

INDICE

<i>Prólogo</i>	19
----------------------	----

Tema 1

CALIDAD Y PROPIEDADES DEL AGUA

Vicenta Muñoz Andrés-Esther Asedegbega Nieto

Introducción.....	27
1. Tipos de aguas por su composición y origen.....	28
1.1. Agua atmosférica.....	29
1.2. Aguas continentales.....	29
1.2.1. <i>Agua superficial</i>	30
1.2.2. <i>Agua subterránea</i>	31
1.3. Compuestos inorgánicos en el agua superficial.....	33
2. Propiedades del agua.....	37
2.1. Propiedades ácido base.....	37
2.1.1. <i>Sistema bicarbonato-carbonato</i>	38
2.2. Reacciones de precipitación.....	43
2.2.1. <i>Dureza del agua. Precipitación-Solubilidad de carbonato cálcico</i>	43

2.2.2. Carbonato cálcico disuelto a saturación en agua destilada.....	44
2.2.3. Carbonato cálcico disuelto a saturación en agua destilada en contacto con la atmósfera.....	47
2.2.4. Estabilidad del agua frente a la formación de precipitados.....	49
2.2.5. Eliminación de la dureza del agua. Reacciones de precipitación.....	51
2.2.6. Aplicación.....	55
2.3. Acciones debidas a cationes de Al, Fe, Mn y sus compuestos hidroxilados.....	60
2.3.1. Acción de los hidróxidos de aluminio y hierro en la remoción de coloides.....	68
2.3.2. Solubilidad de los cationes de hierro en presencia de carbonatos.....	68
2.3.3. Actividad del catión Mn (II).....	70
2.4. Propiedades redox. Oxidación-reducción del agua y de compuestos disueltos en agua.....	71
2.4.1. Oxidación-reducción de hierro (II-III).....	75
2.4.2. Solubilidad del hierro (II),(III) en condiciones aerobias y anaerobias.....	77
2.4.3. Oxidación reducción de Mn (II-IV).....	79
2.4.4. Presencia de H ₂ S en el agua.....	80
2.4.5. Compuestos nitrogenados.....	81
2.5. Reacciones de complejación, fotoquímicas y de hidrólisis..	82
2.5.1. Procesos de complejación.....	82
2.5.2. Reacciones fotoquímicas.....	84
2.5.3. Reacciones de hidrólisis.....	88
2.6. Reacciones de biodegradación en medio acuoso.....	89
3. Medio marino.....	90
3.1. Propiedades del medio marino.....	91
3.2. Compuestos inorgánicos y orgánicos presentes.....	94
3.3. Gases disueltos.....	95
3.4. Presencia de N ₂ , y de la pareja de gases CO ₂ -O ₂ Implicaciones en la actividad biológica.....	97
Apéndice Reacciones de oxidación-reducción.....	100
Ejercicios de autoevaluación.....	105

Tema 2

TRATAMIENTO DE LAS CORRIENTES DE AGUA*Vicenta Muñoz Andrés-Esther Asedegbega Nieto*

Introducción.....	111
1 Calidad de las aguas.....	111
1.1. Tratamiento de aguas para consumo urbano.....	113
2. Depuración de aguas residuales de origen urbano.....	114
2.1. Pretratamiento.....	114
2.2. Tratamiento primario.....	115
2.3. Tratamiento secundario, biológico.....	117
2.3.1. <i>Degradación biológica aerobia</i>	118
2.3.2. <i>Degradación biológica anaerobia</i>	123
2.4. Instalaciones para el tratamiento biológico aerobio.....	127
2.5. Consideraciones de diseño en un reactor biológico aerobio de fangos.....	132
2.5.1. <i>Consideraciones cinéticas</i>	132
2.5.2. <i>Diseño. Reactor de mezcla total con recirculación de fangos</i>	135
2.5.3. <i>Consideraciones de diseño y mantenimiento de reactores de mezcla total basadas en la experiencia de la vida activa de ERARs</i>	137
2.5.4. <i>Consideraciones de diseño en un reactor de carrusel</i>	142
2.5.5. <i>Instalaciones para el tratamiento biológico anaerobio..</i>	143
2.6. Eliminación de compuestos de nitrógeno y fosforo.....	146
3. Tratamiento de lodos.....	151
3.1. Espesado estabilización y/o deshidratación del fango.....	152
3.2. Compostaje.....	154
3.3. Secado de lodo.....	159
3.3.1. <i>Cinética de secado de lodo</i>	161
3.3.2. <i>Diseño de horno de secado y requerimiento energético.</i>	164
3.4. Aprovechamiento del fango seco.....	168
3.4.1. <i>Procesos a alta temperatura</i>	169
3.4.2. <i>Otros procesos de valorización del fango</i>	173

