

## Proyecto de investigación realizado en las instalaciones de Bailín

### VALORACIÓN DEL EMPLEO DE BIOPILAS EN LA REMEDIACIÓN DE SEDIMENTOS AFECTADOS POR LOS RESIDUOS DE LA FABRICACIÓN DE LINDANO

#### Realización:

**Dirección General de Cambio Climático y Educación Ambiental. Gobierno de Aragón – SARGA.**

**Palabras clave:** Lindano, HCH, estiércol de vacuno, reactores, minibiopilas aerobia, anaerobia, mixta, biorremediación de sedimentos.

**Keywords:** Lindane, HCH, cattle manure, reactors, aerobic, anaerobic, mixed mini-biopiles, sediment bioremediation.

#### RESUMEN

Los residuos de la fabricación de lindano presentes en baja concentración en sedimentos, se biodegradan con facilidad en modo aerobio. Ante concentraciones de 500 mg/Kg de suma de hexaclorociclohexano (suma de isómeros de HCH) mejorando las condiciones de vida de los microorganismos presentes en el sedimento, se alcanzan reducciones del 94,78% de suma de HCH en 65 días. Si se hace una siembra de microorganismos no especializados mediante el aporte de estiércol de vacuno procedente de granja ecológica, se alcanzan reducciones del 96,91 % de suma de HCH en 35 días. En condiciones anaerobias el comportamiento se ha observado menos eficiente y se alcanzan reducciones del 61,04% y 65,49% de suma de HCH, respectivamente al origen de los microorganismos y tiempo de tratamiento antes comentado.

Los sedimentos objeto de ensayo se caracterizan por la presencia de una contaminación particulada que ha limitado la posibilidad de degradación de los isómeros más recalcitrantes ( $\beta$ -HCH y  $\epsilon$ -HCH).

La necesidad de realizar enmiendas, con aportación de estructurantes del 53,2 % al 70,5% del peso de la biopila, implica una reducción significativa del rendimiento del proceso.

#### INTRODUCCIÓN

El vertido residuos derivados de la fabricación del Lindano por la empresa Inquinosa (Sabiñánigo) en el vertedero de Bailín ha dado lugar a un grave problema de contaminación por hexaclorociclohexano (HCH). El HCH es un compuesto orgánico persistente incluido dentro del Convenio de Estocolmo sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes y esta catalogada como sustancia prioritaria.

En el año 2014 fue necesario el traslado de este vertedero a una nueva celda de seguridad en el mismo emplazamiento. La retirada de los residuos peligrosos ha dejado al descubierto una ladera con 35% de pendiente de roca compuesta por limonitas y lutitas en un 90% y de areniscas y conglomeradas en un 10%. Las lluvias generan arrastres que se sedimentan en varias balsas de tormentas y obras de fábrica. La limpieza periódica estas obras de fábrica produce sedimentos contaminados.

Estos sedimentos estan afectados por compuestos de los diferentes isómeros de HCH,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -  $\epsilon$ -HCH y  $\gamma$ -HCH (Lindano) así como subproductos del proceso productivo (benceno, clorobencenos...) e intermedios de degradación de dichas familias de organoclorados (cloro-ciclohexenos, cloro-fenoles, etc.).

La concentración media de los sedimentos objeto de ensayo se situó en torno a 500 mg/kg de sumatorio de HCH, con un 83% de isómero  $\alpha$  (alfa), un 12% de isómero  $\beta$  (beta), un 2 % de isómero  $\gamma$  (gamma),  $\delta$  (delta).y el 1% restante de isómero  $\epsilon$  (épsilon).

Se ensaya, a escala, unas biopilas para remediar estos sedimentos y transformarlos en tierra vegetal para su uso en restauración en el mismo emplazamiento.

