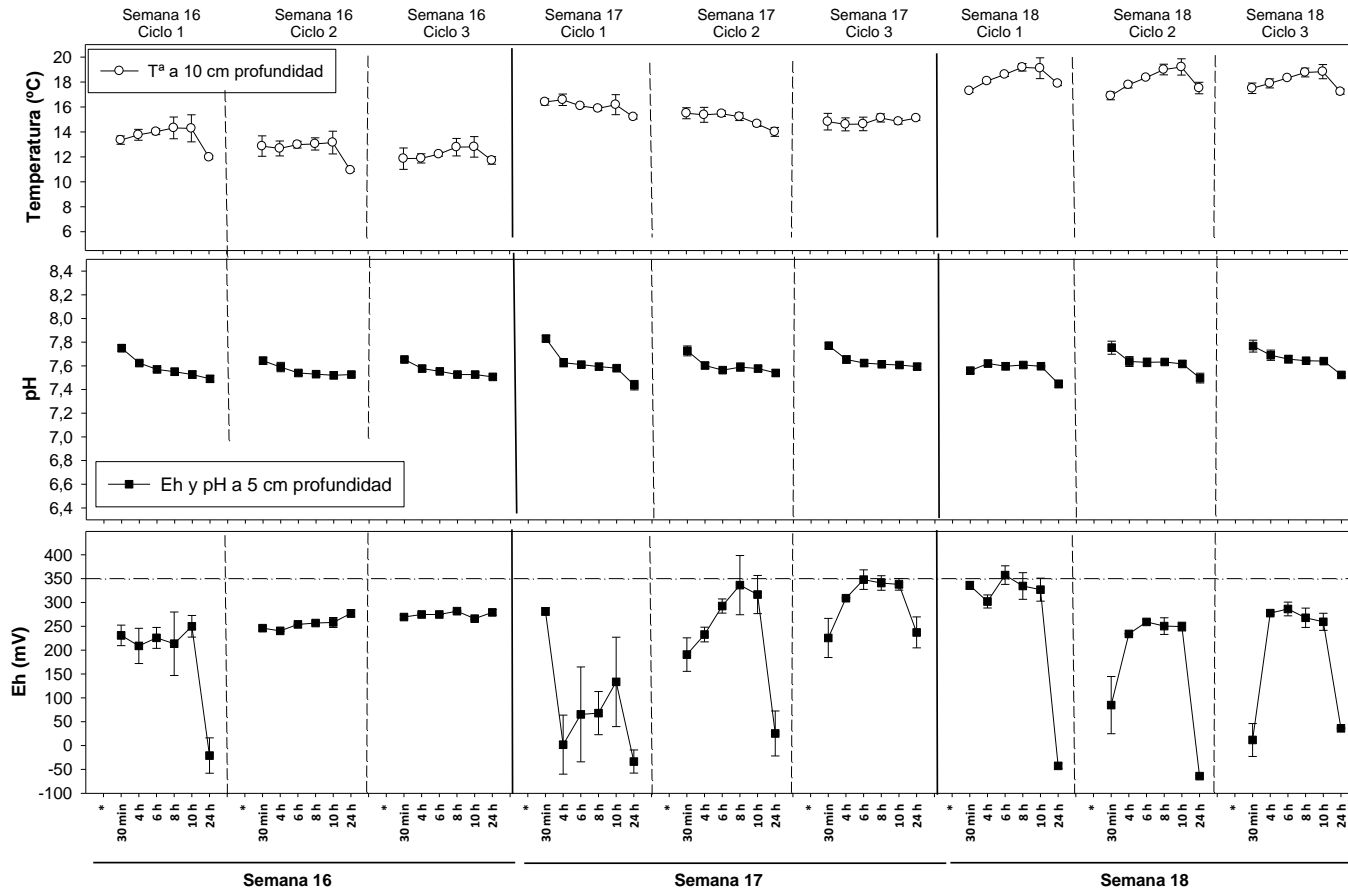


Figura 39. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores rectangulares, semanas 11 a 15. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo. En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación.



Semanas de funcionamiento de los biorreactores y horas de muestreo en cada ensayo

Figura 40. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores rectangulares, semanas 16 a 18. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo. En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación

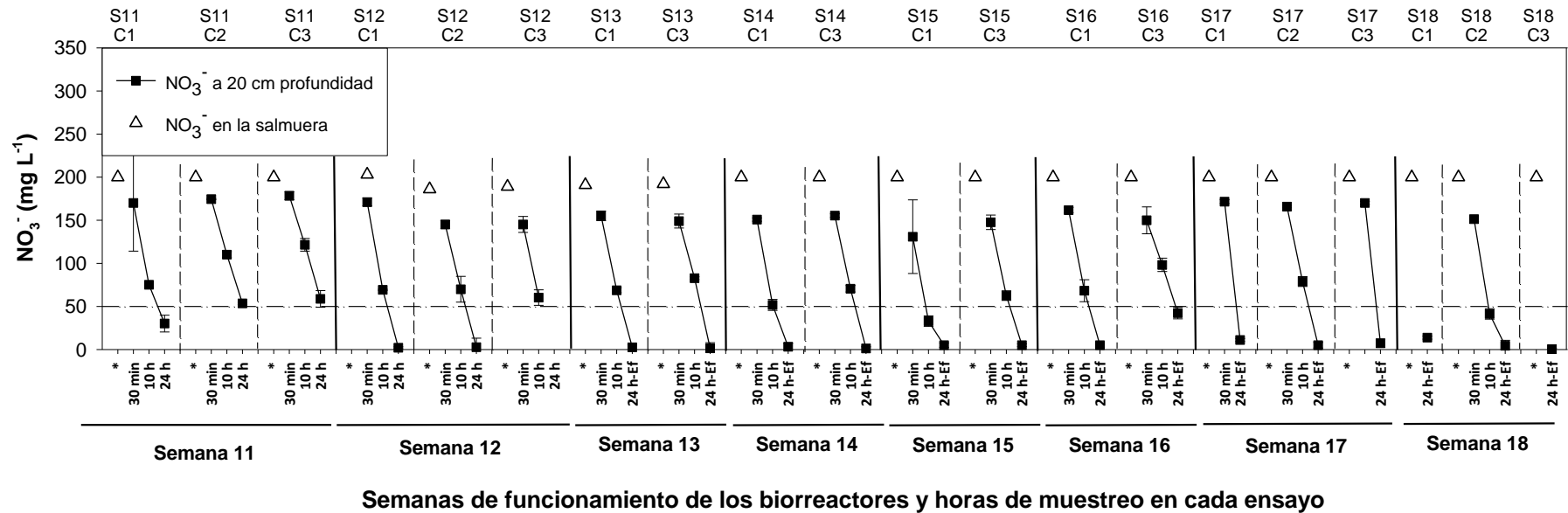


Figura 41. Concentraciones de NO₃⁻ en la salmuera (triángulos blancos) y en el interior de los biorreactores rectangulares (cuadrados negros), semanas 11 a 18. Los valores son la media de los tres biorreactores ± SD. S indica el número de semana (por ejemplo, S11: semana 13). C indica el número de ciclos de cada semana (por ejemplo, C1: ciclo 1).

VI.2.5.1.3. Rendimiento de la desnitrificación

La eficiencia en la reducción de nitratos (ERN) en el sistema ha ido variando en concordancia con las concentraciones de nitrato en la salmuera a diferentes tiempos de retención hidráulica. Así, el porcentaje de nitratos retirados de la salmuera cuando ésta permanece en contacto con las astillas durante 8 horas (TRH 8h) estuvo por encima o muy próxima al 80% en las cuatro primeras semanas (Figura 42). En la semana 5 el rendimiento fue algo inferior que en las anteriores, bajando bastante en las semanas 6 y 7 (entre un 40 y un 55% de reducción según los días), para recuperarse ligeramente en la octava semana (60-65%) y volver a descender en la novena y la décima (30-55%). A partir de la semana 12 se da una progresiva recuperación en la eficiencia, obteniéndose de nuevo eficiencias del 80% o casi en las semanas 15 y 18 (a las 10 h de TRH) (Figura 42). Esta tendencia se puede apreciar también en la Figura 44 junto a la evolución de las temperaturas máximas y mínimas medidas en el interior de los biorreactores, apreciándose una oscilación en el rendimiento de los biorreactores más o menos paralela a las oscilaciones de la temperatura de la salmuera. Destacar que las semanas seis y siete (días 16 a 21) y la semana 10 (días 28 a 30) fueron las más frías del periodo estudiado y las de menor eficiencia en la reducción de nitratos. Destacar también en que esta tendencia paralela descrita entre la evolución de la temperatura y de la eficiencia en la reducción de nitratos no se dio en la semana 3 (días 7 a 9, Figura 44), cuando bajó la temperatura mínima pero no la eficiencia en la reducción de nitratos. Este hecho puede explicarse por la gran cantidad de carbono que había en el sistema en los primeros días de funcionamiento y por el hecho que las temperaturas máximas no fueron demasiado bajas.

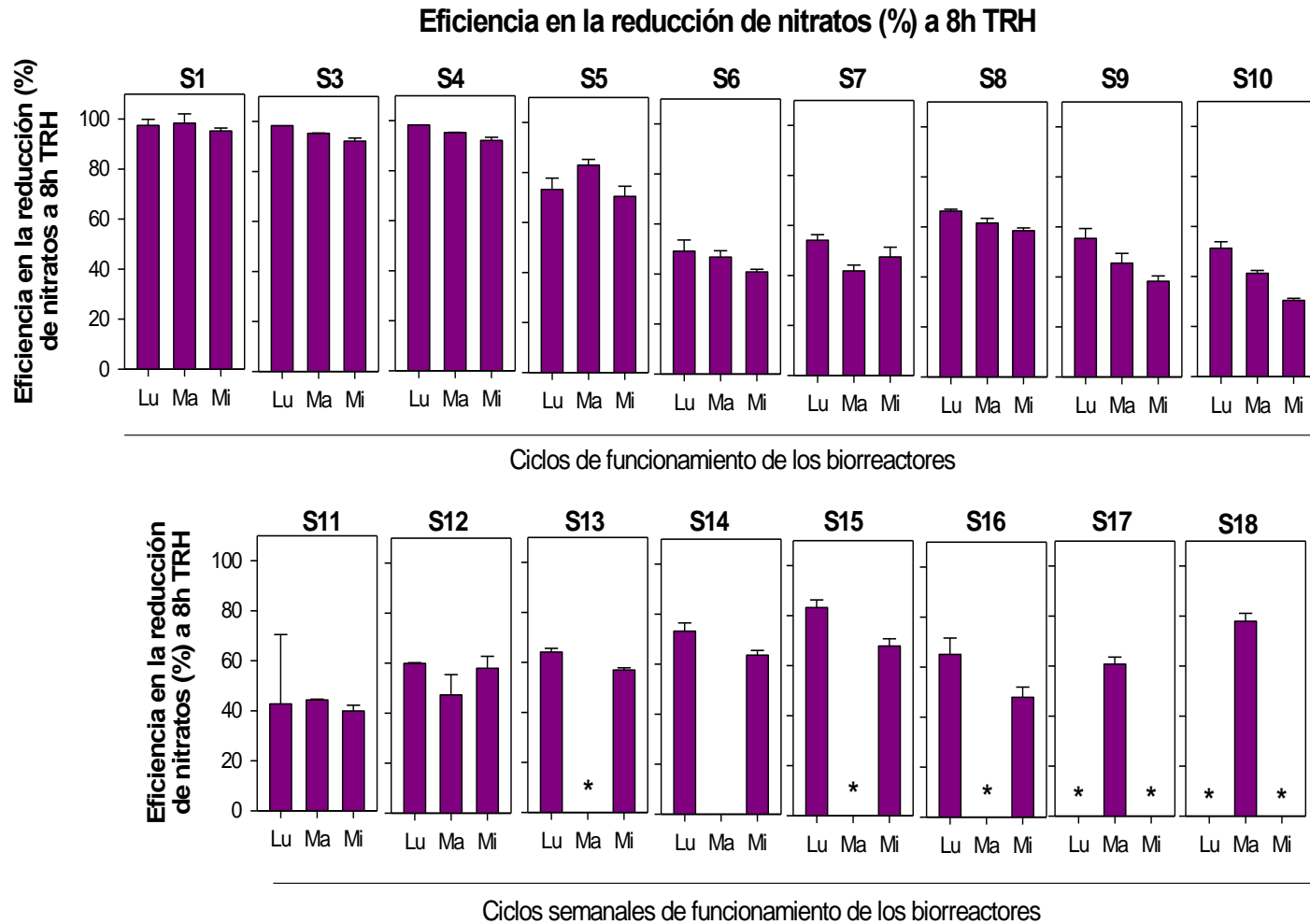


Figura 42. Eficiencia en la reducción de NO_3^- (%) a las 8 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD.