4. Tratamientos terciarios.....	173
4.1. Eliminación de material orgánico no biodegradable.....	174
4.2. Eliminación de material inorgánico soluble.....	175
4.2.1. Resinas Cambiadoras de iones.....	175
4.2.2. Procesos utilizando membranas.....	179
4.3. Desinfección del agua.....	182
4.3.1. Cloración.....	182
4.3.2. Ozonización.....	184
5. Tratamiento de aguas residuales industriales.....	185
ANEXO. Conceptos básicos de la Operación de Secado.....	189
Ejercicios de autoevaluación.....	193

Tema 3

GESTIÓN DE AGUAS

Vicenta Muñoz Andrés

1. Gestión del agua.....	197
1.1. Ciclo hidrológico global.....	200
1.2. Ciclo hidrológico de cuenca.....	202
2. Balance hidrológico de cuenca.....	204
2.1. Consumo.....	204
2.2. Entradas-Salidas. Recursos hídricos.....	208
3. Captación de agua de lluvia.....	210
3.1. Elementos de recogida.....	210
3.2. Captación del agua de lluvia en redes urbanas.....	212
3.3. Gestión del agua de lluvia en zonas urbanas.....	216
4. Almacenamiento de agua.....	217
4.1. Acuíferos como elementos de almacenamiento y transporte.....	217
4.1.1. Características físicas de los acuíferos.....	221
4.1.2. Pozos.....	224

4.1.3. Rendimiento del acuífero.....	231
4.1.4. Recarga de acuíferos.....	233
4.2. Embalses y presas.....	236
4.2.1. Almacenamiento en presas.....	239
4.2.2 Almacenamiento en canales. Onda de perturbación.....	242
5. Precipitaciones.....	245
5.1. Características.....	245
5.1.1. Intensidad.....	246
5.1.2. Escorrentía superficial.....	248
5.2. Cuencas. Hidrograma de cuenca.....	249
5.2.1. Hidrograma del canal de salida de una cuenca.....	250
5.2.2. Hidrograma unitario HU.....	253
5.2.3. Construcción de hidrogramas a partir del HU.....	260
6. Masas de agua incorporadas al consumo.....	268
6.1. Tratamiento y reutilización de aguas de procedencia industrial y de procedencia urbana.....	268
6.1.1. Uso para riego.....	270
6.1.2. Reutilización industrial del agua depurada. Aguas de refrigeración.....	272
7. Incorporación de masas de agua obtenidas por desalación. Técnicas.....	274
7.1. Procesos de destilación.....	274
7.2. Procesos de cristalización.....	277
7.3. Procesos de electrodiálisis.....	277
7.4. Proceso de ósmosis inversa.....	278
7.4.1. Flujos a través de la membrana.....	280
7.4.2. Parámetros del proceso.....	281
7.4.3. Pretratamiento.....	285
7.4.4. Acondicionamiento del agua desalada.....	286
7.4.5. Aspectos económicos. Coste del agua.....	287
7.4.6. Problemática en la toma de aguas y en la emisión de salmueras.....	288
7.4.7. Desalación de agua en España.....	293
8. Trasvases.....	296
8.1. Consideraciones.....	296
8.2. Algo de historia.....	301

8.3. Trasvases en España.....	303
Anexo I. Comportamiento de precipitaciones intensas y puntuales. Olas de inundación.....	306
Anexo II. Hidrogramas sintéticos.....	309
Ejercicios de autoevaluación.....	313

Tema 4

SUELO. FORMACION. CONSTITUYENTES. PROPIEDADES

Vicenta Muñoz Andrés-María Pérez Cadenas

1. Suelo. Horizontes.....	319
2. Formación del suelo.....	320
2.1. Factores que intervienen.....	320
2.2. Procesos de formación del suelo.....	322
3. Erosión y degradación del suelo.....	323
3.1 Factores de la erosión.....	324
3.1.1. Erosión del suelo por el agua.....	325
3.1.2. Erosión del suelo por el viento.....	327
3.1.3. Erosión glacial.....	329
3.1.4. Erosión biológica.....	329
3.1.5. Erosión antrópica.....	330
3.2. Modelos para predecir la pérdida de suelo.....	331
4. Fases del suelo. Constituyentes.....	333
4.1. Minerales.....	334
4.1.1. Silicatos.....	336
4.1.2. Alúmino silicatos.....	339
4.2. Materia orgánica.....	346
4.3. Agua edáfica.....	348
4.4. Nutrientes.....	353
4.4.1. Ciclo del nitrógeno.....	355
4.4.2. Ciclo del fósforo.....	357