Las técnicas de descontaminación mediante biopilas se basan en la potenciación de los microorganismos como degradadores de los compuestos de HCH y sus derivados (1). Así, se procede a estudiar las condiciones idóneas que permiten el adecuado desarrollo de la población bacteriana, tales como temperatura, pH, condiciones de oxidoreducción, aireación, contenido en nutrientes y tiempos necesarios para degradar los compuestos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

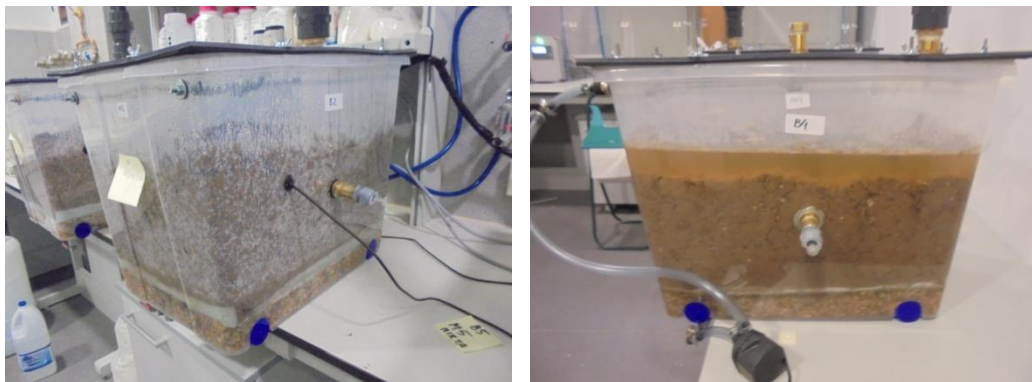
### Manejo y metodología de evaluación del experimento

El ensayo compara los resultados de la remediación utilizando microorganismo presentes en el sedimento, con los resultados de la remediación mediante la adición de microorganismos del estiércol de vacuno. El estiércol procede de una granja de la zona, con la etiqueta de ganadería ecológica para reducir la presencia de antibióticos.

Para la realización del ensayo se dispusieron de seis reactores, de 60 litros, (57cm x 39cm x 37cm), con lecho de grava, riego por micronebulización y recirculación de lixiviados. Además se colocaron chimeneas con carbón activado para fijar los gases de las reacciones y control de lixiviados para permitir el balance final de masas. A estos reactores los denominaremos indistintamente minibiopilas.

Los ambientes de maduración fueron de tres tipos: oxidante (AE1, AE2 y AE6) con aportación de oxígeno mediante soplantes (>1,5 L/minuto y < 3 L/minuto), reductor (AN3 y AN4) por inundación del reactor y un ambiente de tipo mixto pasando de condiciones oxidantes a reductoras (M5).

- AE1. Sedimento en aErobio (SaE) + Esponjante de sílice (Es)
- AE2. SaE + Es + estiércol
- AN3. Sedimento en anaerobio (SaN) + Es
- AN4. SaN + Es + estiércol
- M5. Sedimento + estiércol + 1 mes aerobio + 1 mes anaerobio + Es
- AE6. SaE + estiércol + esponjante de astillas de madera de chopo.