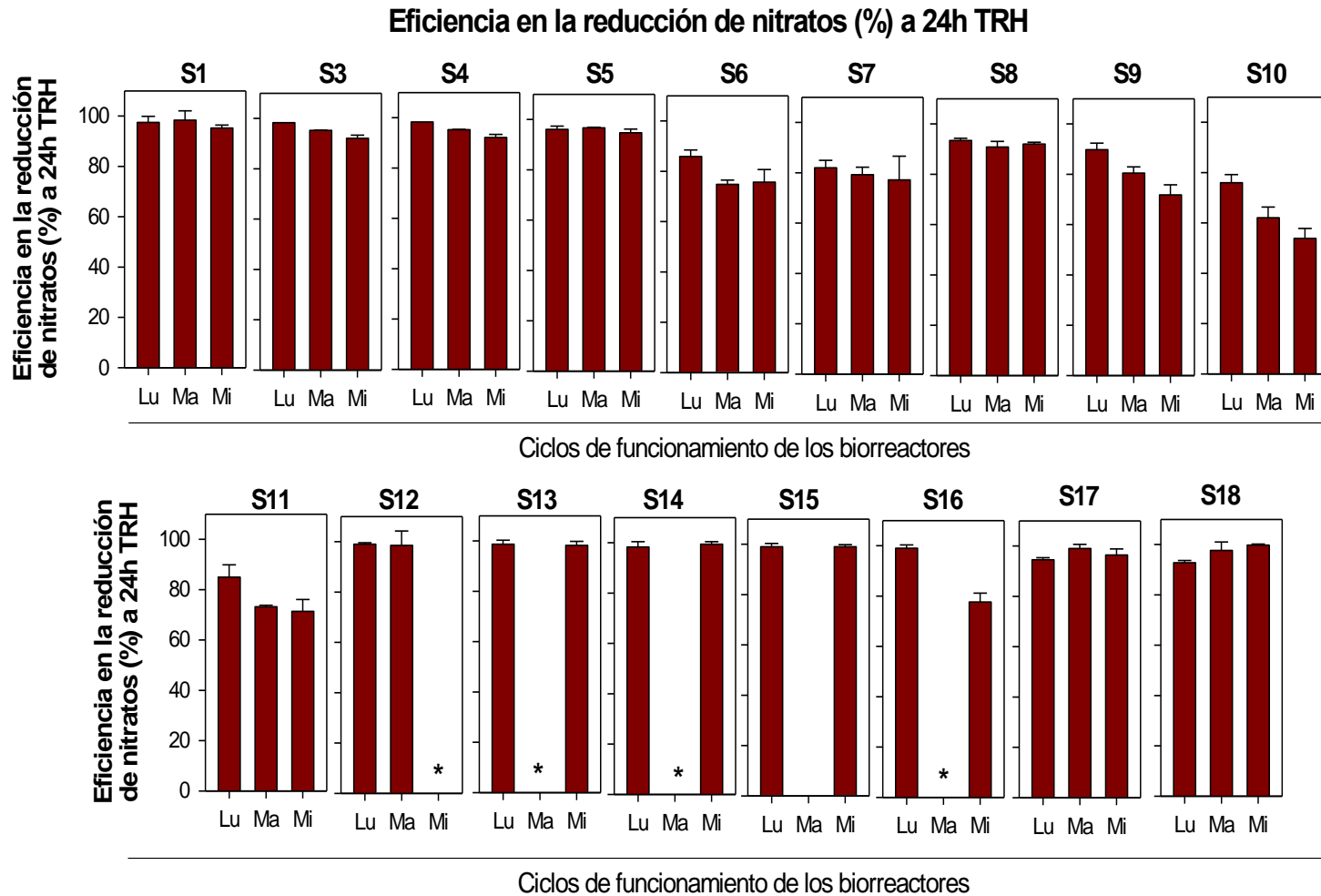


Figura 43. Eficiencia en la reducción de NO_3^- (%) a las 24 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD

Cuando el TRH fue de 24 horas (Figura 43), la eficiencia en la reducción de nitratos fue mucho más elevada que con tiempos de retención de 8 o 10 horas. Durante las primeras cinco semanas el porcentaje de reducción en la concentración de nitratos fue de aproximadamente el 95% y a partir de la semana doce casi del 100%. Las semanas más frías y que menos eficiencia mostraron con TRH de 8 horas, que fueron la 6, la 7 y la 10, mostraron a 24h de TRH reducciones del 75-85% en las dos primeras semanas citadas y del 55 al 75% en la semana 10 (Figura 44). En la Figura 45 se observa cómo a 24h de TRH las oscilaciones fueron menos acusadas que a 8h de TRH por causa de las oscilaciones de temperatura.

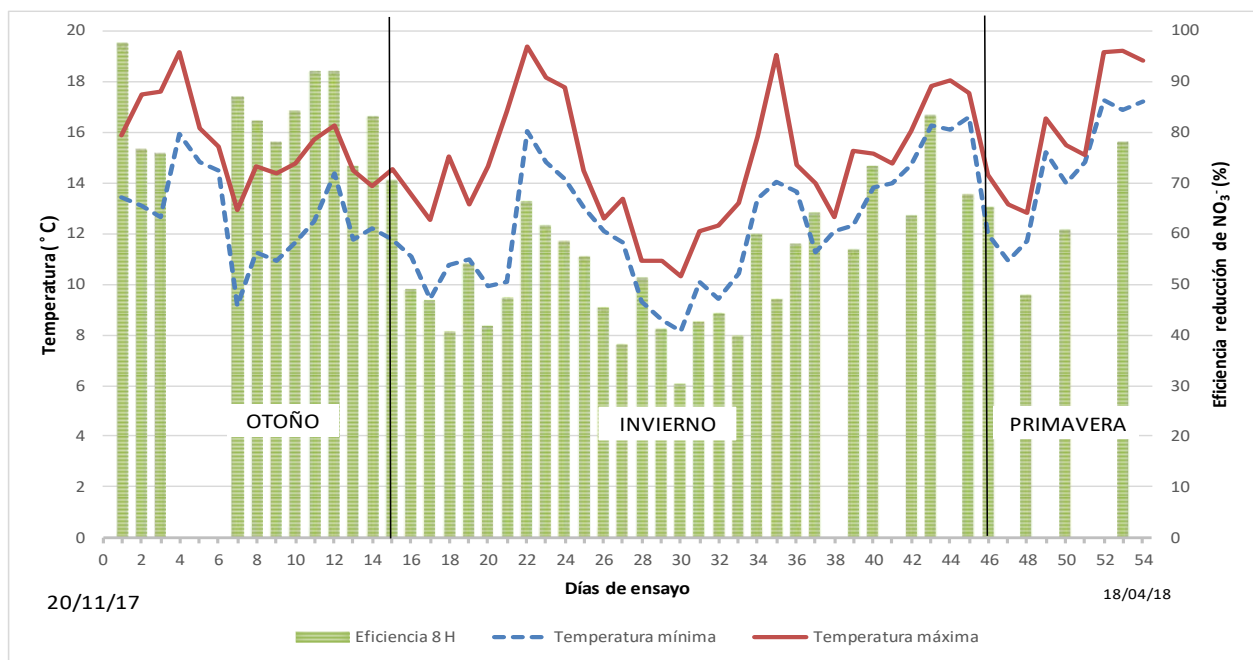


Figura 44. Evolución de la eficiencia en la reducción de los nitratos (%) en THR de 8 horas, frente a la evolución de las temperaturas en los biorreactores

En cuanto a las tasas de reducción de nitrato –TRN– (expresadas en gramos de nitrato retirados por metro cúbico y día, $\text{g NO}_3^- \text{m}^{-3} \text{día}$) fueron siempre más elevadas a las 8 horas que a las 24 horas (Figuras 46 y 47). Esto parece contradictorio con el hecho recién comentado de que la eficiencia en la reducción de nitrato expresada en % fue menor a las 8 horas que a las 24 horas, pero se explica porque en un día se podrán llevar a cabo tres ciclos llenado-vaciado de 8 h de TRH cada uno por tan sólo uno de 24h de TRH. En cualquier caso, puesto que parece que el tiempo de retención ideal para maximizar la eficiencia en la retirada de nitratos es de 24 horas, conviene comentar que en este tiempo de retención el sistema puede eliminar cantidades de hasta $200 \text{ g NO}_3^- \text{m}^{-3} \text{día}$ (Figura 47).

Por término medio, la tasa de desnitrificación a las 24 horas fue del 89%; únicamente en dos de los días ensayados dicha tasa estuvo por debajo del 70%; en 14 de los días se obtuvieron tasas entre el 70%-90% y en 30 de ellos se superó el 90%.

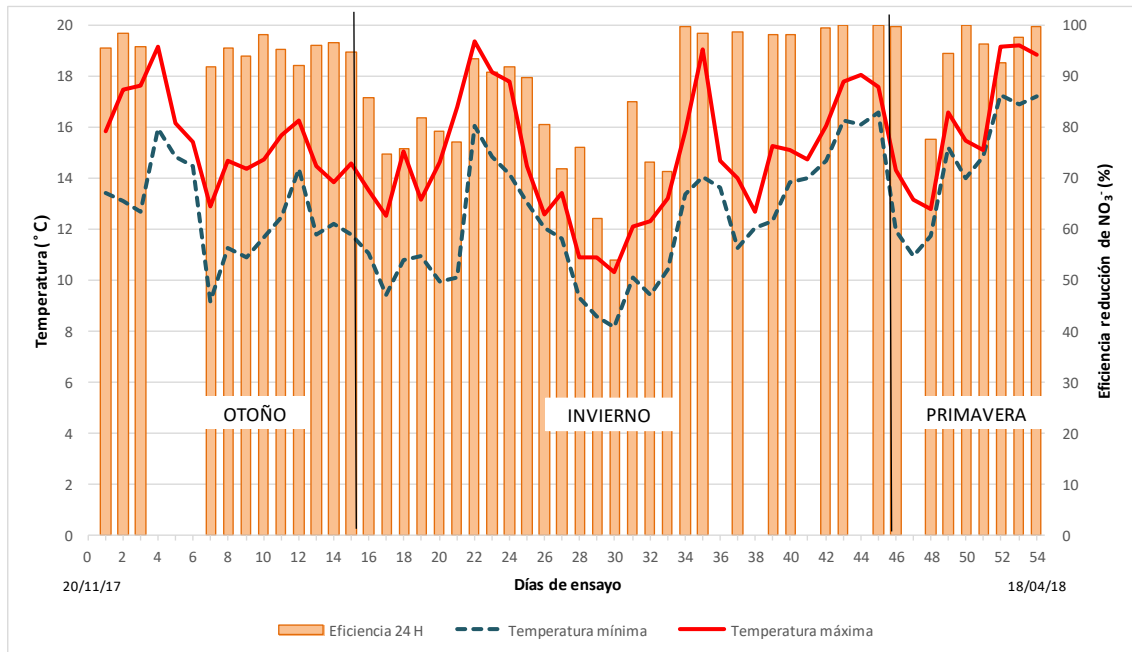


Figura 45. Evolución de la eficiencia en la reducción de los nitratos (%) en THR de 24 horas, frente a la evolución de las temperaturas en los biorreactores

La tasa de reducción de nitratos específica –TRNE- (expresada como gramos de nitrato retirado por kilogramo de biomasa -en este caso astillas- y día, $\text{g NO}_3^- \text{ kg de biomasa}^{-3} \text{ día}$) (Figuras 48 y 49) estuvo en concordancia con la TRN. En las primeras cinco semanas con tiempos de retención de 8 horas cada kilo de madera fue capaz de eliminar aproximadamente entre 1 y 1,5 g de nitrato por kilogramo de madera y día y a partir de la quinta semana entre 0,5 y 1 g. Con tiempos de retención de 24 horas cada kg de astillas puede eliminar unos 0,5 g de nitrato al día.