4.5. Aire edáfico.....	361
5. Propiedades físicas del suelo.....	362
5.1. Granulometría. Tamaño de partícula, distribución.....	362
5.2. Textura.....	364
5.3. Flujo de aire y agua en el suelo.....	368
6. Interacción fase mineral–fase acuosa.....	369
6.1. Coloides. Potencial zeta.....	370
6.2. Fenómenos interfásicos en el suelo. Adsorción, naturaleza, propiedades, consecuencias.....	376
6.3. Isotermas de adsorción.....	377
6.4. Diversos procesos de adsorción en los suelos.....	379
6.5. Reparto entre fases.....	382
6.6. Intercambio iónico.....	385
Ejercicios de autoevaluación.....	389

Tema5

CONTAMINACIÓN DEL SUELO ORIGEN E INCIDENCIA

Vicenta Muñoz Andrés-María Pérez Cadenas

Introducción.....	395
1. Contaminantes inorgánicos: metales.....	395
1.1. Fenómenos de movilidad-retención.....	396
2. Contaminantes orgánicos.....	399
2.1. Fenómenos de movilidad-retención.....	401
2.2. Fenómenos de degradación de la materia orgánica.....	402
3. Características de acidez-alcalinidad del suelo.....	405
3.1. Acidez–basicidad del suelo. Medida.....	405
3.2. Intercambio catiónico e intercambio aniónico en el suelo..	406
3.3. Sucesos que afectan a la acidez del suelo.....	409
3.4. Consecuencias de la acidez de un suelo.....	413

3.5. Tratamiento a suelos ácidos.....	413
4. Degradación del suelo por acumulación de sales.....	414
4.1. Causas de la salinidad y consecuencias.....	414
4.2. Medida de la salinidad.....	416
4.3. Acción sobre los suelos salinos.....	418
Ejercicios de autoevaluación.....	420

Tema6

REMEDIACIÓN DE SUELOS. EL TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS

Vicenta Muñoz Andrés- Jesús Álvarez Rodríguez

Introducción.....	425
2. Control de suelos contaminados: confinamiento y sellado.....	428
2.1. Aislamiento.....	429
2.2. Sellado por estabilización.....	432
2.3. Sellado por solidificación.....	432
2.4. Sellado por vitrificación.....	434
3. Movilización y tratamiento de suelos por electroremediación....	435
3.1. Descripción.....	435
3.2. Fundamentos.....	438
3.2.1. <i>Electromigración</i>	438
3.2.2. <i>Electroósmosis</i>	439
3.2.3. <i>Difusión</i>	440
3.2.4. <i>Electroforesis</i>	441
3.2.5. <i>Flujo total</i>	441
3.3. Reacciones en los electrodos.....	441
3.4. Consideraciones de diseño.....	443
4. Procesos térmicos de eliminación.....	444
5. Tratamientos químicos del suelo.....	449
6. Tratamiento de suelos por extracción.....	452

6.1. Aireación.....	452
6.2. Arrastre.....	452
6.2.1. <i>Equilibrio entre fases en los procesos de arrastre de compuestos orgánicos mediante corriente de aire.....</i>	453
6.3. Succión.....	456
6.4. Inyección de aire a presión.....	459
6.5. Inyección de vapor.....	460
6.5.1. <i>Equilibrio entre fases en los procesos de arrastre de compuestos orgánicos mediante corriente de vapor de agua..</i>	462
6.6. Lavado.....	463
7. Tratamientos biológicos de recuperación de suelos.....	476
7.1. Biorremediación.....	476
7.1.1. <i>Acción de microorganismos, sobre compuestos orgánicos.....</i>	477
7.1.2. <i>Acción de microorganismos sobre metales, movilizar e inmovilizar.....</i>	479
7.2. Técnicas de bioremediación.....	484
7.2.1. <i>Bioventing.....</i>	484
7.2.2. <i>Biosparging.....</i>	485
7.2.3. <i>Landfarming.....</i>	485
7.2.4. <i>Biopilas.....</i>	486
7.2.5. <i>Compostaje.....</i>	487
7.2.6. <i>Biorreactores de lodos.....</i>	488
7.3. Fitorremediación de suelos contaminados.....	488
7.3.1. <i>Fitoestabilización.....</i>	490
7.3.2. <i>Fitoextracción-fitoacumulación.....</i>	491
7.3.3. <i>Rizofiltración.....</i>	491
7.3.4. <i>Fitodegradación.....</i>	492
7.3.5. <i>Fitovolatilización.....</i>	492
Ejercicios de autoevaluación.....	493
GLOSARIO.....	495
BIBLIOGRAFÍA.....	503
SOLUCIONARIO.....	507

7. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE RECUPERACIÓN

7.1. Biorremediación

Se denomina biorremediación al tratamiento de un suelo para eliminar de él sustancias tóxicas, convertirlas en otros compuestos menos activos o, al menos, fijarlas en porciones de terreno que se aíslan y/o inertizan, utilizando los procesos metabólicos de microorganismos y plantas. Hay un creciente interés en el desarrollo de estos tratamientos por la búsqueda de procesos más respetuosos con el medio ambiente ya que no modifican la estructura del suelo, no transfieren el componente tóxico a otras fases y no requieren el empleo de sustancias adicionales. En general, son procesos ventajosos porque pueden llegar a completar la mineralización de compuestos orgánicos, porque la exposición del trabajador al compuesto tóxico se reduce considerablemente y la destrucción del terreno es mínima. Puesto que se conserva el paisaje y se considera que no es una técnica invasiva, se puede realizar sobre grandes extensiones de terreno, *in situ*, sobre suelos que ya han recibido otro tratamiento y en los que permanece parte del contaminante. Además, se aplica a suelos en los que la concentración del contaminante es reducida y, en ocasiones, con suelos cuya situación requiere una actuación de urgencia se emplean biopilas, *ex situ*, (como en la remediación de terrenos de donde se ha retirado una estación de servicio de carburantes o una industria).

Hay dos estrategias principales en estos tratamientos: la acción sobre compuestos orgánicos, tóxicos o no, que se encuentran en cantidades excesivas, como el crudo de petróleo y sus fracciones, disolventes, compuestos clorados, y pesticidas; y la acción sobre compuestos inorgánicos, principalmente metales, que pueden estar como tales, como cationes, en forma aniónica, y formando parte de complejos organometálicos.

El tratamiento de biorremediación se puede clasificar en tres grandes grupos dependiendo del microorganismo activo: bacterias; hongos; algas y plantas. Lógicamente, los mecanismos por los que se facilita la actuación de microorganismos y las formas en las que se pueden estimular dependerá del tipo, aunque se suele incentivar el

empleo de microorganismos autóctonos también se pueden inocular colonias especialmente útiles.

7.1.1. Acción de microorganismos sobre compuestos orgánicos

La fórmula empírica molecular del material celular es $C_{\alpha}H_{\beta}O_{\delta}N_{\epsilon}P_{\gamma}S_{\eta}$, cuyos coeficientes varían de unas a otras especies. Para facilitar la actividad biológica es necesaria: una fuente de carbono de relación C/N adecuada; suficiente presencia de nutrientes diversos y la presencia de ciertos nutrientes minerales. Por ello es importante la adición de nutrientes e incluso de material orgánico en la composición adecuada para activar el metabolismo celular, lo que se denomina bioestimulación.

En el metabolismo microbiano es necesario oxidar (o reducir) compuestos orgánicos a las sustancias químicas necesarias de sus células (anabolismo) y producir la energía necesaria para la síntesis de su masa celular (catabolismo). Ello va ligado necesariamente a una transferencia de electrones desde un compuesto donante a un compuesto receptor.

Los microorganismos pueden utilizar compuestos orgánicos contaminantes como fuente de energía por su oxidación, metabolismo quimiótrofo. En la oxidación de la materia orgánica se ceden electrones a partir del carbono orgánico pero también por grupos funcionales tipo $-\text{NO}_2$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{Cl}$ que son oxidados. Si el aceptor de estos electrones es la propia materia orgánica, el proceso se dice de fermentación, si es el oxígeno el aceptor, el proceso es de respiración aerobia, y si en el medio no hay oxígeno pero existen nitratos, sulfatos, cationes, como el Fe^{3+} u otros compuestos susceptibles de reducirse, éstos actúan como aceptores de electrones, son medios anóxicos. Mientras, en ausencia de oxígeno el receptor universal de electrones es el CO_2 , el proceso es de degradación anaerobia en la que los compuestos orgánicos se transforman a CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , S^2 .