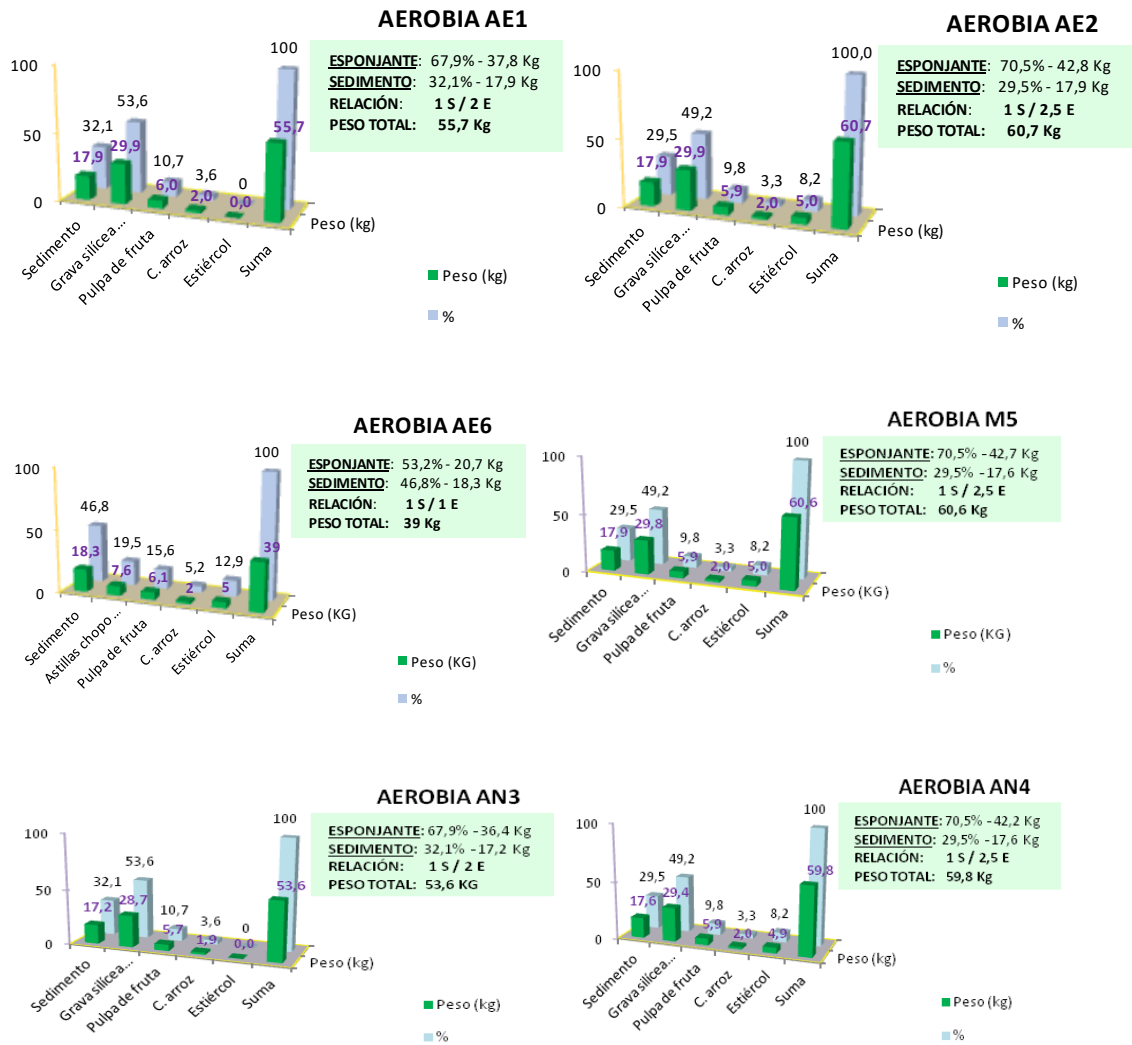


**Fig. 1. Biopilas aerobia (oxidante con inyección aire con soplantes) y biopilas anaerobia (inundación del tanque).**

### Enmiendas:

Los sedimentos objeto del ensayo, son los arrastres de la meteorización de la roca madre. Presentan una baja conductividad, debido a la escasa fracción de arcilla y un carácter inerte. Su textura es limosa. Su tendencia autoapelmazante impide la movilidad y el contacto de los microorganismos, así como el flujo de agua y las reacciones de degradación. Por ello, se hace necesario modificar las características de partida de los sedimentos mediante diferentes enmiendas.

Para evitar el apelmazamiento, por la excesiva presencia de limos, se utilizaron estructurantes y esponjantes como grava sílice 6-12 mm, cascarilla de arroz y/o madera triturada. Se añadieron nutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio en una única aportación inicial por exceso, para alientar las colonias de microorganismos. Se aportó melaza de fruta (pulpa de pera) como fuente de carbono lábil. A tres reactores se aportó estiércol para incorporar microorganismos adicionales a los existentes en los sedimentos.