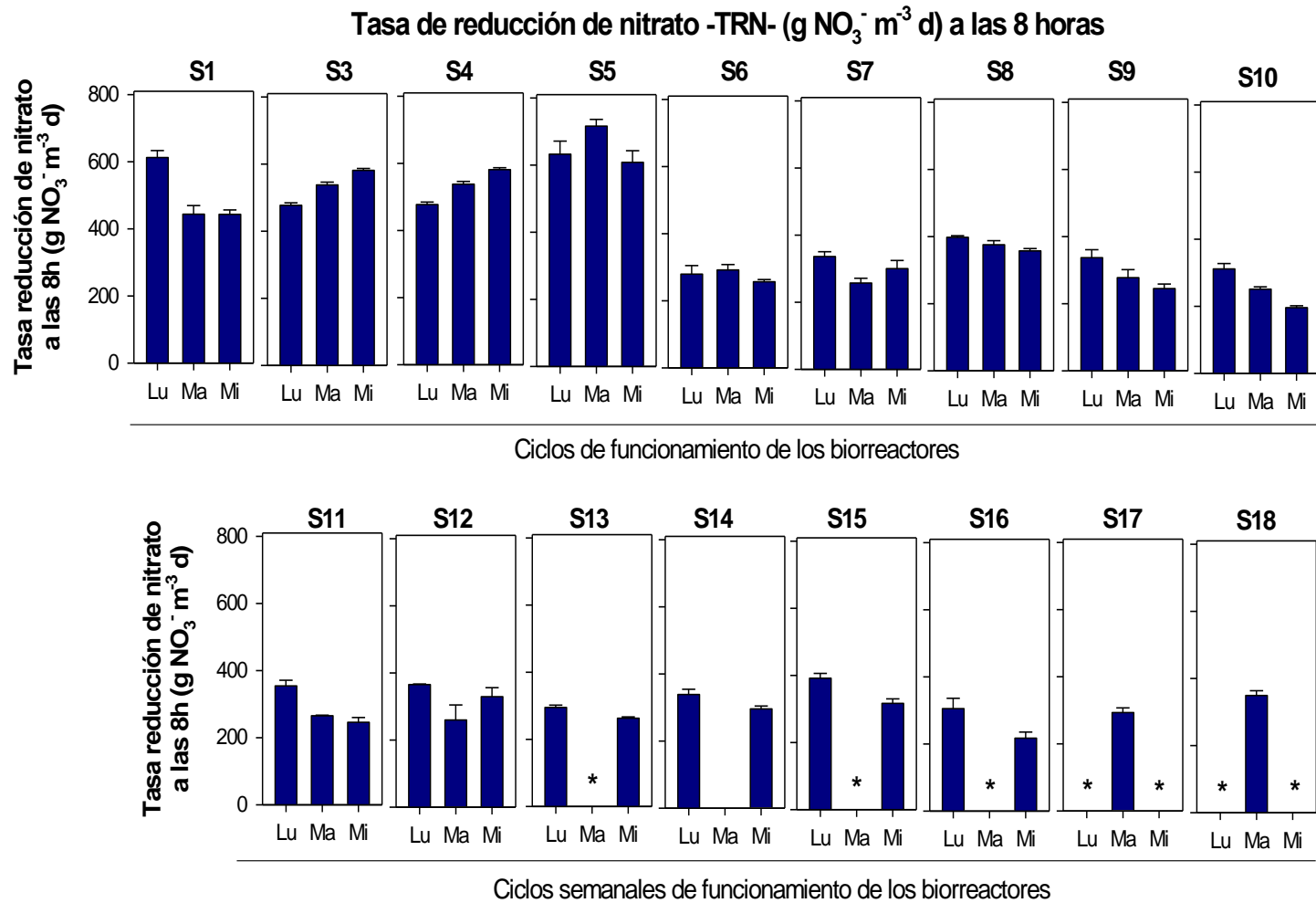


Figura 46. Tasas de reducción de NO_3^- ($\text{g NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ día}$) a las 8 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD.

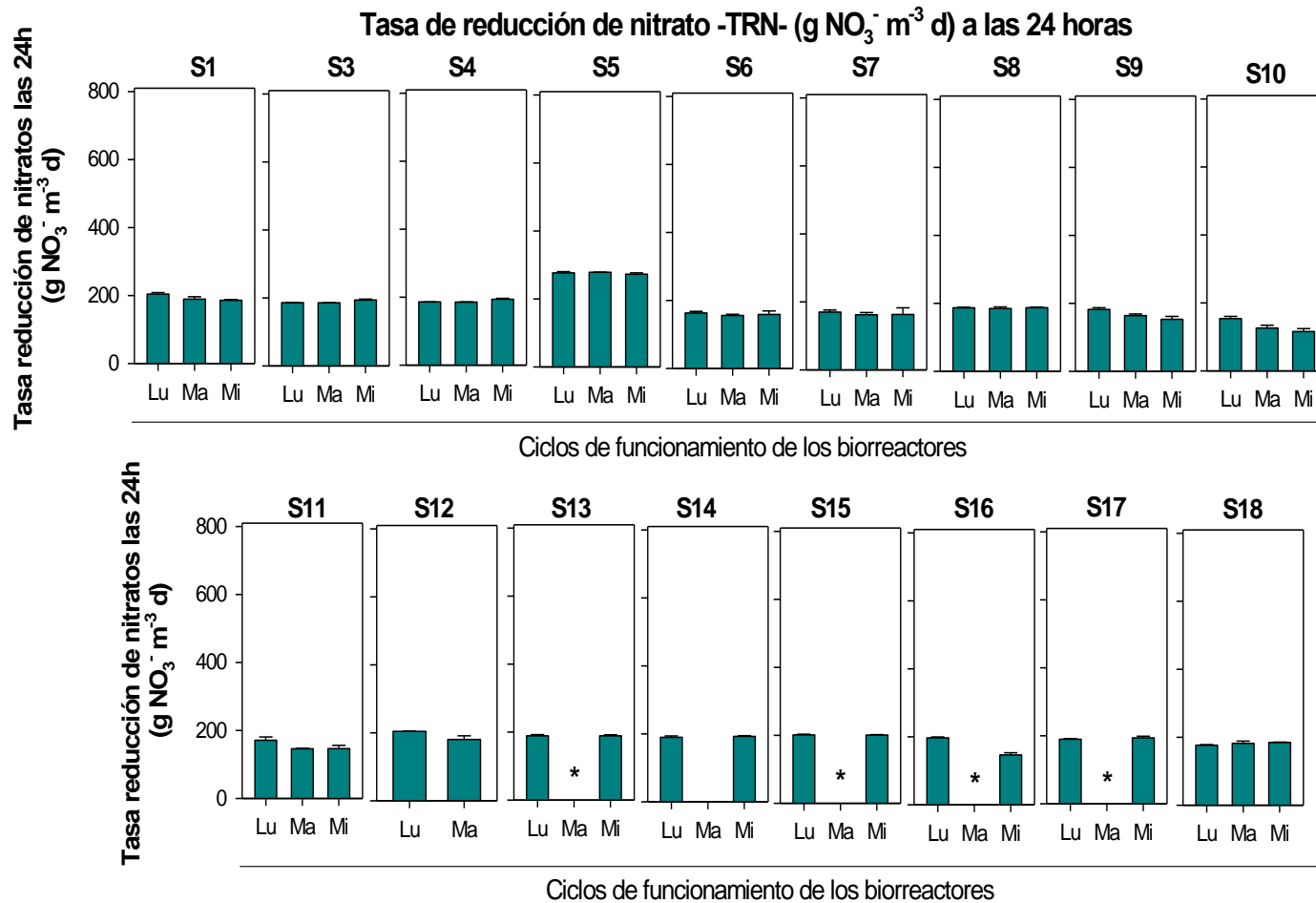


Figura 47. Tasas de reducción de NO_3^- ($\text{g NO}_3^- \text{m}^{-3} \text{d}$) a las 24 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD.

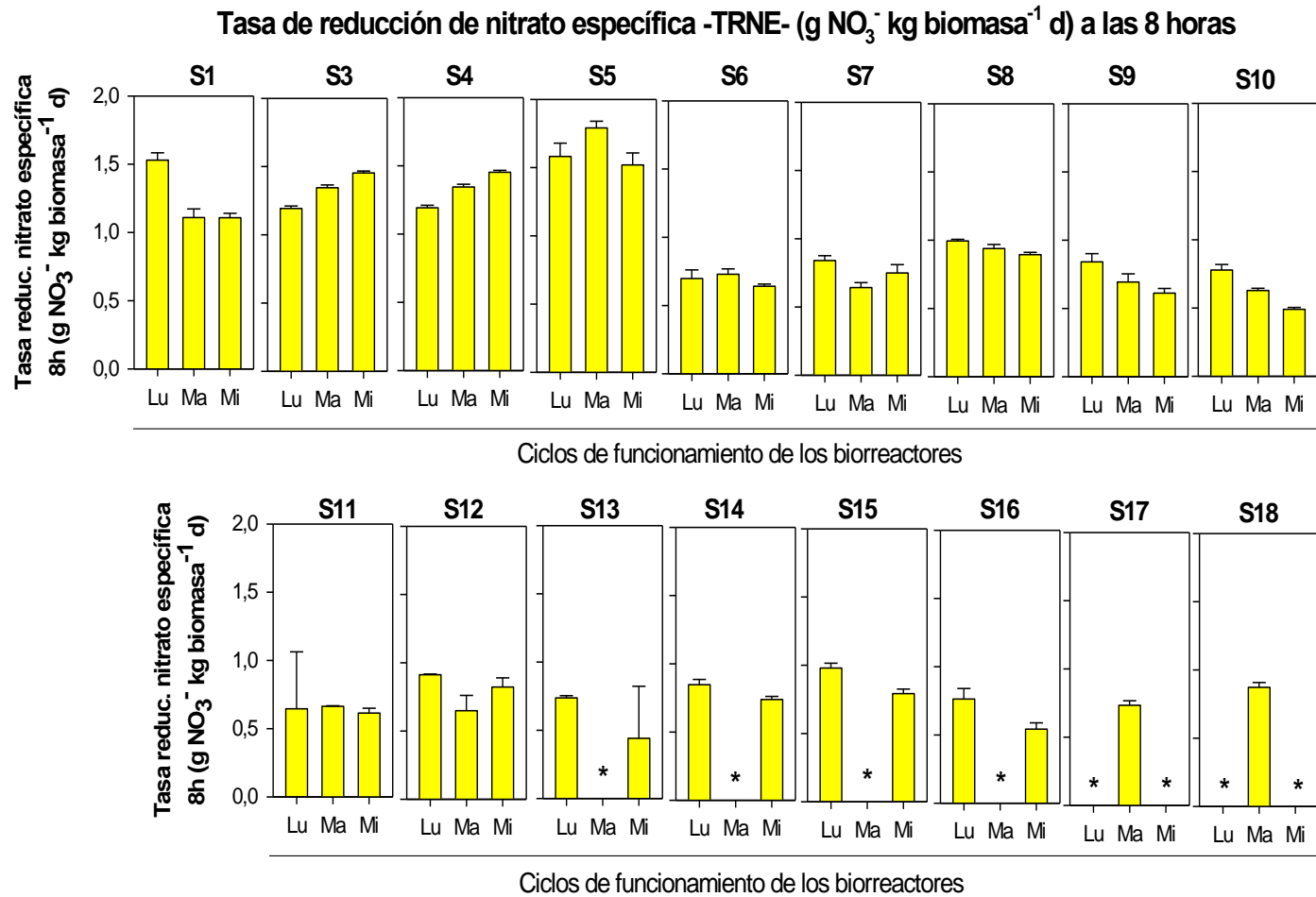


Figura 48. Tasas de reducción de NO_3^- específica ($\text{g NO}_3^- \text{ kg de biomasa}^{-3} \text{ día}$) a las 8 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD

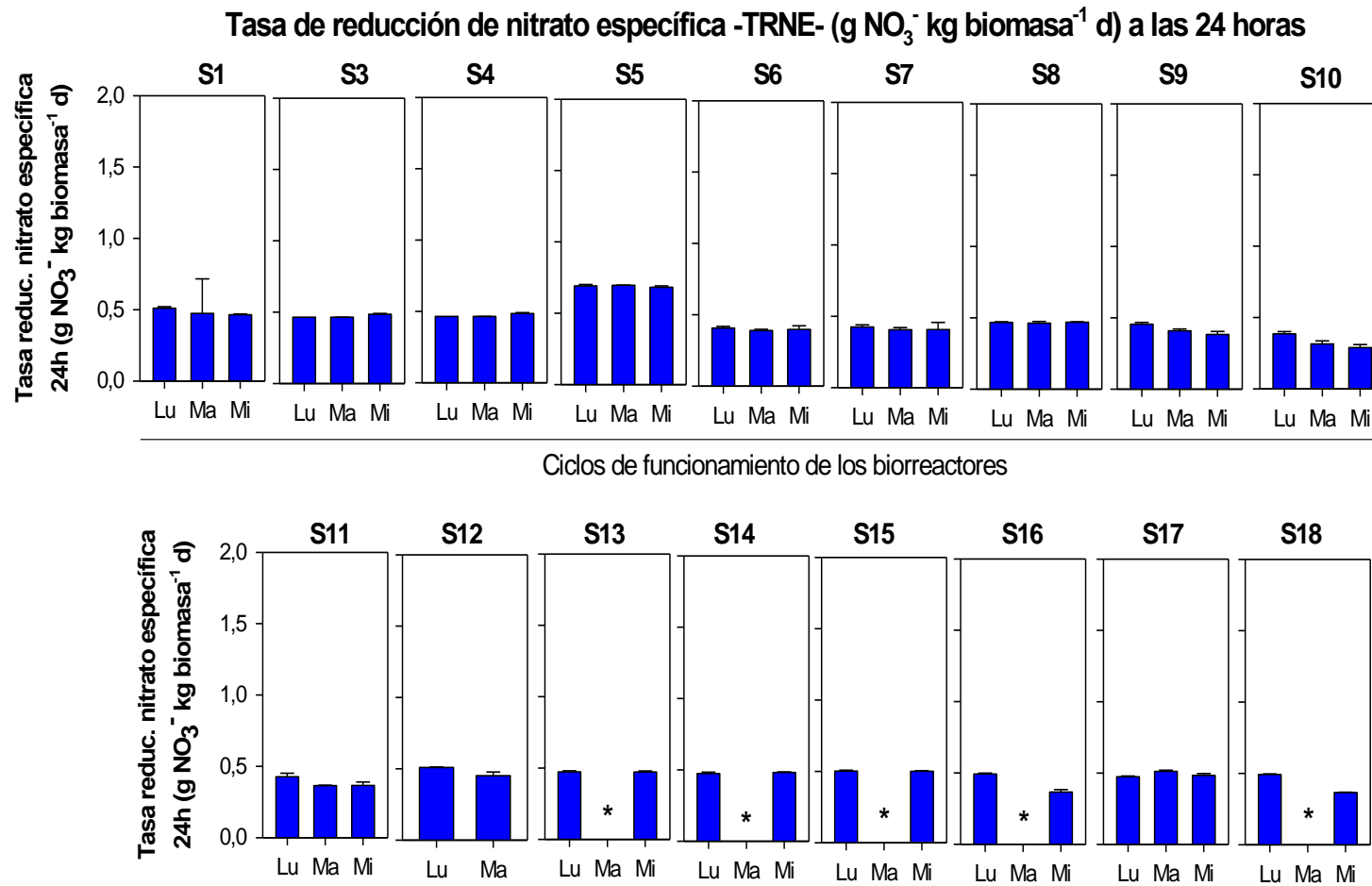


Figura 49. Tasas de reducción de NO_3^- específica ($\text{g NO}_3^- \text{ kg de biomasa}^{-3} \text{ día}$) a las 24 h de TRH en los biorreactores rectangulares. Los valores son la media de los tres biorreactores \pm SD

VI.2.5.1.4. Concentraciones de nitrógeno total soluble (NTS) y de carbono orgánico soluble (COS)

La Figura 50 muestra la evolución del NTS medido en la salmuera del interior de los biorreactores a las 8h de TRH durante el tercer ciclo semanal (semanas 1 a 18) y en el efluente recogido al finalizar dicho ciclo a 24 h de TRH (semanas 10 a 18). En los primeros días de ensayo las concentraciones de NTS fueron muy altas, especialmente el primer día (210 mg L⁻¹). En el tercer día de ensayo, aunque todavía se mantenía alta la concentración de NTS, ésta ya había bajado a 43 mg L⁻¹. En las semanas 3 y 4 se detectó muy poco NTS y a partir de la quinta semana los valores se estabilizaron más o menos en torno a 10 o 20 mg L⁻¹ (con alguna subida en las semanas 9, 10 y 11 que fueron las menos eficientes en retirada de nitrato). Los datos de NTS a las 24 h muestran concentraciones de entre 10 y 15 mg L⁻¹ a partir de la semana 11.

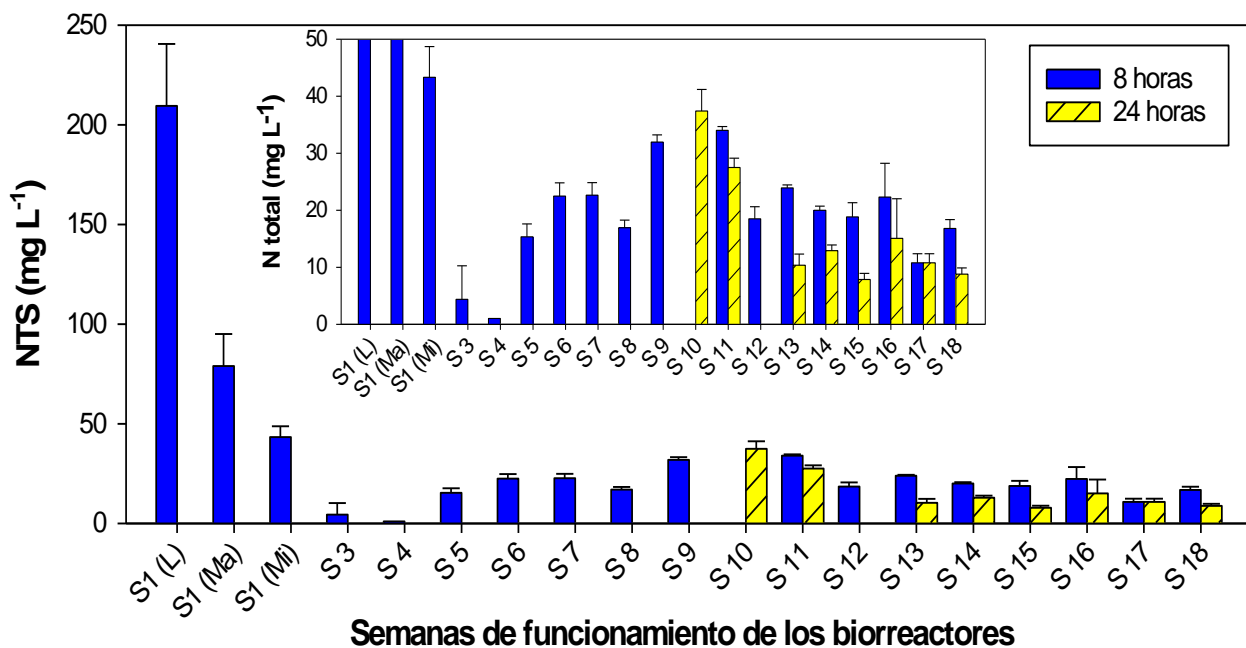


Figura 50. Promedios de nitrógeno total soluble (mg L⁻¹) en las muestras sacadas a las 8 de TRH y en el efluente a 24 horas de TRH del tercer día de cada ciclo semanal (excepto para la semana 1 que se incluyen los datos de los tres días) en los biorreactores rectangulares. Las líneas sobre las barras indican la desviación estándar

Como se ha comentado en el apartado sobre el estado de conocimiento de los sistemas de desnitrificación con biorreactores de madera (apartado IV.1), para que los microorganismos puedan llevar a cabo la desnitrificación en los biorreactores es imprescindible un aporte de carbono, en

nuestro caso en forma de astillas de madera. Por hidrólisis y por la propia acción de los microorganismos sobre la madera se va liberando carbono soluble que resulta imprescindible para el proceso. Puesto que las cargas orgánicas en los efluentes de los biorreactores vertidos a cauces o cuerpos de agua pueden provocar también eutrofización, es imprescindible medir la cantidad de carbono orgánico soluble de dichos efluentes.

En la Figura 51 se representan las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COS) para las mismas muestras del tercer ciclo semanal en las que se midió el NTS (salmuera a las 8h de TRH -semanas 1 a 18- y efluente tras 24h de TRH -semanas 10 a 18-). Se observa cómo la primera semana, sobre todo el primer día, a las 8h las salmueras contenían más de 1.500 mg L⁻¹ de COS, lo que sin duda debió provocar la rapidísima desnitrificación que se produjo ése mismo día (Figura 36). No obstante, el descenso de estas elevadísimas concentraciones de COS del primer día fue muy rápido y al tercer día de ensayo ya habían bajado a 300 mg L⁻¹ aproximadamente. Durante la tercera y cuarta semana de ensayos ya tan sólo aparecían concentraciones de 70-80 mg L⁻¹, que fueron bajando paulatinamente para estabilizarse en torno a los 10-15 mg L⁻¹ a partir de la semana 9.

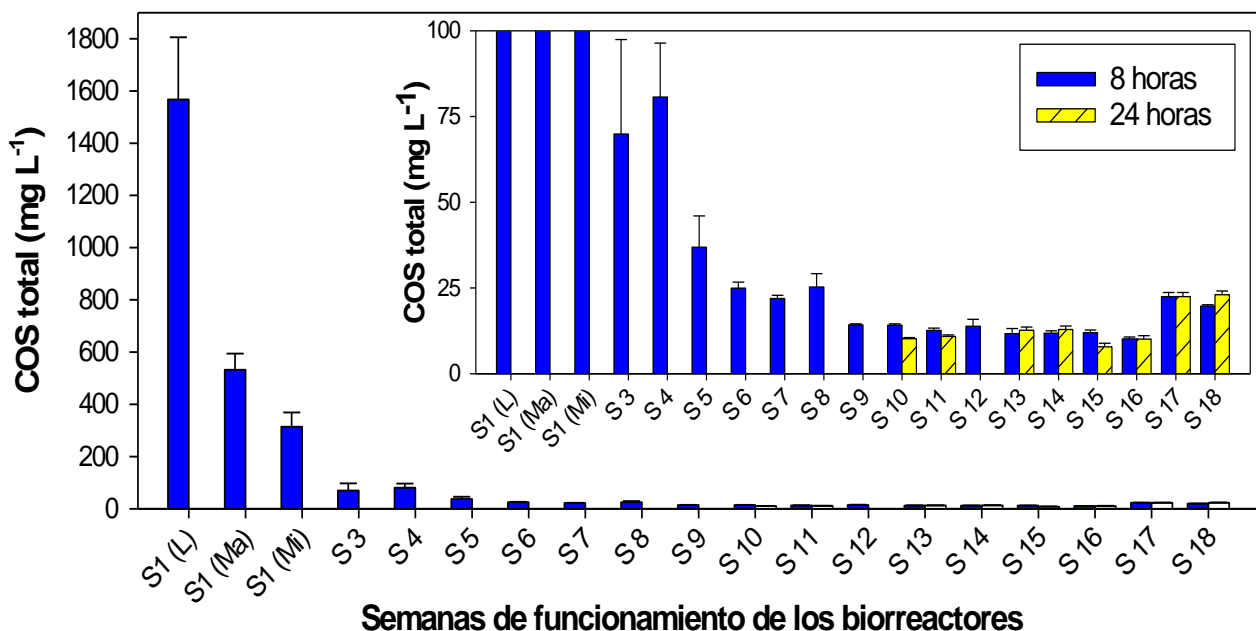


Figura 51. Promedios de carbono orgánico soluble (COS) (mg L⁻¹) en las muestras sacadas a las 8 de TRH y en el efluente a 24h de TRH del tercer día de cada semana (excepto para la semana 1 que se incluyen los datos de los tres días) en los biorreactores rectangulares. Las líneas sobre las barras indican la desviación estándar.

