

5. Conclusions generals

*És sorprenent, quantes ximpleries podem dir pel nostre compte
–i el que sembla pitjor: amb la consciència tranquil·la-,
emparant-nos en la cita d'un autor il·lustre*

Joan Fuster

1. L'ús de bacteris sulfato-reductors (BSR) pot ser viable per al tractament d'aigües àcides de mina (AAM) si vénen acompanyats d'una adequada font de carboni fàcilment biodegradable i si es dona al sistema temps de residència prou llargs.
2. La calcita ha demostrat ser un eficaç agent neutralitzador de l'acidesa en el tractament d'AAM, amb valors de pH a les aigües tractades entre 6 i 7, òptims per al metabolisme dels BSR.
3. Els composts avaluats com a font de matèria orgànica (preparats a partir de residus forestals o de llots de depuradora) han resultat ser fonts de carboni massa poc biodegradables per promoure i mantenir una activitat sulfato-reductora, per tal com la concentració de sulfats no ha estat en cap cas reduïda de forma significativa. Aquestes observacions vénen confirmades pels valors de E_H mesurats al sistema (400 mV), massa elevats per al metabolisme dels BSR. Per altra part, l'anàlisi SEM-EDX dels precipitats ha detectat sulfurs metàl·lics només de forma molt ocasional i sempre a la zona superior de les columnes.
4. Tot i la manca de condicions sulfato-reductores, s'ha obtingut una eliminació significativa de metalls de l'aigua a tractar. La precipitació de metalls ocorre majoritàriament a la zona inferior de les columnes, tal com s'ha trobat per l'anàlisi d'atac total dels precipitats que se n'han extret. Per al Zn, Cu i Cd, els percentatges de retenció a la part inferior de la columna va ser del 55%, 99%, 72%, a la part central del 31%, 1%, 25%, i a la part superior del 14%, 0%, 3%, respectivament
5. D'entre els mecanismes responsables d'aquesta eliminació de metalls, en les condicions de pH assolides i a falta d'una activitat significativa per part dels BSR, tres són de rellevància quantitativa: la precipitació d'(oxi)hidròxids i carbonats metàl·lics lligada a canvis de pH, la co-precipitació induïda per aquests mateixos precipitats, i l'adsorció a la matèria orgànica. Els dos últims són especialment destacables per al Zn -considerat el metall indicador en l'escenari d'Aznalcóllar-, per al qual no s'espera la formació de fases minerals a un pH de 6-7.
6. Quant a la precipitació lligada al pH, i d'acord amb les prediccions termodinàmiques, al pH de les aigües tractades ($6,7 \pm 0,2$) el Fe i l'Al precipiten en forma d'(oxi)hidròxids metàl·lics i el Cu ho fa en forma d'hidroxicarbonat de Cu ($Cu_2CO_3(OH)_2$). La formació d'aquestes fases ve confirmada per l'anàlisi SEM-EDX dels precipitats extrets de les columnes al final de l'experiment. L'anàlisi XRD no ha detectat la presència de minerals de Fe i Al, probablement a causa de la seva poca cristal·linitat.
7. Respecte a la co-precipitació amb els (oxi)hidròxids de Fe i Al, els experiments han demostrat que aquest mecanisme pot contribuir de forma notable a l'eliminació d'aquells

metalls, com el Zn, per als quals les dades termodinàmiques no prediuen la formació de cap fase sòlida. Així, els resultats han mostrat que la precipitació d'(oxi)hidròxids de Fe i Al va comportar un major descens de la concentració de Zn (en un 50% en presència de Fe, i en un 75% en presència d'Al) respecte els sistemes en absència de Fe i Al (nivell d'eliminació del 15%). Aquestes observacions vénen corroborades per l'anàlisi SEM-EDX, que va mostrar la presència de Zn associat a una matriu de precipitats d'(oxi)hidròxids de Fe i Al amorfs.

