



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Fitorremediación y electrorremediación de suelos contaminados

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Juan Romero Roquette

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán
Claudio Cameselle Fernández

CURSO ACADÉMICO: 2017-2018

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Fitorremediación y electrorremediación de suelos contaminados

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Infantería de Marina

Universida_deVigo

RESUMEN

Hoy en día la sociedad está más sensibilizada en la necesidad de cuidar el medio ambiente y de reparar el daño que el ser humano ha producido en el mismo durante siglos. Por ello, desde hace tiempo se han desarrollado, y aún se sigue haciéndolo, diferentes tecnologías para descontaminar los suelos dañados por la actividad humana. Dentro de estas tecnologías, este proyecto pretende seguir desarrollando las tecnologías de la electrorremediación y fitorremediación, así como la combinación de ambas (la electrofitorremediación), en la línea previamente establecida en trabajos anteriores pero buscando alternativas en cuanto a los parámetros que influyen en su desarrollo como lo son los contaminantes a eliminar, la electricidad aplicada y los suelos empleados. Para ello se mantendrá una de las especies vegetales anteriormente utilizadas, la *Brassica rapa*, la cual dio resultados positivos anteriormente. Como finalidad, se pretende establecer una serie de parámetros y condiciones ideales u óptimas para su posterior implantación e investigación a mayor escala.

PALABRAS CLAVE

Electrorremediación, Fitorremediación, Electrofitorremediación, Descontaminación.

AGRADECIMIENTOS

Querría agradecer en breves palabras el apoyo que he recibido, no sólo durante el breve período de tiempo que ha sido la realización de este proyecto sino también durante el tiempo que he pasado en el centro, a aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a la consecución de los objetivos que he tenido que superar y en especial a los que contribuyeron a la realización del proyecto.

A los tutores, Don Santiago Urréjola Madriñán y Don Claudio Cameselle Fernández, por el tiempo, la paciencia y el conocimiento invertidos para que este trabajo pudiera llegar a buen puerto.

A mis compañeros de promoción y de laboratorio, por el constante apoyo e interés que han mostrado, ofreciendo una ayuda leal y desinteresada y un ánimo personal que me ayudaron a continuar en el empeño de seguir adelante pese a las dificultades que fueron surgiendo por el camino.

Y por último, a mi círculo más cercano (familia y amigos) que desde el principio de esta aventura me dieron todo su apoyo y cariño.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	4
1 Introducción y objetivos	5
1.1 Introducción	5
1.2 El suelo.....	6
1.2.1 Composición del suelo.....	7
1.2.2 Caracterización del suelo.	7
1.2.3 Tipos de suelos y características	8
1.3 Los contaminantes.....	9
1.3.1 Características de los contaminantes.	10
2 Estado del arte	12
2.1 Remediación de suelos.....	12
2.1.1 Clasificación de técnicas de remediación	12
2.2 Electrorremediación	13
2.3 Fitorremediación	15
2.3.1 Las plantas para la fitorremediación.....	17
2.4 Electro-Fitorremediación	17
3 Desarrollo del TFG.....	20
3.1 Descripción inicial del proyecto	20
3.1.1 Preparación de los suelos.....	21
3.1.2 Contaminación de los suelos	23
3.1.3 Mediciones iniciales	23
3.1.4 Plantación y preparación de la electrorremediación	25
3.2 Desarrollo del experimento	26
3.2.1 Configuración del experimento.	26
3.2.2 Evolución de la vegetación	27
3.3 Análisis finales	30
4 Resultados / Validación / Prueba.....	33
4.1 Análisis iniciales	33
4.1.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica.....	33
4.1.2 Capacidad tampón del suelo.	34
4.2 Diferencias de Potencial.....	35