Como se observa en la Figura 51, la concentración de COS a las 24 h era más o menos similar a la de las 8h. Llama la atención en la citada gráfica el aumento del COS que se produjo en las dos últimas semanas 17 y 18, que puede explicarse porque dichas semanas estuvieron precedidas por un periodo de dos semanas sin inundación. Se ha demostrado que cuando un sistema que sufre anoxia con frecuencia por estar encharcado pasa por periodos de no inundación, la mineralización de la materia orgánica no sólo no cesa sino que se activa. Esto sucede porque la entrada de oxígeno produce una recuperación de las comunidades microbianas aerobias y anaerobias facultativas, que son más eficientes en la mineralización. Al mineralizarse más intensamente la materia orgánica parte de los compuestos de carbono solubles pueden acumularse en el sistema y se solubilizan en el agua cuando éste vuelve a inundarse provocando un pico de COS.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) entre las semanas 9 y 18, osciló entre los 100 y los 140 mg L⁻¹, con valores de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅) muy bajos, entre 10 y 15 mg L⁻¹. Como se ha comentado en el apartado VI.2.4.1, actualmente ESAMUR está llevando a cabo análisis de respirometría para conocer en detalle la biodegradabilidad del carbono soluble de los efluentes. Durante la redacción de este informe se han recibido los primeros datos (relativos a la semana 18), que indican valores de DQO relativamente bajos (112 mg L⁻¹) y con una fracción fácilmente biodegradable muy elevada (79%) (Figura 52). De la fracción no biodegradable (21%) tan solo el 4% es soluble, no eliminable por métodos físicos.

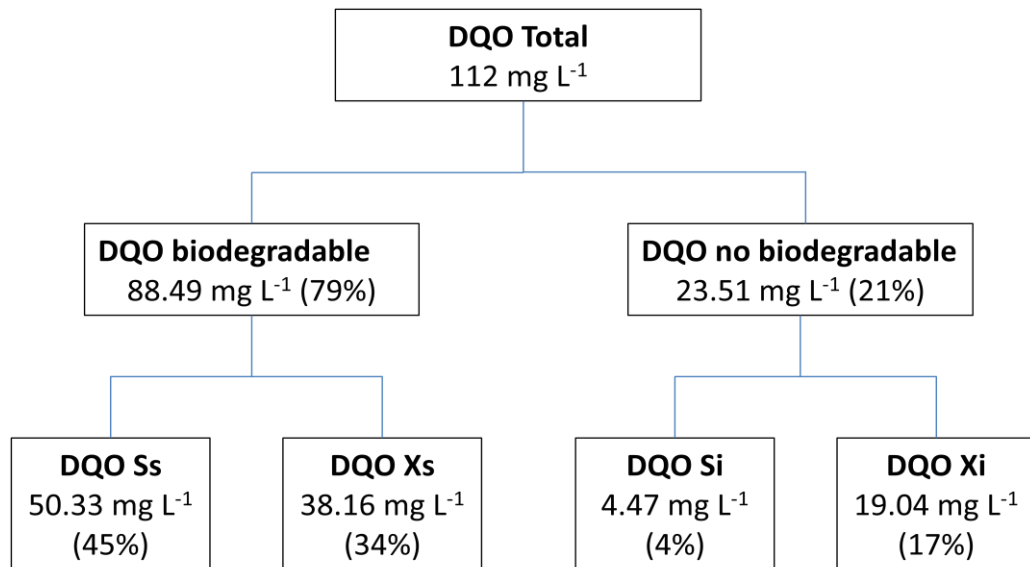


Figura 52. Esquema de con las diferentes fracciones de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Para cada fracción se indica su concentración en mg L^{-1} y el porcentaje que supone con respecto a la DQO total. DQO Ss: fracción fácilmente biodegradable; DQO Xs: fracción lentamente biodegradable; DQO Si: fracción soluble; DQO Xi: fracción particulada.

Estos resultados indicarían que, en el caso de que los efluentes de salmuera contuvieran cargas orgánicas demasiado elevadas para vertido (DQO por encima de 125 mg L^{-1}), no sería problemático rebajar esas cargas por métodos convencionales de depuración. No obstante, al tratarse de los primeros y únicos datos disponibles no han sido considerados a la hora de redactar las conclusiones de este informe, a la espera de disponer de mayor volumen de análisis de estos parámetros.

VI.2.5.2. Ensayo con biorreactores cilíndricos

Este ensayo se inició con un desfase de diez semanas con respecto al de los biorreactores rectangulares, coincidiendo, por tanto, la primera semana de su funcionamiento con la semana 11 de los rectangulares. En concreto se puso en marcha el 12 de febrero de 2018 y el último día muestreado para este informe fue el 19 de abril. Por tanto el período de muestreo ha sido de ocho semanas.

VI.2.5.2.1. Temperatura, pH y potencial redox (Eh)

Durante el primer y segundo día de la semana 1 las temperaturas mínimas apenas sobrepasaron los 10 °C y las máximas los 11°C, pero el resto del periodo de tiempo analizado (ocho semanas) ha mostrado temperaturas muy benignas. Durante estas ocho semanas la media de las temperaturas mínimas de la salmuera en los biorreactores ha sido de $14,02 \pm 2,57$ y la media de las máximas de $16,43 \pm 2,65$, con una diferencia entre máximas y mínimas de apenas 2,4 °C.

El pH y Eh (Figuras 53 y 54) mostraron tendencias similares a las de los biorreactores rectangulares. Durante los primeros ciclos (semanas 1 y 2) el pH tendió a descender a valores <7 durante las 24 h de TRH, atribuible a los altos contenidos de COS (Figura 56). A partir de la semana 3, en la que el COS fue < 100 mg L⁻¹, el pH se elevó a valores > 7, aunque siguió oscilando en aproximadamente 0,5 puntos a lo largo de cada ciclo hasta la semana 6, en la que se estabilizó en valores en torno a 7,5 (Figura 54). Los valores de pH fueron similares a 32 y a 72 cm de profundidad.

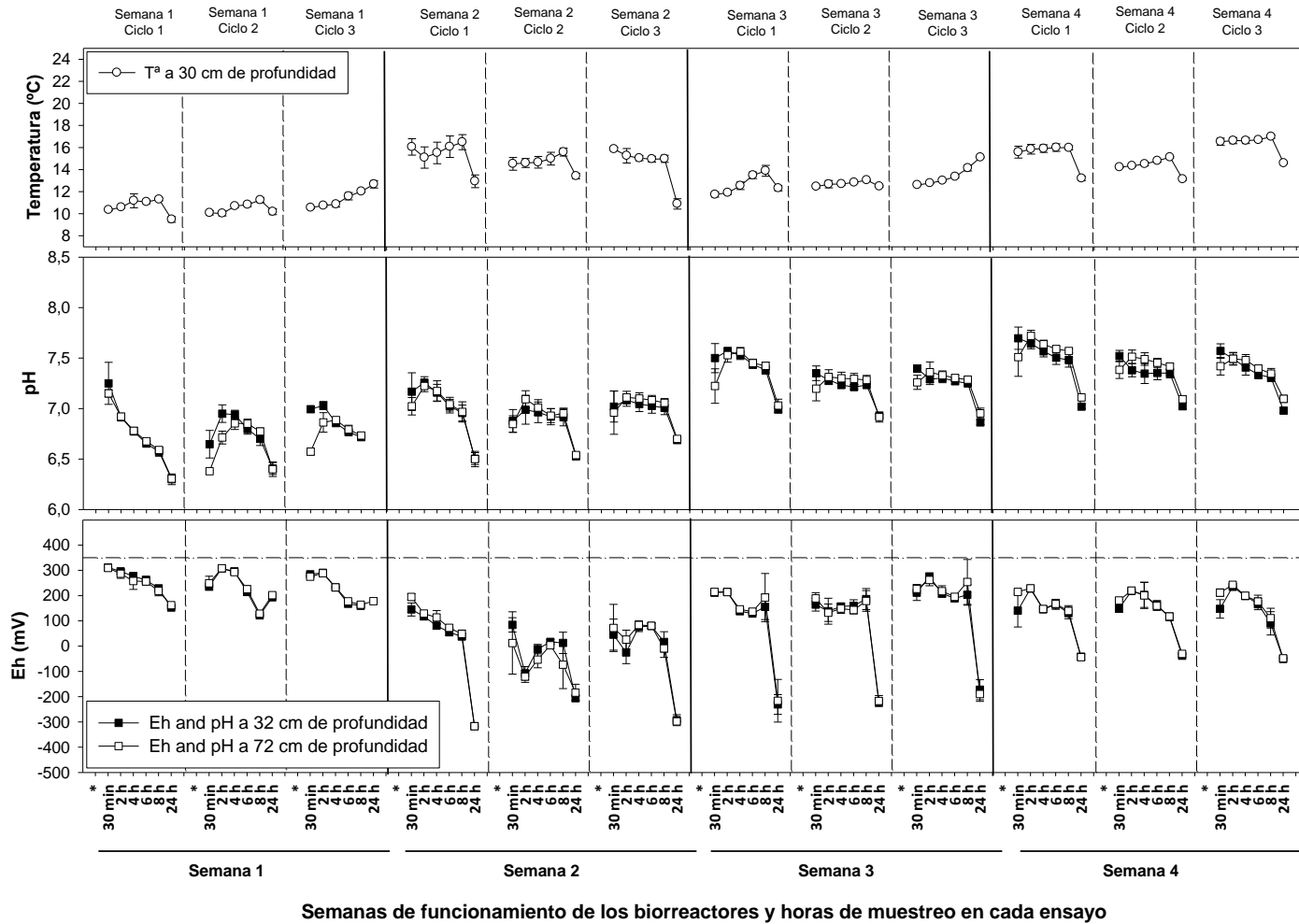


Figura 53. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores cilíndricos, semanas 1 a 4. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo. En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación

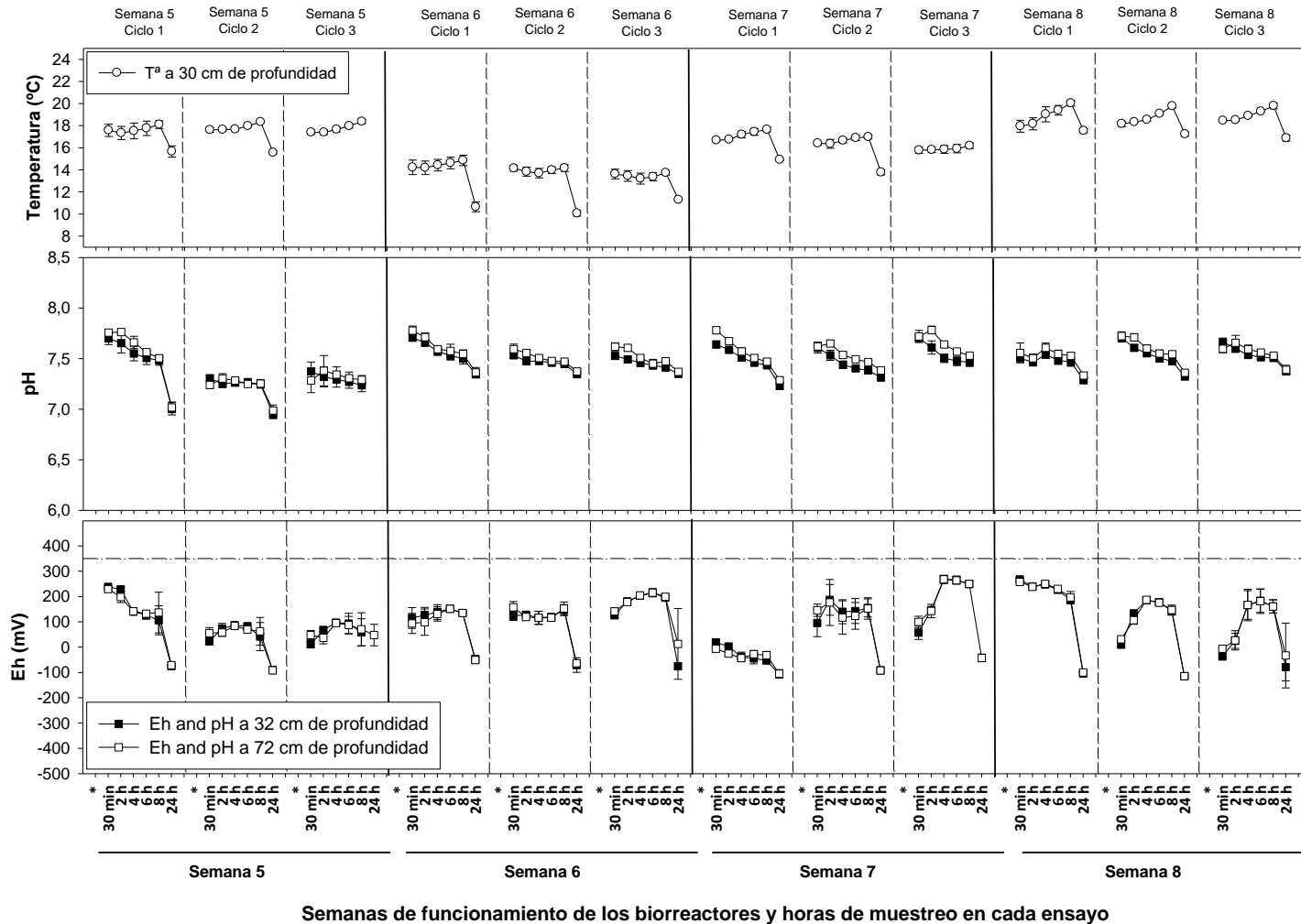


Figura 54. Evolución de la temperatura, el pH y el Eh dentro de los biorreactores cilíndricos, semanas 5 a 8. Los asteriscos en el eje-X indican el inicio de cada ensayo. En el gráfico del Eh la línea de +350 mV indica el valor para condiciones subóxicas a pH= 7, a partir del cual se puede producir la desnitrificación.

El Eh estuvo siempre por debajo de +350 mV, condiciones aptas para la desnitrificación a los valores de pH obtenidos, alcanzándose valores extremadamente bajos (< -300 mV) a las 24h de TRH las semanas 2 y 3, indicativos de fuerte anoxia (Figuras 53 y 54). Los biorreactores mantuvieron condiciones homogéneas de escasa oxigenación a lo largo de su profundidad, como se evidencia por los valores similares de Eh a 32 y 72 cm.

VI.2.5.2.2. Concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+

En relación a las concentraciones de estos iones, por el momento sólo se cuenta con algunos datos de las dos primeras semanas de funcionamiento, que muestran al igual que los biorreactores rectangulares una intensa desnitrificación, con valores por debajo de 50 mg L^{-1} , con TRH de 8 horas. No obstante es imprescindible contar con los datos del resto de semanas muestreadas para evaluar de manera correcta el funcionamiento de los biorreactores cilíndricos, aunque no hay razones para pensar que sean menos efectivos que los rectangulares.

Respecto a las concentraciones de amonio, al igual que pasó en los biorreactores rectangulares, se volvió a detectar una subida muy significativa de las concentraciones en el primer día (hasta de 80 mg L^{-1} a las 8 h y de unos 60 mg a las 24 h), que también se mantuvo en el segundo día y ya fue mucho menos significativa al tercer día (máximos de 40 mg L^{-1}). En definitiva, mostró un comportamiento similar al de los biorreactores rectangulares.

En cuanto al nitrito, también ocurrió algo similar a lo descrito en los biorreactores rectangulares. El primer día de ensayo se dispararon las concentraciones hasta valores de 120 mg L^{-1} pero descendieron paulatinamente hasta los 2 o 3 mg L^{-1} a las 8h desde la inundación. Lo mismo ocurrió al segundo día y al tercero, aunque con valores máximos de casi 90 mg L^{-1} , pero bajando a valores de $2-3 \text{ mg L}^{-1}$ a las 8 horas. En la segunda semana los valores continuaron bajando y el día 6 ya sólo mostró concentraciones máximas de 10 mg L^{-1} y mínimas en torno a 1 o 2 mg L^{-1} .

Con los pocos datos de concentración de nitratos que se tienen no se puede evaluar de forma adecuada la eficiencia de los biorreactores cilíndricos en la desnitrificación ni el efecto de la profundidad en dicha eficiencia. No obstante, la similitud en las condiciones de temperatura, pH y Eh a 32 y 72 cm hace pensar que una vez transcurridas las primeras semanas y estabilizadas las condiciones en los biorreactores la profundidad no será un factor decisivo en su efectividad. En próximos informes se podrán confirmar o refutar estas suposiciones.

VI.2.5.2.3. Concentraciones de nitrógeno total soluble (NTS) y de carbono orgánico soluble (COS)

El comportamiento del NTS y del COS (Figuras 55 y 56) fue similar al de los biorreactores rectangulares (Figuras 50 y 51). El NTS presentó los valores más elevados al inicio, disminuyendo a partir de la semana 2 para incrementarse de nuevo hacia las semanas 6 y 7 y volver a bajar la semana 8. El COS fue disminuyendo progresivamente de la semana 1 a la 8. Para poder interpretar la dinámica del NTS es necesario contar con los datos de N inorgánico disuelto (N-NO_3^- , N-NO_2^- y N-NH_4^+). Sin embargo, los datos de COS son claros: al igual que ocurría en los biorreactores rectangulares, las elevadas concentraciones iniciales de COS fueron lavándose en los sucesivos ciclos hasta alcanzar unas concentraciones que parece que tendieron a estabilizarse alrededor de 15-20 mg L^{-1} a partir de la semana 7.

En este ensayo con biorreactores cilíndricos sí se analizaron los parámetros DBO₅ y DQO desde su puesta en funcionamiento (se analizaron efluentes de 8h en semanas alternas). En concordancia con los elevados valores de COS de la semana 1, la DQO alcanzó valores de más de 700 mg L^{-1} en el tercer ciclo de inundación de esa semana a las 8h de TRH, en la semana 3 se detectaron unos 250 mg L^{-1} , 189 mg L^{-1} en la semana 5 y tan solo 114 mg L^{-1} en la semana 7. En estas últimas semanas la DBO₅ osciló entre 20-25 mg L^{-1} . Aunque son necesarios estudios más detallados sobre la biodegradabilidad de este carbono soluble en los efluentes de las salmueras, los datos de estos parámetros nos indican que las concentraciones de COS en las salmueras tratadas no tendrían por qué ser un inconveniente para el vertido de estas salmueras a masas de agua.

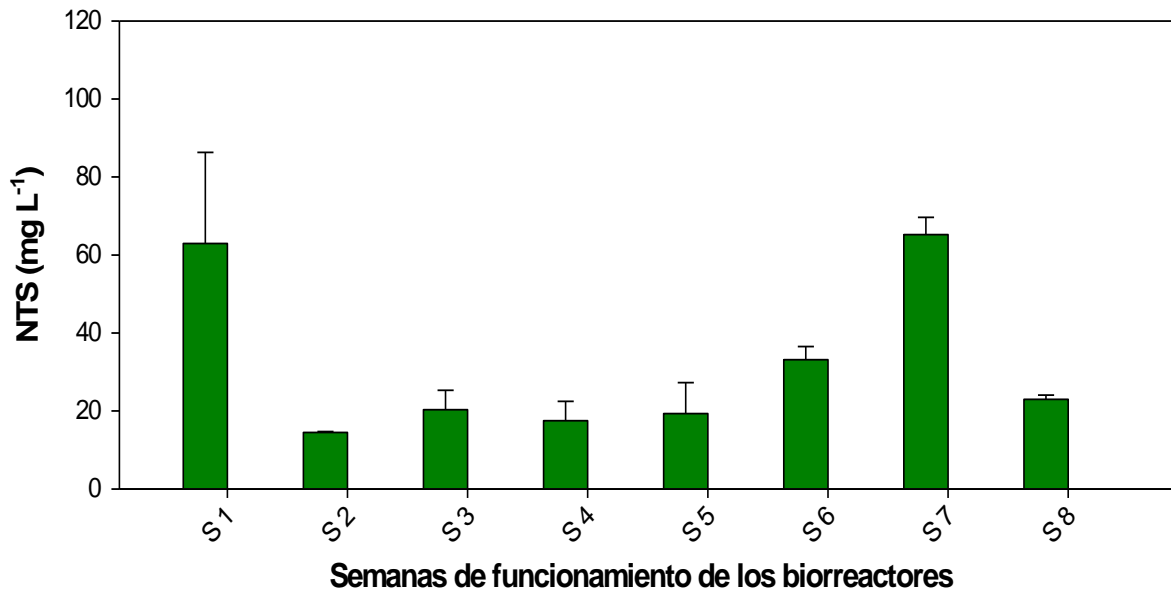


Figura 55. Promedios de nitrógeno total soluble (NTS) (mg L^{-1}) en muestras sacadas a las 8 horas de TRH a 32 cm de profundidad del tercer día de cada ciclo semanal en los biorreactores cilíndricos. Las líneas sobre las barras indican la desviación estándar.

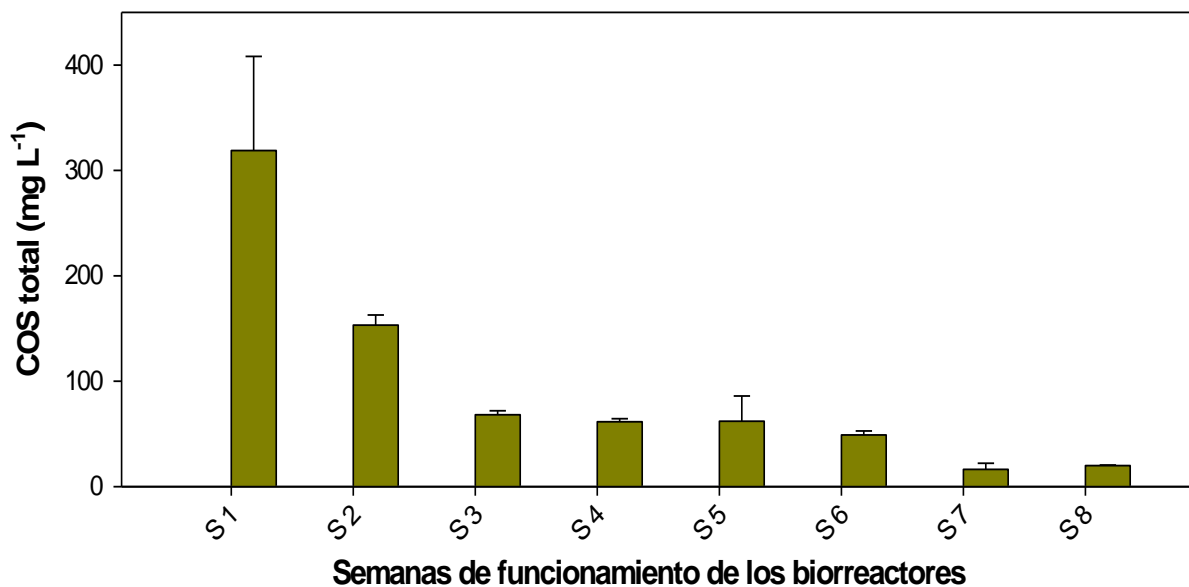


Figura 56. Promedios de carbono orgánico soluble (COS) (mg L^{-1}) en muestras sacadas a las 8 horas de TRH a 32 cm de profundidad del tercer día de cada semana (excepto para la semana 1 que se incluyen los datos de los tres días) en los biorreactores cilíndricos. Las líneas sobre las barras indican la desviación estándar.