El conocimiento en profundidad del comportamiento de un sistema biológico es necesario para procurar al suelo unas condiciones en las que se mantenga el crecimiento de la biomasa, y con él su acción

biorrestauradora. Los microorganismos deben atacar enzimáticamente al contaminante y necesitan un medio apto para su vida. La acción microbiana conviene controlarla y estimularla, para ello las condiciones en cuanto a pH, temperatura y oxígeno presente deben ser óptimas y los nutrientes necesarios (micronutrientes) estar en concentraciones adecuadas en el suelo, en caso contrario se facilita su desarrollo con la incorporación de una enmienda. En especial hay que tener en cuenta la existencia de nitrógeno y fósforo en las concentraciones relativas adecuadas respecto al carbono presente, como ocurre en suelos poco contaminados. Así, por ejemplo, si se produce un vertido de hidrocarburos puede ser necesario la incorporación de un aporte, de una enmienda, que incluya tanto fertilizantes como una fuente de carbono tipo compost de astillas de madera, o de paja, e incluso un aporte mayor de carbono incorporando piruvato a la enmienda. Hay que tener en cuenta que, debido a la complejidad del suelo como sistema, una acción realizada con éxito en un terrero, o en el laboratorio, puede no ser eficaz en un caso semejante en otra localización debido a la cantidad de variables que pueden intervenir en el proceso e inhibir la actividad microbiana (disponibilidad de nutrientes, condiciones climáticas...). Para facilitar el desarrollo de estas colonias se incorporan enmiendas, con aditivos disueltos en agua, por regado, o por inyección a través de pozos e incluso combinando pozos de inyección y extracción. Además, si se requieren condiciones aerobias puede ser necesario airear con laboreo, o inyectar aire.

Se ha comprobado la eficacia de este método de biorrestauración por utilización de los microorganismos en la eliminación de hidrocarburos lineales, con cadena menor de quince carbonos, en alcanos ramificados, y en compuestos aromáticos de un solo anillo. Sin embargo, la eficacia se reduce con el número carbonos y de núcleos en sustancias policíclicas y aromáticas. Lógicamente, la presencia de cloro reduce la biodegradabilidad del material en condiciones aerobias, es más eficaz la degradación anaerobia.

Las condiciones generales a tener en cuenta en el proceso son:

- La concentración de contaminantes, que se debe mantener por debajo de cierto nivel, depende del binomio compuesto-microorganismo y, si es superior a ciertos valores, es necesario ajustar

su concentración por mezclado del suelo con un suelo limpio, con agua u otra sustancia nutritiva.

- El mantenimiento del porcentaje de agua en los niveles correctos. Es conocido que su escasez puede impedir el desarrollo de la colonia bacteriana y mermar su expansión a través del suelo, mientras que un exceso dificulta la difusión de suficiente aire.

- Una temperatura en torno a 15-45°C, para microorganismos mesófilos, o a 45-65°C para termófilos.

- Un pH entre 6-8, los suelos ácidos se mezclan con calcita, dolomita, los suelos más alcalinos se mezclan con yeso, e incluso sulfatos y azufre.

- Una porosidad adecuada, en el caso de suelos con alto contenido en arcilla se mezclan con material poroso, serrín, paja, que además introduce componente orgánico nutritivo.

- Si el material contaminante es susceptible de eliminar compuestos volátiles que puedan ser considerados VOCs, el lugar de tratamiento, suelo o recipiente de cierto tamaño en el que se introduce, debe estar cerrado con captación y salida de gases que se tratarán posteriormente (generalmente por biofiltración, el filtro puede ser un pequeño bioreactor).

7.1.2. Acción de microorganismos sobre metales: movilizar e inmovilizar

En estos procesos fundamentalmente se persigue un cambio en el estado de oxidación del metal que permita movilizar el elemento hacia la fase líquida, de la cual es más fácil de extraer, o inmovilizar el metal en la fase sólida del suelo, e incluso aislarlo, impidiendo así su difusión, por lixiviación o por arrastre.

El tipo de interacciones metal-organismo dependen de su naturaleza y concentración. Así, concentraciones elevadas de algunos metales tienen propiedades biocidas, que pueden impedir el desarrollo de microorganismos, en concentraciones bajas pueden ser removidos o simplemente interactúan con ellos. Estas interacciones son muy

variadas desde la incorporación a metalo-enzimas por *biosorción* en la superficie celular o la acumulación de metales en el interior de la célula, *bioacumulación*, a la unión con metabolitos excretados. Si éstos son ácidos orgánicos se produce una *biolixiviación*, mientras que si son sulfuros, carbonatos, fosfatos conduce a compuesto con baja solubilidad, precipitación. Sin embargo, la acción más común y buscada es la oxidación-reducción de cationes porque ello conduce a una variación importante en las propiedades del catión lo que lleva a su movilización o inmovilización.