4.3 Análisis y resultados finales.....	37
4.3.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica.....	37
4.3.2 Metales presentes en el suelo.....	38
5 Conclusiones y líneas futuras	42
5.1 Conclusiones	42
5.2 Líneas futuras	43
6 Bibliografía.....	44
Anexo I: Contenido del primer anexo	46
Anexo II: Contenido del segundo anexo	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Composición del suelo.....	7
Figura 1-2 Contaminantes que afectan a la calidad del suelo. [8].....	10
Figura 2-1 Clasificación de técnicas. [14].....	13
Figura 2-2 Esquema de electrorremediación. [11]	14
Figura 2-3 Procesos de fitorremediación. [15].....	16
Figura 2-4 Disposiciones estudiadas de los electrodos. [17].....	18
Figura 3-1 Esquema de desarrollo del proyecto.	21
Figura 3-2 Suelo 2 y suelo 1.....	21
Figura 3-3 Analizador de humedad MA 110R.	22
Figura 3-4 Balanza analítica.	22
Figura 3-5 Compuestos de Cr y Cu.	23
Figura 3-6 Disoluciones de HCl y NaOH.	24
Figura 3-7 Medidor pH HANNA y agitador magnético BIPEE.	24
Figura 3-8 Mettler Toledo SG78.	25
Figura 3-9 Brassica Rapa (grellos)	25
Figura 3-10 Ejemplo de celda preparada.....	26
Figura 3-11 Temporizador.....	26
Figura 3-12 Fuente de alimentación TPR 3003-3D.	27
Figura 3-13 Celdas 2 y 4 el segundo día de experimento.	27
Figura 3-14 Tercer día de experimento.	28
Figura 3-15 Cuarto día de experimentación.	28
Figura 3-16 Séptimo día.	29
Figura 3-17 Undécimo día.....	29
Figura 3-18 Último día de experimento (21 febrero).	30
Figura 3-19 Ácido nítrico y agua oxigenada empleados en la digestión.....	31
Figura 3-20 Muestras en el proceso de digestión.	31
Figura 3-21 Disoluciones obtenidas tras la digestión.....	32

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Disposición de las celdas.	20
Tabla 4-1 Humedades iniciales.	33
Tabla 4-2 Propiedades iniciales de las celdas.	33
Tabla 4-3 Capacidad tampón del suelo.	34
Tabla 4-4 Diferencia de potencial en la celda 1.	35
Tabla 4-5 Diferencia de potencial en la celda 2.	36
Tabla 4-6 Humedades de los suelos.	37
Tabla 4-7 Niveles de pH y conductividad finales.	38
Tabla 4-8 Valores de la Celda 1.	39
Tabla 4-9 Valores de la Celda 2.	40
Tabla 4-10 Valores de la Celda 4.	41

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Conforme la humanidad ha ido evolucionando y haciendo nuevos descubrimientos, también ha evolucionado su interacción con el ecosistema y haciéndose mayores los efectos de sus acciones sobre éste. Desde las revoluciones industriales, la huella del hombre en el medioambiente ha aumentado exponencialmente haciéndose muy notable la contaminación y efectos sobre el medioambiente y en la salud del ser humano, pudiendo llegar a ser fatales tanto para los ecosistemas, como para el ser humano.

Estos efectos se observan en el suelo, aire y agua, los cuales sufren contaminación, entendiéndose como alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales de un medio por agentes químicos o físicos [1], pudiendo darse en los tres medios de forma simultánea.

El suelo, la capa más superficial de la corteza terrestre, constituye uno de los recursos naturales más importantes con el que contamos al ser el sustrato que sustenta la vida en el planeta. Es un cuerpo natural tridimensional formado por la progresiva alteración física y química de un material original o roca madre a lo largo del tiempo, bajo unas condiciones climáticas y topográficas determinadas y sometido a la actividad de los seres vivos.

La importancia del suelo radica en que es un elemento natural dinámico y vivo que constituye la interfaz entre la atmósfera, la litosfera, la biosfera y la hidrosfera, sistemas con los que mantiene un continuo intercambio de materia y energía. Esto lo convierte en una pieza clave del desarrollo de los ciclos biogeoquímicos superficiales y le confiere la capacidad para desarrollar una serie de funciones esenciales en la naturaleza de carácter medioambiental, ecológico, económico, social y cultural.

El suelo es un elemento frágil del medio ambiente y un recurso natural no renovable, puesto que su velocidad de formación y regeneración es muy lenta mientras que los procesos que contribuyen a su degradación y destrucción son mucho más rápidos. Por ello, es de suma importancia establecer medidas ambientales y políticas de actuación que garanticen la protección y conservación de los suelos [2].