VI.2.6. Conclusiones de los ensayos con biorreactores de madera

Los ensayos realizados hasta la fecha han demostrado que estos biorreactores de madera son un sistema muy eficaz y sostenible para la desnitrificación en origen de las salmueras en el Campo de Cartagena con tiempos de retención de tan solo 24 horas (valores medios de desnitrificación del 89%). Incluso en el periodo invernal, las temperaturas de la zona son tan suaves que apenas afectan a la eficacia del sistema cuando los tiempos de retención hidráulica alcanzan las 24 horas.

Las astillas utilizadas como fuente de carbono proporcionan suficiente carbono soluble para permitir altas tasas de desnitrificación después de cinco meses de funcionamiento.

El gran número de muestras analizadas y el hecho de que las tendencias en el comportamiento del sistema se repitan tanto a nivel de laboratorio como a mayor escala en los tipos de biorreactores ensayados dan robustez a los resultados y a las conclusiones.

Es necesario implementar una fase de experimentación con este tipo de biorreactores a escala de finca en diferentes explotaciones agrícolas con pozos autorizados que extraigan distintos caudales y tipos de salmuera (con diferente salinidad y concentración de nitratos). En estas explotaciones se seguiría monitorizando el funcionamiento del sistema a largo plazo para obtener el máximo de información que sirva para las mejoras adicionales que se pudieran implementar (utilización de otras fuentes de carbono, diferentes tamaños de astillas, siembra de microorganismos, control de temperatura, etc.).

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addy, K. y otros, 2016. Denitrifying Bioreactors for Nitrate Removal: A Meta-Analysis. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 873-881.
- Anon., 2014. *The Minnesota Nutrient Reduction Strategy*, St. Paul, Minnesota: Minnesota Pollution Control Agency.
- Appleford, J. y otros, 2008. *Characterization of Microorganisms Contributing to Denitrification in Tile Drain Biofilters in Illinois*. Providence, ASABE International Meeting .
- Bhandari, A. & Kult, K., 2010. *Denitrifying drainage bioreactors: Woodchip bioreactors..* Iowa, Presentation to the Ag BMP Expert Panel for the Raccoon River Basin Water Quality Master Plan.
- Blowes, D., Robertson, W., Ptacek, C. & Merkley, C., 1994. Removal of agricultural nitrate from tile-drainage effluent water using in-line bioreactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, pp. 207-221.
- Blowes, D. W. y otros, 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volumen 45, pp. 123-137.
- Bock, E. M., Coleman, B. & Easton, Z. M., 2015. Effect of Biochar on Nitrate Removal in a Pilot-Scale Denitrifying Bioreactor. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 762-771.
- Cabezas, F. & Martínez, A., 2009. *Estado actual del conocimiento científico*, Murcia: Instituto Euromediterráneo del Agua.
- Cameron, S. G. & Schipper, L. A., 2010. Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds. *Ecological Engineering*, Volumen 38, pp. 1588-1595.
- Christianson, L., Bhandari, A. & Helmers, 2011. *Potential Design Methodology for Agricultural Drainage Denitrification Bioreactors*. Palms Springs, California, EWRI Congress.
- Christianson, L. y otros, 2010a. Technical Note: Hydraulic Property Determination of Denitrifying Bioreactor Fill Media. *Applied Engineering in Agriculture*, 26(5), pp. 849-854.
- Christianson, L. E., 2011. *Design and performance of denitrification bioreactors for agricultural drainage*. Iowa: Iowa State University.
- Christianson, L. E. & Schipper, L. A., 2016. Moving Denitrifying Bioreactors beyond Proof of Concept: Introduction to the Special Section. *Journal of Environmental Quality*, pp. 757-761.
- Christianson, L. & Tyndall, J., 2011. Seeking a dialogue: a targeted technology for sustainable agricultural systems in the American Corn Belt. *Sustainability: Science, Practice and Policy*, 7(2), pp. 70-77.



- Chun, J., Cooke, R., J.W., E. & Kang, M., 2009. Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: I. laboratory-scale bioreactor. *Biosystems Engineering*, 104(3), pp. 384-395.
- Cooke, R., Doheny, M. & Hirschi, M., 2001. Bio-reactors for edge of field treatment of tile outflow. *ASAE Annual Meeting*.
- Diaz, R., Garcia, J., Mujeriego, R. & Lucas, M., 2003. A Quick, Low-Cost Treatment Method for Secondary Effluent Nitrate Removal through Denitrification. *Environmental Engineering Science*, Volumen 20, pp. 693-702.
- Doheny, A., 2002. *Amerlioration of tile nitrate and atrazing using inline biofilters*. Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Ekama, G., Dold, P. & G.v.R., M., 1986. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Science Technology*, Issue 18, pp. 91-114.
- Elgood, Z., Robertson, S., Schiff, S. & Elgood, R., 2010. Nitrate removal and greenhouse gas production in a stream-bed denitrifying bioreactor. *Ecological Engineering*, 36(11), pp. 1575-1580.
- Extension, I., 2006. *Denitrification of Agricultural Sub-Surface Drainage; Kenneth Pint Farm*. [En línea] Available at: <http://www.heartlandwq.iastate.edu/NR/rdonlyres/3FB71A4D7B21-4549-943E-C9B42DA3DCBF/0/061122LCbiofilter1.pdf>
- Fenton, O. y otros, 2016. Holistic Evaluation of Field-Scale Denitrifying Bioreactors as a Basis to Improve Environmental Sustainability. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 788-795.
- Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I. & Kalin, R., 2008. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology*, 99(7587-7596).
- Greenan, C. y otros, 2006. Comparing carbon substrates for denitrification of subsurface drainage water. *Journal Environmental Quality*, Volumen 35, pp. 824-829.
- Greenan, C. y otros, 2009. Denitrification in Wood Chip Bioreactors at Different Water Flows. *Journal of Environmental Quality*, Volumen 38, pp. 1664-1671.
- Hoover, N. L., Bhandari, A., Soupir, M. L. & Moorman, T. B., 2015. Woodchip Denitrification Bioreactors: Impact of Temperature and Hydraulic Retention Time on Nitrate Removal. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 803-812.
- IDALS, 2014. *Iowa nutrient reduction strategy: A science and technology-based framework to assess and reduce nutrients to Iowa waters and the Gulf of Mexico*. [En línea] Available at: <http://www.nutrientstrategy.iastate.edu/>



ISA, 2010. *Environmental Programs: Bioreactor Basics*. [En línea]

Available at: <http://www.iasoybeans.com/environment/bioreactorbasics.html>

[Último acceso: 2010].

León, V. M. & Bellido, J. M., 2016. *Mar Menor: una laguna singular y sensible. Evaluación científica de su estado*, s.l.: Instituto Español de Oceanografía. Ministerio de Economía y Competitividad.

Lepine, C., Christianson, L., Sharren, K. & Summerfelt, S., 2015. Optimizing Hydraulic Retention Times in Denitrifying Woodchip Bioreactors Treating Recirculating Aquaculture System Wastewater. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 813-821.

Long, L., Schipper, L. & Bruesewitz, D., 2011. Long-term nitrate removal in a denitrification wall. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Volumen 140, pp. 514-520.

McLaughlan, R. & Al-Mashaqbeh, O., 2009. Effect of media type and particle size on dissolved organic carbon release from woody filtration media. *Bioresource Technology*, Volumen 100, pp. 1020-1023.

Moorman, T. B., Parkin, T. B., Kaspar, T. B. & Jynes, D. B., 2010. Denitrification activity, wood loss, and N₂O emissions over 9 years from a wood chip bioreactor. *Ecological Engineering*, 36(11), pp. 1567-1574.

Pluer, W. T., Geohring, L. D., Steenhuis, T. S. & Walter, M. T., 2016. Controls Influencing the Treatment of Excess Agricultural Nitrate with Denitrifying Bioreactors. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Moving Denitrifying Bioreactors Beyond Proof of Concept*, 45(3), pp. 772-778.

Robertson, W., Blowes, D., Ptacek, C. & Cherry, J., 2000. Long-Term Performance of In Situ Reactive Barriers for Nitrate Remediation. *Groundwater*, 38(5), pp. 689-695.

Robertson, W. & Cherry, J., 1995. In: situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers. Field trials. *Ground Water*, pp. 99-111.

Robertson, W., Ford, G. & Lombardo, P., 2005a. Wood-based filter for nitrate removal in septic systems. *Transactions of the ASAE*, Volumen 48, pp. 121-128.

Robertson, W. & Merkley, L., 2009. In-stream bioreactor for agricultural nitrate treatment. *Journal of Environmental Quality*, Volumen 38, pp. 230-237.

Robertson, W., Yeung, N., Van Driel, P. & Lombardo, P., 2005b. High-Permeability Layers for Remediation of Ground Water; Go Wide, Not Deep. *Groundwater*, 43(4), pp. 574-581.

Schipper, L. A. y otros, 2010b. Denitrifying bioreactors—An approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecological Engineering*, 36(11), pp. 1532-1543.

Schipper, L. & Vojvodic-Vukovic, M., 1998. Nitrate removal from groundwater using a denitrification wall amended with sawdust: Field trial. *Journal of Environmental Quality Abstract*, pp. 664-668.



- Spanjers, H. & Vanrolleghem, P., 1995. Respirometry as a tool for rapid characterization wastewater and activated sludge. *Water Science Technology*, 31(2), pp. 105-114.
- Strategy, I. N. L. R., 2015. *Illinois nutrient loss reduction strategy.*, Illinois: Illinois Department of Agriculture.
- USDA-NRCS, 2015. *Conservation practice standard denitrifying bioreactor code 605.* Washington DC: USDA-NRCS.
- Van Driel, P., Robertson, W. & Merkley, L., 2006a. Upflow reactors for riparian zone denitrification. *Journal of Environmental Quality*, Volumen 35, pp. 412-420.
- Van Driel, P., Robertson, W. & Merkley, L., 2006b. Denitrification of agricultural drainage using wood-based reactors. *ASABE*, 49(2), pp. 565-573.
- Vepraskas, M. & Faulker, S., 2001. Redox Chemistry of hydric soils. En: *Wetlands Soils*. Florida: Genesis, Hydrology, Landscape and Classification Publishers, pp. 85-106.
- Warneke, S. y otros, 2011a. Rates, controls and potential adverse effects of nitrate removal in a denitrification bed. *Ecological Engineering*, Volumen 37, pp. 511-522.
- Warneke, S. y otros, 2011b. Nitrate removal, communities of denitrifiers and adverse effects in different carbon substrates for use in denitrification beds. *Water Research*, 45(17), pp. 5463-5475.
- Wildman, T., 2001. *Design of field-scale bioreactors for bioremediation of nitrate in tile drainage effluent.* Urbana-Champaign, Illinois: University of Illinois.
- Woli, K. y otros, 2010. Nitrogen balance in and export from agricultural fields associated with controlled drainage systems and denitrifying bioreactors. *Ecological Engineering*, Volumen 36, pp. 1558-1566.