## Monitoreo

El monitoreo se realizó mediante la determinación inicial de los compuestos más relevantes (isómeros de HCH, benceno, fenol, clorobenzenos y clorofenoles). Con muestreos cada 12 días de media y en las tres matrices, gaseosa, sólida y líquida (lixiviados en cada reactor). Con una duración total de 112 días de maduración dentro de los minireactores. Se analizó la cantidad de nutrientes al inicio.

Se procedió a realizar un seguimiento de las condiciones fisico-químicas de cada una de las biopilas que se recoge en la tabla siguiente a modo resumen:

	T <sup>a</sup> (°C)			pH			Eh (mV)			Ce (µs/cm)			Humedad (%)		
	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.
<b>OXIDANTE</b>	18,5	25	21	7,4	8,9	8,3	-536	163	subóxico	224	662	330	17	57	33
<b>REDUCTORA</b>	18,5	23,8	20,8	5,3	7,7	5,4	-466	-51	-232 (reductor)				<b>Inundado permanente</b>		
<b>MIXTA</b>	15	24	20,6	<b>Oxidante 32 días</b>						<b>Oxidante 32 días</b>					
				7,6	8,6	8,2	-547	58	subóxico	310	568	456	15	24	22
				<b>Reductora 80 días</b>						<b>Reductora 80 días</b>					
				6,4	6,6	6,5	-420	-175	-242 (reductor)	2346	3675	3120	<b>Inundado permanente</b>		

Tabla 1. Parámetros fisico-químicos medios medidos durante el seguimiento en los diferentes ambientes.

## RESULTADO Y DISCUSIÓN

### Biopilas aerobias

En el caso de las biopilas aerobias (AE1, AE2 y AE3), se consiguen reducciones rápidas en los primeros 35-45 días. Si bien la degradación se amortigua a partir de ese momento de forma general en todos los procesos aerobios, después de haberse degradado casi un orden o dos de magnitud de la carga inicial.

La degradación de la carga inicial de HCH en todos los casos supera el 90%. En el caso de la AE1 el 95,82% y en el caso de la AE2 el 97,5%, con un 99% para el isómero alfa, en todos los casos. Los isómeros menos degradados de forma general han sido el isómero beta-HCH y épsilon-HCH, que suelen quedar como residuales en porcentajes superiores al 80% en el caso de b-HCH y el 10% en caso del e-HCH. Respecto al resto de compuestos se observa que los volátiles como el Etilbenceno, Tricloretileno, Tetracloroetileno, Tolueno y Xileno (ETTTEX) desaparecen en más de un 98% en todos los casos. Los compuestos del grupo de clorobenzenos y clorofenoles, presentan buenos rendimientos de degradación, algo menor en el caso de los clorofenoles.

La cantidad en masa de gases generados en la etapa oxidante en cualquiera de los reactores aerobios respecto a la concentración inicial se considera despreciable.

Concentración (mg/Kg)	AE1			AE2			AE6		
	Inicial	Final	% degradado	Inicial	Final	% degradado	Inicial	Final	% degradado
a-HCH	373,422	0,999	99,73%	437,111	0,260	99,94%	431,049	53,154	87,67%
b-HCH	54,032	19,710	63,52%	63,990	13,081	79,56%	67,173	44,924	33,12%
g-HCH	8,422	0,036	99,58%	9,403	0,026	99,72%	7,920	0,858	89,17%
d-HCH	7,671	0,115	98,50%	9,359	0,072	99,23%	8,219	3,127	61,95%
e-HCH	5,898	2,593	56,03%	6,946	2,830	59,26%	6,952	4,194	39,67%
<b>TOTAL HCH</b>	<b>449,445</b>	<b>23,453</b>	<b>94,78%</b>	<b>526,809</b>	<b>16,270</b>	<b>96,91%</b>	<b>521,313</b>	<b>106,256</b>	<b>79,62%</b>
BENCENO	0,011	-----	100,00%	0,002	0,001	70,33%	0,015	0,009	40,03%
ETTTEX	2,628	0,000	100,00%	1,978	0,056	97,18%	2,489	0,052	97,91%
FENOL	1,130	0,155	86,25%	0,979	0,201	79,50%	1,427	0,504	64,70%
CLOROBENCE	0,182	0,006	96,49%	0,146	0,031	78,43%	0,214	0,102	52,21%
CLOROFENOL	0,221	0,052	76,32%	0,258	0,053	79,27%	0,271	0,088	67,70%

