

Denitrification of saline agricultural effluents through woodchips bioreactors in SE Spain

Desnitrificación de efluentes agrícolas salinos mediante biorreactores de madera en el SE de España

C. Díaz-García*, J.J. Martínez-Sánchez, J. Álvarez-Rogel

Departamento de Ingeniería Agronómica. ETSIA-Universidad Politécnica de Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 48, 30203. Cartagena, Región de Murcia. Spain

*carolina.diaz@upct.es

Abstract

The serious problem existing in the Campo de Cartagena-Mar Menor area due to the high nitrate load of desalination and agricultural drainage effluents has led to the search for easy-to-implement solutions that allow removing nitrates at a reduced cost. Among the possible measures, we find the use of bioreactors which consist on lignocellulosic materials of low cost as carbon source so that microorganisms can complete the denitrification in a container, tank or ditch in which the stagnant water is kept for long enough or circulating slowly. Four types of carbon media have been tested: almond shell, chopped carob, olive bone and citrus woodchip, and it has been determined that citrus woodchips are the most suitable because show the best performance in removing nitrate (76%) being, in addition, the most economical carbon media of the four tested.

Keywords: brine; nitrates; citrus woodchip.

Resumen

El grave problema existente en la zona Campo de Cartagena-Mar Menor debido a la alta carga de nitratos de los efluentes de las desalobradoras y de las aguas de drenaje agrícola ha llevado a buscar soluciones fáciles de implantar que permitan la eliminación de nitratos con un coste reducido. En este trabajo se ha evaluado la viabilidad de utilizar biorreactores, consistentes en depósitos o zanjas rellenos de astillas de madera u otros materiales lignocelulósicos a través de los cuales se hace pasar el agua para que se produzca la desnitrificación. Se han ensayado cuatro tipos de sustratos: cáscara de almendra, troceado de algarroba, hueso de oliva y astillas de cítrico, y se ha determinado que las astillas de cítrico son el más adecuado ya que mostraron el mejor rendimiento en la eliminación de nitrato (76%) siendo, además, el sustrato más económico de los cuatro ensayados.

Palabras clave: salmuera; nitratos; astillas de cítricos.

1. INTRODUCCIÓN

Los nitratos (NO_3^-) son esenciales para obtener buenos rendimientos en los cultivos, pero también son muy solubles en agua por lo que se lixivian fácilmente a través de la matriz del suelo por lixiviado y/o son arrastrados por la escorrentía superficial, alcanzando los cursos de agua y los acuíferos y, por tanto, pudiendo ocasionar graves problemas. Debido a esto, se buscan posibles soluciones para reducir la concentración de NO_3^- en los lixiviados y efluentes procedentes de

actividades antrópicas como la agricultura, a fin de reducir la cantidad que podría llegar a las masas de agua. Una de las opciones que está ganando más interés en los últimos años son los biorreactores desnitrificadores [1]. Éstos consisten en depósitos o zanjas rellenos de astillas de madera u otros materiales lignocelulósicos de escaso coste procedentes de rechazo de otras actividades (paja, madera, cáscaras, etc.), a través de los cuales se hace pasar el agua a tratar. El aporte de carbono proporcionado por los materiales lignocelulósicos favorece la respiración microbiana aerobia, causando un descenso del nivel de oxígeno disuelto que activa a los microorganismos anaerobios facultativos, que al no disponer de oxígeno suficiente utilizan el NO_3^- como fuente aceptora de electrones dando lugar a formas de nitrógeno gaseosas (N_2O y N_2) a través del proceso de desnitrificación. Estos biorreactores se utilizan en diversas partes del mundo para desnitrificar aguas salobres con contenido de NO_3^- hasta $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ [2], pero no se han usado para tratar aguas altamente salinas con contenido en NO_3^- de hasta $\geq 350 \text{ mg L}^{-1}$.

España no es ajena al problema de la lixiviación de NO_3^- , especialmente en zonas de fertirrigación intensiva como el Campo de Dalías (Almería) [3], el Campo de Cartagena (Región de Murcia) [4] o zonas de las costas valenciana o catalana [5]. En el caso del Campo de Cartagena, éste fue declarado como Zona Vulnerable a la contaminación por NO_3^- , según la Directiva 91/676/CEE, y el área del Mar Menor ha sido denominada como zona ambientalmente sensible a descargas de residuos urbanos, de conformidad con la Directiva 91/721/CEE [6].