La degradación del suelo tiene una serie de consecuencias [3]:

- Pérdida de nutrientes (N, P, S, Ca...) ya sea de manera directa (eliminados por las infiltraciones de agua o la erosión de las aguas de escorrentía) o indirecta (erosión de materiales contenedores de los mismos).
- Modificación de las propiedades fisicoquímicas: acidificación, desbasificación y bloqueo de los oligoelementos.

- Deterioro de la estructura. La compactación del suelo produce una disminución de la porosidad, que origina una reducción del drenaje y una pérdida de la estabilidad.
- Disminución de la capacidad de retención de agua: por degradación de la estructura o por pérdida de suelo. Especialmente importante para suelos donde hay escasas precipitaciones.
- Pérdida física de materiales: erosión selectiva o masiva.
- Incremento de la toxicidad. Liberación de sustancias nocivas.

La acumulación de sustancias tóxicas para los organismos suele producirse de una manera artificial, como consecuencia de las actividades humanas (como ya se comentó anteriormente), pero también puede ocurrir de manera natural, la edafización (proceso de formación del suelo) libera sustancias contenidas en las rocas (heredadas o neoformadas) que se concentran en el suelo alcanzando niveles tóxicos.

Pero las causas más frecuentes de contaminación son debidas a la actuación antrópica, que al desarrollarse sin la necesaria planificación producen un cambio negativo de las propiedades del suelo. Estas causas son:

- La actividad industrial. Como los contaminantes que generan la industria minera, los subproductos generados por plantas industriales que usan carbón, refinerías y plantas nucleares, actividades de fundición y fabricación, derrames o fuegos accidentales en transporte o almacenamiento de productos químicos, derivados de pinturas con bases de plomo y la erosión del suelo.
- La actividad agrícola. Uso de químicos que dañan la composición del suelo y lo hacen susceptible a la erosión, de pesticidas y fertilizantes, y productos no biodegradables que reducen paulatinamente la fertilidad del suelo.
- La eliminación de residuos. Millones de toneladas de basura que se generan cada año y no toda se recicla, dejándose en vertederos durante años. También los residuos de las industrias que contienen más metales pesados y productos químicos.
- La deforestación. Contribuye en gran medida a la contaminación del suelo. Cuando la tierra se queda sin vegetación es más susceptible a la erosión y se convierte en tierra seca y estéril.

Por otro lado, las causas de contaminación naturales de los suelos son [4]:

- Acumulación de compuestos naturales generados por las precipitaciones del agua y las deposiciones atmosféricas.
- Los incendios forestales los cuales pueden generar que se acumulen excesos de sustancias no biodegradables que afecten al suelo.
- Catástrofes naturales tales como erupciones volcánicas, terremotos, huracanes, tsunamis, etc. Estos transportan y/o generan gran cantidad de contaminantes.
- Agua salada vaporizada por el viento en zonas cercanas al mar, que afectan al equilibrio del suelo.

1.2 El suelo

Antes de poder empezar la descontaminación del suelo, debemos saber una serie de aspectos fundamentales como de que se compone, que tipo de suelo es y sus propiedades y, por supuesto, el fin al cual se va a destinar el suelo en cuestión una vez se realice la descontaminación.

1.2.1 Composición del suelo

El suelo proporciona un soporte mecánico así como nutrientes para el crecimiento de plantas y microorganismos. La matriz del suelo está formada por cinco componentes principales: minerales, aire, agua, materia orgánica y organismos vivos.

- Los materiales minerales son los principales componentes estructurales y constituyen más del 50% del volumen total de suelo.
- El aire y el agua juntos ocupan el volumen de los espacios, y usualmente conforman del 25% al 50% del volumen total. La proporción relativa de aire/agua fluctúa considerablemente con el contenido de humedad del suelo.
- El material orgánico ocupa entre el 3% y el 6% del volumen promedio, mientras que los organismos vivos constituyen menos del 1%.