Tabla 1. Analíticas de biopilas aerobias

### Biopilas anaerobias

En el caso de las biopilas anaerobias (AN3 y AN4), se consiguen reducciones rápidas de la masa en los primeros 35 días. Si bien la degradación es variable y poco regular, con picos asociados posiblemente a los reequilibrios hasta alcanzar una disolución más homogénea (sesenta días), valorando disminuciones de hasta dos órdenes de magnitud a los 90 días de evolución.

En general los rendimientos no han sido tan buenos como en las aerobias. Con gran variabilidad en la degradación, siendo del 61,04% en el caso de la AN3 y del 65,49% en la AN4, según el balance de masas efectuado.

El reactor con estiércol (AN4) ha degradado mejor los isómeros beta (59%) gamma (81%) delta (57%) y épsilon (55%), si bien el benceno se ha incrementado respecto a la cantidad inicial en más de un 140%, el Fenol en más de un 280% y el Clorofenol en más de un 170%. Aspecto que en AN3 difiere, puesto que el Benceno se ha degradado en un 18% y el fenol en un 55%. También se observa la aparición en AN3 de subproductos de Clorobenceno (440%) y del Clorofenol (>290%). El resto de volátiles de forma general se reducen en ambas en cantidad superior al 96%.

La descompensación de nutrientes, unida a un ambiente estanco y cerrado, con recirculación en los reactores ha favorecido unas condiciones homogéneas, altamente reductoras, con pH's tendentes a la acidez. Dichas condiciones han propiciado, probablemente, una degradación biológica menor y más lenta (un orden de magnitud) en contrapunto a la mayor degradación química del  $\beta$ -HCH y  $\epsilon$ -HCH en el caso de la minibiopila AN4, con aporte de estiércol desde el principio del ensayo.

Al igual que en las biopilas aerobias, la cantidad de gases generados de estos contaminantes se considera despreciable.

### Biopilas mixtas:

En el caso de la biopila mixta (M5), se ha pasado de una situación oxidante que se mantuvo durante 32 días a reductora durante un periodo de 80 días. En el periodo oxidante se ha producido una fuerte degradación de los compuestos objeto de seguimiento. Se observa también que aun siendo menos brusca en la fase reductora ha sido igualmente efectiva, alcanzándose una degradación total del 97,03 %.

En el caso del isómero alfa-HCH y beta-HCH se han obtenido rendimientos de prácticamente el 98%, siendo menos efectiva en el resto de isómeros con rendimientos en el entorno del 80%, a excepción del épsilon-HCH que ha sido de sólo el 53,7%.