El Campo de Cartagena tiene unas 40.000 hectáreas de cultivo intensivo de regadío abastecidas, en principio, por el Trasvase Tajo-Segura (TTS), plantas desalinizadoras de agua de mar y aguas residuales tratadas [7]. Sin embargo, debido a la sequía, a la falta de continuidad del TTS y a una producción insuficiente de agua desalada de mar, los agricultores se vieron obligados a generalizar el uso de agua de pozo procedente del acuífero cuaternario. Esto provocó una bajada del nivel freático y, como consecuencia, un aumento de la intrusión marina en dicho acuífero [8] que llevó a un aumento de su contenido en sales. A esto se sumó la lixiviación de sales, fundamentalmente NO_3^- , a causa de la actividad agrícola. Ambos factores provocaron que para poder utilizar el agua de los pozos los agricultores tuvieran que desalobrarla generando un rechazo consistente en una salmuera cargada de NO_3^- y otras sales, que ha sido vertida al Mar Menor durante años. A lo largo del tiempo el aumento de los regadíos abastecidos en parte, como ya se ha comentado, con agua del TTS, agua de mar desalinizada y aguas residuales tratadas [7], causaron, esta vez, una subida demasiado pronunciada del nivel piezométrico del acuífero cuaternario, lo que incrementó el flujo de éste hacia el Mar Menor contribuyendo de manera muy importante al aporte de NO_3^- a la laguna a través de las aguas subterráneas [9].

Como consecuencia de todas estas presiones sobre el Mar Menor, el ecosistema marino se ha visto seriamente afectado produciéndose proliferación de medusas y otros fenómenos que han contribuido a su degradación. Las afecciones culminaron con un episodio de crecimiento explosivo de fitoplancton en 2016 debido a la eutrofización, que enturbió la columna de agua impidiendo el paso de la luz a los fondos lo que provocó la muerte de más del 80% de la vegetación bentónica [4]. A raíz de esto, en febrero de 2018, el gobierno de la Región de Murcia publicó la ley 1/2018, sobre medidas urgentes para garantizar la sostenibilidad ambiental en el entorno del Mar Menor, donde prohíbe el uso de las plantas desalobradoras en el Campo de Cartagena hasta disponer de un sistema de reducción de NO_3^- que previamente haya estado verificado por el órgano autonómico competente [10].

El objetivo de este trabajo es evaluar si es viable la utilización de biorreactores para desnitrificar salmueras y otros efluentes agrícolas de elevada salinidad y alto contenido en NO_3^- en el Campo de Cartagena considerando: su eficiencia en la desnitrificación, que los efluentes de dichos biorreactores no supongan un problema medioambiental, y que la aplicación de esta técnica sea técnica y económicamente viable.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para conocer si es viable la utilización de biorreactores en el proceso de desnitrificación de salmueras y efluentes altamente salinos (conductividad eléctrica -CE- ≥ 20 dS m⁻¹, y NO₃ ≥ 200 mg L⁻¹) el primer paso fue seleccionar un sustrato adecuado para utilizar en dichos biorreactores. Para ello, se eligieron cuatro tipos de residuos orgánicos que son fácilmente localizables en el sureste español, en particular en la Región de Murcia: la cáscara de almendra, troceado de algarroba, hueso de oliva y astillas de cítrico, y se ensayó su capacidad para desnitrificar aguas con elevada salinidad (CE ≈ 19 dS m⁻¹) y alta concentración de nitratos (≈ 350 mg L⁻¹). Se realizaron tres ensayos. En el primero de ellos, los sustratos fueron inundados con salmuera durante un periodo de 36 horas, y se analizó pH, potencial redox -Eh-, CE, temperatura, concentración de NO₃⁻, carbono orgánico y nitrógeno total solubles (COS y NTS, respectivamente) en la salmuera tras 1, 12 y 36 horas de inundación (esto es, tres tiempos de retención hidráulica, TRH). El segundo ensayo tuvo una duración de 10 horas, analizándose los mismos parámetros que en el primero tras 1, 2, 4, 6, 8 y 10 horas de TRH. El tercer ensayo, de 10 horas de duración, se realizó únicamente con astillas de cítricos, que fue el sustrato que mejor resultado proporcionó en los dos primeros. En este tercer ensayo se midieron los mismos parámetros que en los anteriores tras 2, 4, 6 y 10 horas de TRH.

Una vez seleccionado el sustrato más adecuado, a lo largo de la Tesis Doctoral se estudiará la influencia de diferentes factores en el comportamiento de los biorreactores desnitrificadores, realizando ensayos en laboratorio y en finca experimental. Los factores por ensayar serán: - el tiempo de retención hidráulica (tiempo de contacto entre el sustrato y el agua a desnitrificar cuando los biorreactores se llenan); - las variaciones de temperatura dentro de los biorreactores; - la profundidad dentro de los biorreactores; - el tiempo de descanso (tiempo que los biorreactores están sin agua hasta que vuelven a llenarse), ya que los biorreactores pueden funcionar de forma intermitente o de forma continua (sin periodos de descanso de inundación).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se presentan en este trabajo corresponden con los obtenidos en las pruebas iniciales para la selección del sustrato más adecuado para los biorreactores.