Estos factores definen el tipo de suelo, que junto con las condiciones particulares de un sitio frecuentemente pueden limitar la selección de un proceso de tratamiento en particular [5].

Composición del suelo

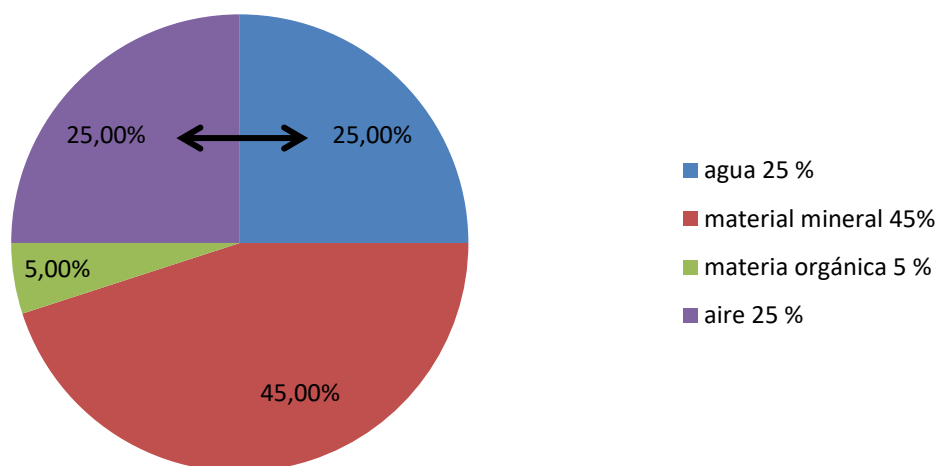


Figura 1-1 Composición del suelo.

La composición, en cuanto a agua y aire se refiere, varía según el tipo de suelo que se presente.

1.2.2 Caracterización del suelo

A continuación se describen algunos de los datos del suelo, que pueden obtenerse con relativa facilidad y que controlan la eficiencia de una tecnología de remediación [5]:

- Tamaño de la partícula: según composición y tamaño nos podemos encontrar con las arcillas (< 0.002 mm), los sedimentos ($0.002 - 0.05$ mm) y las arenas ($0.05 - 2.0$ mm). Es importante considerar esta propiedad dado que afectan a las propiedades de los suelos y, por consiguiente, en las tecnologías de remediación.
- Heterogeneidad: un suelo demasiado heterogéneo puede impedir el uso de tecnologías *in situ* que dependen del flujo de un fluido. Estos tratamientos se pueden ver gravemente afectados llegando a ser completamente ineficaces.
- Densidad aparente: es el peso del suelo por unidad de volumen, incluyendo agua y espacios con aire. Es útil para realizar cálculos para el transporte del material.
- Permeabilidad: se entiende como la facilidad o dificultad que presenta un líquido para fluir a través de un medio. Es uno de los factores que controla la efectividad de tecnologías *in*

situ. En general, una baja permeabilidad disminuye la efectividad de la mayoría de las tecnologías de remediación.

- pH: determina el grado de adsorción de iones por las partículas del suelo, afectando así a su solubilidad, movilidad, disponibilidad y formas iónicas de un contaminante y otros constituyentes del suelo. La solubilidad de muchos contaminantes inorgánicos cambia en función del pH y normalmente su movilidad disminuye con altos valores de pH.
- Humedad: una alta humedad puede impedir el movimiento de aire a través del suelo, lo que afecta a los procesos de biorremediación, así como provocar problemas durante la excavación y transporte, además de aumentar costos durante el uso de métodos de remediación térmicos.
- Materia orgánica: la fracción orgánica de los suelos está constituida por humus, que son desechos vegetales y animales. Un suelo con alto contenido húmico, disminuye la movilidad de los compuestos orgánicos y así la eficiencia de ciertas tecnologías.
- Conductividad eléctrica: mide la concentración de sales solubles presentes en la solución del suelo. Es la medida de la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica. El valor será más alto cuanto más fácil se mueve la corriente a través del mismo. Esto significa que, a mayor conductividad, mayor es la concentración de sales [6].