a) *Procesos que permiten movilizar metales:*

Para facilitar la movilidad de elementos metálicos deben concurrir condiciones ambientales adecuadas para que se puedan desarrollar colonias de microorganismos y procesos químicos de disolución de los minerales. Estos procesos utilizan microorganismos, hongos, levaduras, bacterias quimiolitautótrofas y bacterias heterótrofas que tienen la capacidad de obtener energía a partir de sustancias inorgánicas (minerales) y usar el CO₂ como única fuente carbono. En ambientes ácidos, con abundancia de sulfatos, bajas concentraciones de materia orgánica, depósitos de S o de FeS, como regiones mineras y terrenos geotermales, se han descrito colonias de bacterias acidófilas (quimiolitotróficas oxidantes de S y Fe), heterótrofas, sulfatorreductoras, como *Thiobacillus (thiooxidans, ferroxidans)*, *Sulfolobus metallicus* y *Leptospirillum*.

Entre los más estudiados se encuentran bacterias mesófilas, que proliferan entre 20-40°C, como el *Thiobacillus ferroxidans* que se encuentra en minas de sulfuros y en minas de carbón. Para su desarrollo, su actividad ferroxidante y sulfoxidante procesa pirita (FeS) produciendo SO₄²⁻ y Fe³⁺ cuya solubilización permite recuperar el hierro lixiviado. De forma similar otras bacterias se desarrollan sobre menas de sulfuros como *T. thioxidans* que procesa calcopirita (ZnS), pero no a la pirita, por oxidación del sulfuro a azufre elemental y *Acidiphilium cryptum* que solubiliza el cobre de la covellina (CuS). Como la actividad del *Thiobacillus* actúa sobre sulfuros no es factible la aplicación de esta lixiviación sobre minerales de tipo óxidos.

También se han descrito colonias de microorganismos capaces de aumentar la volatilidad de un elemento a través de su metilación. Son conocidas bacterias que producen metilmercurio (CH_3Hg^+) por degradación de metacianabrio(HgS), por metilación de Hg^{2+} , como *Desulfotribrio desulfuricans*. Otros elementos son metilados por otras especies como *Escherichia coli*, capaz de procesar el Se por biometilación en dimetilselenuro (DMSe) y metilselenocisteína, y *Fusarium Paecilomyces*, que forma compuestos metilados de metales y metaloides como el As ($(\text{CH}_3)_n\text{AsH}_{3-n}$).

Algunas colonias utilizan en sus procesos de desarrollo etapas que resultan en la reducción de metales y metaloides, de Hg(II) a Hg(0), de Mn(IV) a Mn(II), de As(V) a As(III), lo que facilita su movilidad. Por ejemplo, *Leptospirillum ferrooxidans* que se desarrolla sobre piritita, produce cationes que se llevan a más solubles, así por reducción de Fe(III) a Fe(II), sin que los sulfuros participen en el proceso redox.

Finalmente, algunos bioprocesos resultan en cationes que son movilizados después de su secreción por los microorganismos debido a la formación de quelatos o complejos de los metales con sustancias excretadas. Entre ellos, es bien conocida que la producción y secreción de oxalatos de algunas especies de hongos les otorga una ventaja competitiva en su desarrollo sobre algunos sustratos, facilitando la solubilidad de nutrientes y almacenando calcio disponibles para su desarrollo. La difusión de los oxalatos en las láminas de algunas arcillas permite la solubilidad de Al y Fe. La solubilidad de algunos oxalatos como cobre, manganeso, calcio, magnesio permite su empleo para procesos de remediación, mientras por asociación del hongo a raíces a través de la formación de hifas, los sitúa en papeles centrales en procesos de degradación de materiales lignocelulósicos que permiten aumentar la materia orgánica del suelo.

b) *Procesos que permiten inmovilizar metales:*

Es posible emplear procesos de biosorción, por bioacumulación de metales en microorganismos, y bioprecipitación, cuando se alcanza una saturación en la concentración del metal del medio celular y precipitan compuestos formados por cationes bioadsorbidos y aniones producidos

en el metabolismo celular. Entendemos por biosorción la capacidad de algunos materiales biológicos de acumular metales pesados en aguas residuales por procesos metabólicos o fisicoquímicos espontáneos. Son procesos con ventajas competitivas como su producción económica, permite eliminar varios metales simultáneamente y tratar grandes volúmenes de aguas residuales, no requiere el empleo de sustancias químicas para el tratamiento, permite la recuperación de metales por mecanismos sencillos y baratos y resulta en una baja producción de desechos.