De los cuatro tipos de sustratos analizados en el primer y segundo ensayo, los mejores rendimientos en cuanto a la reducción de nitratos se obtuvieron en las astillas de cítricos. Este sustrato alcanzó un 76% de eliminación de nitratos, que corresponde a una tasa de reducción de nitrato específica (TRNE) de (media \pm error estándar) $3,34 \pm 0,16$ kg NO₃⁻ kg biomasa⁻¹ d⁻¹, seguida de la cáscara de almendra (65% y TRNE $1,70 \pm 0,21$ kg NO₃⁻ kg biomasa⁻¹ d⁻¹). Por el contrario, los huesos de oliva y el troceado de algarroba no fueron útiles para este propósito debido a su reducida eficiencia en la reducción de nitratos y a que generaron un lixiviado muy salino el primero y uno ácido con extremadamente alto contenido de carbono orgánico soluble el segundo. En el tercer ensayo, realizado sólo con astillas de cítricos, se alcanzó una eficiencia de $\approx 12\%$ tras 1 hora de TRH (TRNE = de $10,75 \pm 2,38$ kg NO₃⁻ kg biomasa⁻¹ d⁻¹) y de $\approx 93\%$ tras 10 horas de TRH (TRNE = $4,05 \pm 0,01$ kg NO₃⁻ kg biomasa⁻¹ d⁻¹).

Según el mercado actual, un metro cúbico de cáscara de almendra cuesta 19 €, de troceado de algarroba 96 €, de hueso de oliva 36 € y de astillas de cítrico 5,76 €. Por lo tanto, según estas estimaciones, la astilla de cítricos no sólo es el medio más eficiente para desnitrificar sino también el económicamente más favorable.

4. CONCLUSIONES

A pesar de la alta salinidad de la salmuera, los resultados obtenidos en los primeros ensayos indicaron que los biorreactores son una opción adecuada para realizar el proceso de desnitrificación de salmuera y efluentes salinos. Las astillas de cítricos mostraron la mejor relación rendimiento en la desnitrificación-precio y por tanto se consideran los más adecuados para su uso en los biorreactores. La segunda opción sería la cáscara de almendra ya que es uno de los residuos orgánicos más abundantes en el área Mediterránea, pero probablemente su elevado coste y el carbono orgánico recalcitrante que contiene, limitarían su aplicación. El troceado de algarroba y el hueso de oliva no se consideran adecuados ya que no eliminaron el nitrato de la salmuera, poseen un elevado precio y no son respetuosos con el medio ambiente por las características de los lixiviados que generan.

5. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto está siendo financiado parcialmente por la Cátedra de Agricultura Sostenible para el Campo de Cartagena, y por la entidad de saneamiento y depuración de aguas residuales de la Región de Murcia (ESAMUR). Carolina Díaz García fue becaria de la Cátedra y actualmente está contratada a cargo de un proyecto Art. 83 suscrito entre la UPCT y ESAMUR.

6. REFERENCIAS

- [1] Christianson L., Castelló A., Christianson R., Helmers M., A. Bhandari. 2010. Hydraulic property determination of denitrifying bioreactor fill media. *Appl. Eng. Agric.* 26 (5): 849-854.
- [2] von Ahnen M., Aalto S. L., Suurnäkki S., Tirola M., Pedersen P. B. 2019. Salinity affects nitrate removal and microbial composition of denitrifying woodchip bioreactors treating recirculating aquaculture system effluents. *Aquaculture* 504: 182-189.
- [3] Izcarra S. P. 2000. La directiva nitratos en España (el ejemplo del Campo de Dalías, Almería). *Estud. Agrosociales y Pesq.* 2000. 186: 203-226.
- [4] Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor 2017. Informe integral sobre el estado ecológico del Mar Menor». Pp.127.
- [5] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2020. Actividades del Ministerio durante 2012. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Fecha de consulta: 15 marzo 2019. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/servicios/publicaciones/09-II-E-Agua_tcm30-84041.pdf
- [6] Castejón-Porcel G., Espín-Sánchez D., Ruiz-Álvarez V., García-Marín R., Moreno-Muñoz D. 2018. Runoff water as a resource in the Campo de Cartagena (region of Murcia): Current possibilities for use and benefits. *Water* 10 (4): 1-25.
- [7] Baudron P., Barbecot F., García-Aróstegui J. L., Leduc C., Travi Y., Martínez-Vicente D. 2014. Impacts of human activities on recharge in a multilayered semiarid aquifer (Campo de Cartagena, SE Spain). *Hydrol. Process.* 28 (4): 2223-2236.
- [8] Rey J., Martínez J., Barberá G. G., García-Aróstegui J. L., García-Pintado J., Martínez-Vicente D. 2013. Geophysical characterization of the complex dynamics of groundwater and seawater exchange in a highly stressed aquifer system linked to a coastal lagoon (SE Spain). *Environ. Earth Sci.* 70 (5): 2271-2282.
- [9] Rodríguez Estrella T. 2000. El Mar Menor y sus relaciones con las aguas subterráneas del continente. *N. Engl. J. Med.* 200: 981.
- [10] BORM. 2018. Prohibición de usar agua desalobrada sin desnitrificar.