1.2.3 Tipos de suelos y características

Existen una serie de suelos que presentan unas características específicas, entre los que se distinguen:

- Suelos arcillosos: formados fundamentalmente por arcilla, compuesta esencialmente por silicato de aluminio hidratado. Es un tipo de suelo que, cuando está húmedo o mojado, resulta pegajoso pero, cuando está seco es muy fino y suave dado que está formada por partículas diminutas de menos de 0.005 milímetros de diámetro. Tienen una consistencia plástica y puede ser modelado. Son muy impermeables, propiciando que el agua se estanque con facilidad. Al secarse quedan muy compactos y duros y se caracterizan por la aparición de grietas.
- Suelos limosos: contienen una proporción muy elevada de limo. Es un tipo de suelo muy compacto, aunque no tanto como los arcillosos. Estos suelos resultan de la sedimentación de materiales muy finos arrastrados por las aguas o depositados por el viento. Suelen presentarse junto a los lechos de los ríos y son muy fértiles.
- Suelos arenosos: formados principalmente por arena. La arena son partículas pequeñas de piedra de carácter silicio con un diámetro entre 0.02 y 2 milímetros. A diferencia de la arcilla, cuando está húmeda o mojada no se engancha. Los suelos arenosos no retienen el agua, que rápidamente se hunde a capas más profundas. Son suelos considerados secos en donde hay muy poca humedad. Estos requieren un riego continuo, al contrario que suelos anteriores, y un trabajo constante para darle una forma determinada porque la pierden con facilidad. Presentan colores claros.
- Suelos margosos: el suelo margoso es un suelo compuesto de arcilla, limo y arena con abundante cantidad de humus (materia vegetal y animal descompuesta). Se trata de un suelo que presenta un color oscuro, poco apelmazado y ligero. Podríamos decir que presenta las características positivas de los tres suelos anteriores: mantiene la suficiente humedad pero al mismo tiempo, permite la permeabilidad hacia las capas inferiores.
- Suelos gredosos: un suelo gredoso es aquel que procede de la descomposición de las cretas o piedras calizas que contienen mucho carbonato cálcico. Es un tipo de tierra ligero y con un buen drenaje. Presenta un color marrón claro o blanquecino.

- Suelos pantanosos: se considera que un suelo es pantanoso a aquel que se ha formado en lugares que se encuentran habitualmente inundados. Son suelos que tienen muy poca riqueza mineral y con una acidez muy elevada. Su color es negro.

1.3 Los contaminantes

Una vez definido el suelo, debemos conocer cuáles son los contaminantes que se pueden presentar. Éstos dependen en gran medida de la actividad, humana y natural, que se desarrolla a su alrededor.

Desde un primer criterio, los contaminantes pueden clasificarse de la siguiente manera [7]:

- Contaminantes orgánicos: se componen básicamente de átomos de carbono y pueden ser de origen antropogénico o natural. Incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifelinos policlorados, dioxinas, hidrocarburos de petróleo, disolventes clorados, compuestos aromáticos, explosivos, productos farmacéuticos, plaguicidas y surfactantes entre otros. En comparación con los compuestos inorgánicos, estos contaminantes son menos tóxicos para las plantas ya que son menos reactivos y se acumulan en menor proporción.
- Contaminantes inorgánicos: generalmente no contienen átomos de carbono e incluyen a los metales pesados como Co, Cr o Cu, y elementos no metálicos como el As y B. Algunos elementos traza son esenciales para la nutrición y crecimiento de las plantas (Cu, B, Fe, Mn...) y animales (As, Cu, Co, Fe...). La toxicidad de estos elementos depende de la concentración, la forma química y su persistencia.

La principal diferencia entre éstos tipos de contaminantes es la degradación, siendo únicamente posible en los orgánicos, mientras que los inorgánicos pueden ser estabilizados en el suelo y/o secuestrados en tejidos cosechables.