Los procesos de bioadsorción son bastante selectivos pero inespecíficos, ya que aprovecha la adaptación de bacterias, algas y hongos a ambientes hostiles mediante el desarrollo de centros de adsorción en la superficie de las membranas celulares (proteínas de membrana) capaces de retener algunos metales (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) sin que impida su desarrollo. La bacteria *Citrobacter sp.* puede acumular U, Cd, Cu, Pb, Ni, Zr, Cr, La, por enlace con fosfato orgánico, insoluble. Al ser un proceso de membrana ocurre tanto en biomasa viva como en colonias muertas e incluso en biopolímeros, lo que permite su aplicación en biorreactores que proporcionan una tasa de retención elevada por unidad de peso, operando en condiciones adecuadas, con niveles adecuados de pH y temperatura, en un caso y controlando la concentración de nutrientes para el desarrollo celular, en el otro.

Son buenos bioacumuladores de metales algunas bacterias de los géneros *Bacillus sp*, *Pseudomonas sp* y *p*, *Aeruginosa*, *Streptomyces sp*, *Streptovorticillium*, algunos hongos como *Aspergillus sp*, *Rhizopus sp* y *Penicillium sp.*, y algunas levaduras como *Saccharomyces*.

La bioprecipitación o biomineralización es un proceso inespecífico con importantes ventajas como la elevada relación metal-biomasa, la cristalinidad del metal que aumenta la facilidad de recuperación del metal y la baja concentración de materia orgánica en el material recuperado. El proceso más estudiado es la formación de hidrogenofosfatos metálicos de cadmio(Cd^{2+}), plomo(Pb^{2+}) y cobre(Cu^{2+}), uranilo(UO_2^{2+}), plutonilo(PuO_2^{2+}) y americionilo(AmO_2^{2+}) a partir de la enzima fosfatasa en *Citrobacter sp*, que es estable en medios con cianuro y metales, a pH 5-9 en condiciones mesófilas.

En la actualidad se trabaja en el empleo de algas para procesos de biosorción debido a sus excelentes capacidades adsorbentes que se han probado en sistemas inmovilizados y libres, en procesos en continuo y por lotes en autoclave y en columnas (estudiando pH, concentración inicial, especiación metálica, concentración de biomasa, temperatura).

Tabla 6.3 Parámetros de adsorción de acuerdo al modelo Langmuir para algas en sistemas monometálicos¹¹.

Alga	Metal	Q _{max} (mmol/g)	K (L/mmol)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd(II)	0.34-1.91	6.29-31.24
	Ni(II)	1.35-2.32	3.28-9.16
	Pb(II)	1.31-2.31	21.75-42.06
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cd(II)	0.30	56
	Pb(II)	0.47	38
	Zn(II)	0.37	6
	Cu(II)	0.25-0.76	4.44-13
<i>Galaxaura marginata</i>	Ni(II)	0.187	4.638
	Pb(II)	0.121	9.110

Aunque son menos los estudios disponibles para la bioadsorción en sistemas multimetálicos, los que se conocen muestran que la capacidad de retención total se mantiene en estos sistemas. Esto implica que se produce una competición por los centros y que el estudio de estos puede ajustarse matemáticamente a un modelo tipo Langmuir dada por la expresión:

$$q^{M_n} = \frac{q_{max} \cdot K^{M_n} \cdot C^{M_n}}{1 + K^{M_1} \cdot C^{M_1} + K^{M_2} \cdot C^{M_2} + \dots + K^{M_n} \cdot C^{M_n}}$$

q_{max} es equivalente a la monocapa en adsorción de un solo componente.

¹¹ P. Kotrba, M. Mackova, T. Maek (Ed); Microbial Biosorption of Metals, 2011, Springer

Ejemplo 6.3

La adsorción máxima en el alga marrón *Fucus spiralis* resulta en valores próximos a 1.09 mmol/g en un sistema con Cd y Pb. Sabiendo que el valor de las constantes $K^{Cd}=3,03$ y $K^{Pb}=44,25$, estime la capacidad de adsorción que ocurriría en el alga *Fucus spiralis* para el Cd:

- Si la concentración de Cd es de 0,23 mmol/g y la de Pb 0,48 mmol/g.
- Si la concentración de Cd es de 0,43 mmol/g y la de Pb 0,18 mmol/g.