8. Els experiments d'adsorció de Zn i Cu al compost van mostrar unes capacitats màximes d'adsorció (Γ_{\max}) de 3,9 i 12,1 mg g⁻¹ compost, respectivament. La comparació dels resultats d'adsorció en sistemes unimetall i multimetall va suggerir l'existència de competició entre els ions metàl·lics per l'ocupació dels setis del compost.
9. La caracterització àcid-base del compost municipal utilitzat va revelar, al pH de treball de 1-7, la presència de dos grups àcids a la seva superfície (amb valors de log K_H de -2.5 i -5.5), els quals poden ser atribuïts a grups carboxílics.
10. En les condicions experimentals d'aquests estudis, per als quals (1) la concentració total de metall fou petita en relació a la concentració de grups de superfície, és a dir, no hi hagué saturació dels setis d'adsorció; (2) es pogué negligir la complexació de metall amb OH⁻ i CO₃²⁻, (3) la força iònica i els coeficients d'activitat termodinàmics van romandre pràcticament constants; i per al model proposat, que contempla la complexació per mitjà de següents reaccions monodentades i bidentades, els complexos superficials responsables de l'eliminació de metalls van ser identificats com a $\text{>SO}_2\text{Zn}$ per al Zn i $\text{>SO}_2\text{HCu}^+$ i $(\text{>SO}_2\text{H})_2\text{Cu}$ per al Cu, amb valors de logK_M de -2,10; 3,36 i 4,65, respectivament.
11. Es pot estimar que abans que tingui lloc la saturació del setis del compost, i en les condicions experimentals d'aquests estudis, aproximadament un 60% del Zn és eliminat per co-precipitació amb (oxi)hidròxids de Fe i Al, i un 40% per adsorció al compost. Un cop saturats els setis del compost, la co-precipitació sembla ser l'únic mecanisme responsable de l'eliminació de Zn.
12. Altres mecanismes involucrats en l'eliminació de Zn i Fe són la precipitació de sulfurs metàl·lics i, per al Cu, i en presència de Fe⁰ a la mescla reactiva, la cementació. Ambdós processos tenen lloc de forma molt local i la seva contribució a la retenció d'aquests metalls és molt minoritària.
13. La presència de Fe⁰ condueix, a part de la ja esmentada eliminació de Cu per cementació, a un increment del pH de l'aigua a tractar, segons la reacció d'oxidació de Fe⁰ en condicions anaeròbies. Aquest increment de pH es veu disminuït amb el pas del temps per la

passivació de la superfície de les partícules de Fe^0 i el pH passa a ser controlat per la dissolució de la calcita.

14. La biodegradabilitat d'una matèria orgànica depèn de la seva naturalesa. En aquest estudi es van avaluar quatre substrats orgànics: compost, fulles de roure i fems d'ovella i de cavall. D'aquestes, les tres últimes van desenvolupar per si sols condicions reductores i van generar sulfidogènesi, essent els fems d'ovella clarament la matèria orgànica més adequada com a donador d'electrons (nivells d'eliminació de sulfats >99%), seguida dels fems de cavall i les fulles de roure (nivells d'eliminació de sulfats del 80%). Per contra, com ja s'ha avançat, el compost va ser una font massa pobra de carboni per estimular per si sol l'activitat dels BSR.
15. La biodegradabilitat d'una matèria orgànica està estretament relacionada amb el seu contingut de lignina, i aquest pot ser utilitzat per a la predicció de la seva biodegradabilitat. En termes generals, els experiments van mostrar una correlació inversa entre el contingut de lignina als sòlids volàtils del substrat orgànic i la seva capacitat de promoure l'activitat bacteriana.
16. Els experiments d'aquest estudi van evidenciar la necessitat de considerar el temps de residència com un factor clau en el funcionament d'un sistema en continu. Així, mentre una mescla basada en fems d'ovella com a substrat orgànic no va ser capaç de promoure cap activitat sulfato-reductora operant amb un temps de residència de 0,73 dies, allargar el temps de residència a 2,4 i 9,0 dies va traduir-se en un augment del nivell d'eliminació de sulfats del 18% i 27%, respectivament. D'altra banda, el fet que els sulfurs metàl·lics es localitzessin sempre als precipitats extrets a la capçalera de les columnes és congruent amb la necessitat dels BSR d'un temps mínim de residència per degradar la font de carboni.
17. Els experiments d'aquesta tesi van palesar així mateix que la presència de metalls pesants a altes concentracions a l'aigua a tractar pot exercir efectes toxicològics als BSR i inhibir-ne el metabolisme. D'aquesta manera, mentre una mescla basada en fems d'ovella com a substrat orgànic assolía un nivell de reducció de SO_4^{2-} de fins al 27% (amb un t_R de 9,0 dies) en el tractament d'una aigua sense metalls, la mateixa mescla no va ser capaç (ni amb un t_R de 12,1 dies) de promoure condicions sulfato-reductores quan l'aigua a tractar contenia un contingut de metalls (Fe, Zn, Cu, Al) de fins a 60 mg dm^{-3} .