Concentración (mg/Kg)	AN3			AN4			M5		
	Inicial	Final	% degradado	Inicial	Final	% degradado	Inicial	Final	% degradado
a-HCH	298,150	96,601	67,60%	615,004	206,279	66,46%	344,673	6,238	98,19%
b-HCH	42,949	30,270	29,52%	89,657	36,858	58,89%	49,207	1,060	97,85%
g-HCH	5,904	2,348	60,23%	13,887	2,614	81,18%	7,500	1,298	82,70%
d-HCH	6,058	5,950	1,77%	14,279	6,162	56,85%	7,453	1,161	84,43%
e-HCH	4,659	4,200	9,85%	9,519	4,253	55,32%	5,545	2,563	53,78%
<b>TOTAL HCH</b>	<b>357,720</b>	<b>139,369</b>	<b>61,04%</b>	<b>742,346</b>	<b>256,166</b>	<b>65,49%</b>	<b>414,378</b>	<b>12,319</b>	<b>97,03%</b>
BENCENO	0,007	0,006	17,72%	0,003	0,004	-40,62%	0,007	0,016	-119,10%
ETTTEX	1,460	0,048	96,71%	2,118	0,047	97,76%	2,043	0,140	93,17%
FENOL	1,050	0,466	55,61%	0,840	2,357	-180,62%	1,507	0,327	78,32%
CLOROBENCE	0,090	0,400	-345,33%	0,260	0,188	27,77%	0,120	0,653	-446,05%
CLOROFENOL	0,159	0,472	-196,14%	0,341	0,603	-77,09%	0,185	0,085	53,77%

Tabla 2. Analíticas de biopilas anaerobias

En todos los casos, se ha realizado un balance de masas que ha permitido determinar que la reducción de la carga contaminante se ha producido por un proceso de dregración, no siendo significativa la pérdida por disolución en agua o gas.

Es necesario destacar que los sedimentos objeto de ensayo se caracterizan por la presencia de una contaminación particulada que ha limitado la posibilidad de degradación de los isómeros más recalcitrantes ( $\beta$ -HCH y  $\epsilon$ -HCH) no alcanzándose las condiciones necesarias para su total disponibilidad en el proceso de degradación. Estos isómeros de HCH tienen una menor solubilidad lo que podría explicar su menor disponibilidad en el proceso de degradación.

Por otra parte, la necesidad de realizar enmiendas, supone la adicción de estructurantes que permitan a los sedimentos disponer de las texturas adecuadas para el desarrollo de los microorganismos, lo que supone el aporte del 53,2 % al 70,5% del peso de la biopila. Esto implica una incorporación de materiales no biodegradables y no contaminados en el proceso de descontaminación. Se podría estudiar esponjantes alternativos biodegradables.

Los productos resultantes de la dechloración del HCH, (benceno y clorobenceno) presentan un comportamiento heterogeneo. En las biopilas aerobias desaparecen en un mínimo del 78,43% mientras que en las biopilas anaerobias llegan a tener aumentos de hasta el 345,33%. Los repuntes de concentraciones pueden deberse a la degradación del HCH procedente del material particulado. Esto hace suponer que se precisaría de un mayor tiempo de estancia de los sedimentos en la biopila aumentando el costo unitario de su tratamiento.

**Nota final:** Todos los seres vivos tienen una cierta capacidad de deshalogenar los compuestos que llegan a su organismo. Es decir, de eliminar el fluor, cloro o bromo de sus tejidos. Esto se deduce del informe del ELIKA (Fundación vasca para la seguridad alimentaria) sobre el HCH y la alimentación animal. A menor esperanza de vida el tiempo en que la cantidad del compuesto con cloro pasa a la mitad es menor. Por ello se utilizan bacterias y levaduras para la biorremediación de compuestos clorados puesto que su esperanza de vida es de unas 8 horas.

#### Bibliografía:

ELIKA [http://www.stoplindano.es/app/uploads/2017/08/Elika\\_HCH\\_2012\\_maq.pdf](http://www.stoplindano.es/app/uploads/2017/08/Elika_HCH_2012_maq.pdf)

- (1) Rubinos, D.; Villasuso, R.; Barral, M.T. y Díaz-Fierros, F. *Biocorrección de suelos contaminados con isómeros de hexaclorociclohexano mediante técnicas de landfarming y biopilas*. EDAFOLOGÍA, vol. 15 (1, 2, 3), pp. 53-72, 2008.



FOTO: Cuatro reactores con sus chimeneas de retención de gases en carbono activo.

ANEXOS I Gráficos de eliminación del HCH – tiempo

ANEXO II Gráficos de degradados del HCH – tiempo