Solución

$$q = \frac{q_{\max} K^{Mn} C^{Mn}}{1 + K^{M1} C^{M1} + K^{M2} C^{M2} + \dots K^{Mn} C^{Mn}}$$

$$q = \frac{1,09(3,03)(0,23)}{1 + 3,03(0,23) + 44,25(0,48)} = \frac{0,75}{22,94} = 0,033 \text{ mmol/g}$$

$$q = \frac{1,09(3,03)(0,43)}{1 + 3,03(0,43) + 44,25(0,18)} = \frac{1,42}{10,27} = 0,138 \text{ mmol/g}$$

7.2. Técnicas de biorremediación

Son técnicas que aprovechan el ciclo de desarrollo y crecimiento de los microorganismos del suelo con el fin de degradar contaminantes orgánicos o reducir la presencia de algunos contaminantes inorgánicos, mediante la estimulación de sus actividades metabólicas proporcionando las condiciones más adecuadas para su desarrollo.

7.2.1. Bioventing

Estimulación del desarrollo de microorganismos aeróbicos del suelo por inyección de aire para mantener su actuación en el proceso de biodegradación natural de compuestos orgánicos contaminantes. Es un

tratamiento *in situ* que se utiliza directamente sobre el suelo contaminado, de modo semejante a la aireación y a la extracción en vacío, aunque en esta técnica se introduce un flujo bajo de aire en la *zona no saturada* del suelo, las corrientes son débiles para evitar la volatilización de compuestos.

La inyección forzada mantiene la concentración de oxígeno necesaria para mantener y estimular la acción de los microorganismos propios del suelo. Además, se adicionan soluciones de nutrientes y/o correctoras de pH para mantener la actividad microbiana.

Puede aplicarse con éxito en suelos permeables y poco saturados si la contaminación se debe a compuestos orgánicos biodegradables como hidrocarburos, combustibles, aceites minerales y otros compuestos orgánicos no clorados. Tiene como principal ventaja, además de su menor coste frente a otros tratamientos, la simplicidad de operación y el bajo impacto sobre la superficie.

7.2.2. Biosparging

Es un tratamiento idéntico al anterior pero sobre la *zona saturada* del suelo, si las condiciones llegan a ser anaerobias el H_2 actúa como donador de electrones. Se utilizan para hidrocarburos semivolátiles (los ligeros se volatilizan, los pesados se degradan lentamente), explosivos... El proceso afecta a la permeabilidad del suelo.

7.2.3. Landfarming

El depósito controlado de suelos contaminados o de desechos, como fangos de depuradora, sobre un suelo limpio para su degradación por la flora autóctona, (u otra específica incorporada e incluso genéticamente transformada) se conoce como landfarming. Se aplica directamente sobre el suelo, si éste es de muy baja permeabilidad, o aislando el depósito del suelo que lo recibe.

Se ha utilizado ampliamente, dado que permite recuperar el horizonte orgánico. No requiere mantenimiento, minimiza los costes de construcción. Puede cultivarse con pequeños aportes ocasionales de

suplementos nutrientes o irrigación. Sin embargo, no se controlan las emisiones de compuestos volátiles y se prolonga la inutilización del terreno.

Para el tratamiento sobre terreno extenso se dispone una cubierta impermeable, con sistema de drenaje y recogida de agua infiltrada, se coloca una capa de suelo contaminado junto con enmiendas, de espesor entre 30 y 50 cm, en función de su porosidad, que pueda ser arada o volteada con frecuencia para mantener la concentración de oxígeno, y humedecida, si es necesario, para mantener el contenido en agua. El tratamiento es prolongado, 6 a 24 meses, aunque el tiempo de permanencia está en función de la capacidad de acumulación del suelo y de la velocidad de degradación.

Esta técnica se utiliza con suelos que contienen hidrocarburos, es necesario rebajar la concentración de hidrocarburos mezclando el suelo con material limpio, inocular microorganismos y estimular su actividad. Se emplea en el suelo de refinerías, de antiguas estaciones de gasolina y de antiguas industrias de madera que han usado creosota como conservante. Es menos apropiada para suelos que contienen disolventes halogenados, de baja biodegradabilidad y móviles, con ello se extendería la zona contaminada. Tiene como ventaja la facilidad del tratamiento sin grandes transportes del suelo, como inconveniente que se produce pérdida de contaminante por volatilización, escorrentía, eliminación por viento.

7.2.4. Biopilas

Este proceso se basa en la atenuación natural por microorganismos con bioestimulación. El suelo excavado no se extiende en grandes superficies, sino que forma montículos, de sección triangular o trapezoidal. El fondo debe estar impermeabilizado, se puede cubrir la parte externa, y el lixiviado se recoge en la parte inferior. Este apilamiento facilita la aireación, ya que la circulación de aire es necesaria, si la pila es de pequeño tamaño y en sección triangular. Como debido a las reacciones de degradación en el interior de la pila se produce un aumento de temperatura, éste provoca un movimiento por convección natural, de abajo hacia arriba del aire caliente, y facilita un