ANEXO

Dimensionamiento de un biorreactor con astillas para la eliminación de nitratos en salmueras

Dimensionamiento de un biorreactor de astillas para la eliminación de nitratos en salmueras

Basándonos en los resultados de los ensayos y en la bibliografía científica estudiada hemos elaborado el siguiente anexo relativo al diseño de un biorreactor con astillas de madera de cítrico a escala de finca agrícola.

i.1. Parámetros y valores de partida

El presente apartado detalla el dimensionamiento de un biorreactor de astillas procedentes del triturado de la poda de cítricos. Se realizan los cálculos para el caso de un biorreactor que recibe 60 m³ de salmuera total al día en un intervalo de 12 horas. Por tanto, el caudal medio de entrada al biorreactor será de 60 m³ al día que dividido en 12 horas dará lugar a un caudal medio horario de 5 m³ h⁻¹.

Según el grado de triturado de la poda de cítricos utilizada se alcanzan valores de porosidad medidos en laboratorio, ρ , del 60%, es decir las astillas ocupan el 40% del volumen quedando el 60% restante para ser rellenado por el agua a tratar.

Desde el punto de vista hidráulico, el biorreactor funciona como una zanja de drenaje en la que es de aplicación la ley de Darcy que nos permite conocer la pérdida de carga a lo largo de la zanja a partir de la ecuación:

$$Q = k * i * A = k * \frac{(\text{nivel agua entrada} - \text{nivel agua salida})}{L} * A$$

Donde Q es el caudal circulante a través de la zanja y que coincide tanto con el caudal entrante a la zanja como con el caudal saliente de la zanja; k es la conductividad hidráulica del agua a través de la zanja que adopta valores entre **0,04 y 0,095 m s⁻¹** en función del grado de oclusión y compacidad adoptada por las astillas a lo largo del tiempo, y siendo el valor de 0.04 m s⁻¹ el que proporciona el valor de oclusión máximo; i es la pérdida de carga a lo largo de la zanja que se calcula como el **nivel de agua a la entrada** – el **nivel de agua a la salida** dividido por la longitud de la zanja, L ; A es el área transversal de la zanja.

A partir de la ecuación de Darcy, podemos calcular los niveles alcanzados por el agua a lo largo de la zanja dependiendo de los caudales de paso del agua a través de la zanja y comprobar que no se producirá vertido.

El biorreactor adoptará la forma de una zanja de drenaje donde la relación largo/(ancho medio) será superior a 3, dado que los rendimientos de eliminación de nitratos obtenidos en casos similares aconsejan ir a procesos del tipo flujo pistón (Christianson, 2011).

En vista de los rendimientos de eliminación de nitratos obtenidos en los trabajos experimentales realizados en la finca experimental Tomás Ferro de la UPCT, que han quedado detallados en el presente informe, se opta por un Tiempo de Retención Hidráulico, **TRH**, de **24 horas**. Así, considerando el flujo hidráulico podemos decir que:

$$TRH = \frac{L * A * \rho}{k * i * A} = \frac{V * \rho}{Q}$$

Donde V es el volumen de la zanja de drenaje que constituye el biorreactor. El TRH propuesto para alcanzar los rendimientos de eliminación de nitratos de 24 horas queda del lado de la seguridad. En caso de que se alcanzara el rendimiento de eliminación durante un TRH menor, en el biorreactor propuesto se contempla la colocación de válvulas de salida a distintas alturas que permitan el vaciado a menores tiempos de retención hidráulica (ver figura i.1).

i.2 Dimensionamiento del biorreactor

El biorreactor funcionará durante 12 horas recibiendo un caudal de $5 \text{ m}^3/\text{h}$, que será igual al caudal desaguado. Durante las 12 horas restantes el biorreactor permanecerá lleno y sólo comenzará a vaciarse una vez le llegue nuevo caudal al día siguiente. Como se puede ver en la Tabla i.1 el biorreactor se plantea como una zanja drenante construida desde el nivel de la superficie del terreno hacia abajo y tendrá unas dimensiones trapezoidales en su sección transversal de 2,9 m de ancho en la base y 4,5 m de ancho en coronación. La altura será de 2 m y el talud vertical adoptado será 1H:2.5V.

Tabla i.1. Resumen de datos de partida para dimensionamiento del biorreactor

ρ (porosidad)	0,6	%
k (conductividad hidráulica)	0,04	m/s
Q_{diario}	60	m ³ /día
$Q_{\text{horario}} = k \cdot i \cdot A$	5	m ³ /h
ancho base zanja	2,9	m
altura total zanja	2	m
talud vertical, 1H:xV	2,5	-
ancho coronación zanja	4,5	m
L (longitud)	15	m
relación largo/ancho	4,1	-
Volumen zanja	111	m ³

En la Tabla i.2 se recogen los cálculos realizados según la ecuación de Darcy que incluyen las pérdidas de carga expresadas en metros a lo largo de la zanja para la circulación del caudal de diseño. Estos cálculos dependen de la altura del agua en la zanja a la salida que a su vez está relacionado con el Tiempo de Retención Hidráulica, TRH, seleccionado.

Tabla i.2. Detalle de cálculos según ecuación de Darcy para diversas alturas de agua en la salida de la zanja drenante

Altura agua en salida (m)	Q (m ³ /h)	TRH (h)	A (m ²)	Volumen ocupado por agua (m ³)	Pérdidas de carga (m)	Altura agua en entrada (m)
0.7	5	8,0	1,88	20	0,39	1,09
1	5	11,9	2,76	30	0,26	1,26
1.85	5	24,2	5,48	61	0,13	1,98

A la vista de la Tabla i.2 se observa que las pérdidas de carga van desde 0,39 m para el caso de 0,7 m de altura de lámina de agua y TRH de alrededor de 8,3 horas, hasta los 0,13 m para el caso de la altura de agua de 1,85 m con un TRH de 24 horas.

i.3 Detalles biorreactor dimensionado

A continuación, se adjuntan las vistas en alzado, planta y sección transversal del biorreactor propuesto (Figura i.1, i.2 y i.3)

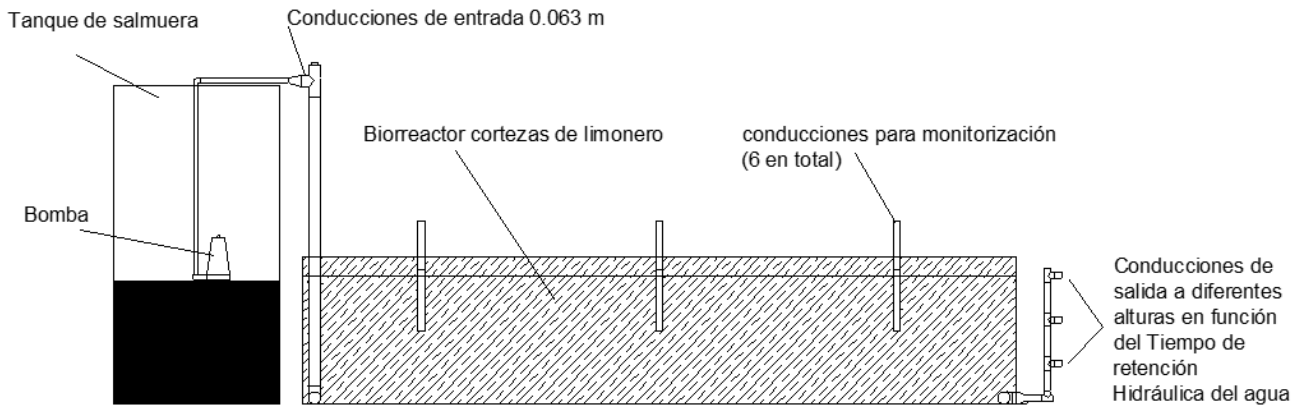


Figura i.1. Alzado longitudinal del biorreactor propuesto para tratar 60 m^3 de salmuera al día

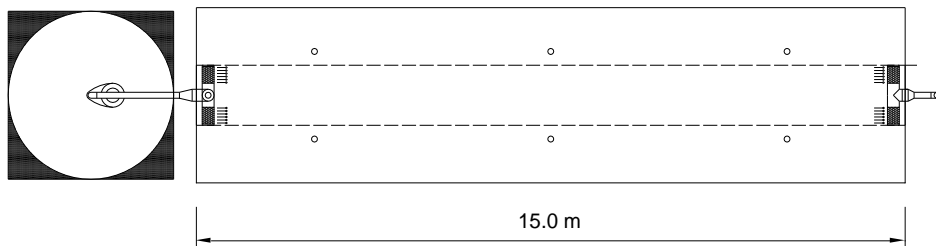


Figura i.2. Vista en planta del biorreactor propuesto para tratar 60 m^3 de salmuera al día

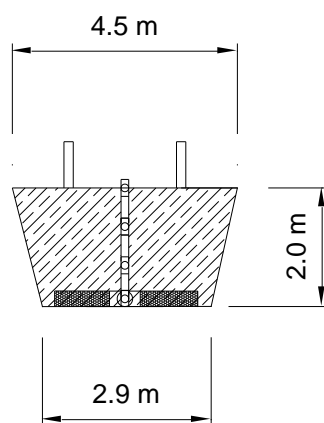


Figura i.3. Sección transversal del biorreactor propuesto para tratar 60 m^3 de salmuera al día

i.4 Mediciones y Presupuesto del Biorreactor para tratar 60 m³ de salmuera al día

Tabla i.3. Mediciones y presupuesto para la ejecución de un biorreactor capaz de tratar 60 m³ al día

Ud	Descripción	Precio (€/ud)	Rto	Medicion (Ud)	Total (€)
m ³	Excavación en zanja para construcción de biorreactor incluido desbroce terreno, transporte de materiales hasta lugar de aplicación y extendido, nivelado y perfilado de zanja	4,5	1	111,0	499,50 €
m ²	Impermeabilización a partir de geotextil y lámina de PVC_P. Geotextil tejido a base de polipropileno, con una resistencia a la tracción longitudinal de 105 kN/m, una resistencia a la tracción transversal de 105 kN/m, una apertura de cono al ensayo de perforación dinámica según UNE-EN ISO 13433 inferior a 7 mm, resistencia CBR a punzonamiento 10,5 kN y una masa superficial de 445 g/m ² . Según UNE-EN 13252. Geomembrana homogénea de policloruro de vinilo plastificado (PVC-P), con resistencia a la intemperie, de 1,2 mm de espesor, color gris, con una densidad de 1240 kg m ⁻³ según UNE-EN ISO 1183, resistencia CBR a punzonamiento de 1,8 kN según UNE-EN ISO 12236 y una resistencia al desgarrar superior a 40 kN m ⁻¹ , suministrada en rollos de 2,05 m de anchura y 150 m de longitud.	15,5	1,1	122,9	2,095,45 €
kg	Relleno de triturado de poda de limonero incluido transporte vertido en biorreactor y nivelación	0,04	1,05	28860,0	1,212,12 €
P.A.	Partida alzada a justificar para montaje de conducciones para llenado y vaciado de biorreactor a partir de conducciones de PVC de diámetro aproximado 0,063 m de longitud aproximada 25 m incluidos 2 tramos de colector en diámetro 150 mm de longitud de 4 m aprox. taladrados con ranuras de 2 cm de diámetro separadas 4 cm entre sí en todas las direcciones para extracción y entrada de agua, incluida parte proporcional de codos, válvulas y uniones totalmente instalado según planos.	1050,00	1,05	1,0	1,102,50 €
Total					4.909,57 €



Tal y como se deduce de estos cálculos, y en base a las conclusiones de los ensayos de la desnitrificación con biorreactores de madera presentados en este informe, la desnitrificación en origen en las propias fincas donde se genera la salmuera puede ser posible a un coste muy bajo y ocupando unas superficies mínima por explotación.