La otra clasificación a la que atienden, es según su origen [3]:

- Los metales pesados, que en pequeñas dosis son utilizados como micronutrientes y son beneficiosos, pero pasado un umbral son nocivos para la salud.
- Las emisiones ácidas, procedentes generalmente de la industria, tráfico y abonos nitrogenados. Como consecuencia de éstas, se disminuye el pH del suelo con los que se puede superar la capacidad tampón y liberar elementos de las estructuras cristalinas que a esos pH pueden solubilizarse y son altamente tóxicos para animales y plantas.
- Utilización de agua de riego salina, provoca salinización y sodificación del suelo. Esto genera que el medio sea menos apto para el crecimiento de los cultivos.
- Fitosanitarios: productos químicos de síntesis, cuyos efectos dependen tanto de las características de las moléculas orgánicas como de las características del suelo.
- Los fertilizantes, que además de contener metales pesados producen contaminación por fosfatos y nitratos.

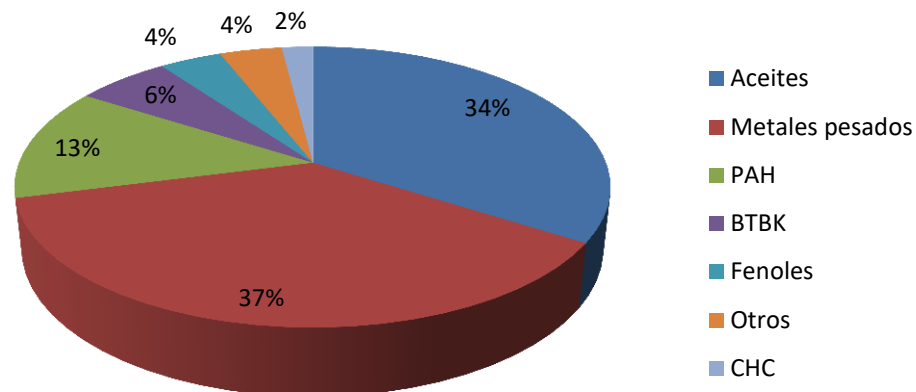


Figura 1-2 Contaminantes que afectan a la calidad del suelo [8].

1.3.1 Características de los contaminantes

Seguidamente se describen algunas de las características fisicoquímicas importantes a determinar en un contaminante que se encuentra en el suelo [5]:

- **Concentración:** la concentración de un compuesto en un suelo es un factor de gran importancia para definir si es necesario utilizar tecnologías biológicas fisicoquímicas o térmicas.
- **Estructura del contaminante:** cada contaminante posee características únicas que dictan el mecanismo o combinación de ellos que controlan su movimiento y degradabilidad. Independientemente de la naturaleza del contaminante, su estructura determina su polaridad, solubilidad, volatilidad y capacidad para reaccionar con otras sustancias. Algunos compuestos son altamente resistentes a la transformación, mientras que otros son completamente, química o bioquímicamente, reactivos.
- **Toxicidad:** la descarga de químicos tóxicos a un suelo implica, entre muchos otros problemas, que son generalmente resistentes a la biodegradación. Si el contaminante como tal no es tóxico, alguno de sus componentes pueden ser tóxicos o inhibitorios para ciertos microorganismos, retardando o impidiendo la biodegradación de otros contaminantes degradables. El factor clave para decidir la remediación de un sitio contaminado, es la toxicidad para los seres vivos.
- **Solubilidad:** es la cantidad de un compuesto que puede disolverse en agua, es decir, define la disponibilidad potencial de los compuestos en la fase líquida. En general, la solubilidad disminuye al aumentar el tamaño de la molécula, y los compuestos polares son más solubles que los no polares. Por otra parte, para que la transformación biológica de un compuesto se lleve a cabo, es necesario que éste se encuentre en solución, por lo tanto, la biodegradabilidad de un compuesto depende de su solubilidad.
- **Polaridad y carga iónica:** los compuestos no polares tienden a ser hidrofóbicos y se concentran preferencialmente en la materia orgánica del suelo. Los compuestos no polares generalmente tienen menor movilidad en el suelo que los compuestos polares. La carga iónica determina la capacidad de un compuesto para su adsorción en un sólido.
- **Difusión:** la velocidad de movimiento de un contaminante a través del suelo, es proporcional a su concentración y a su coeficiente de difusión. La difusión de un contaminante a través del suelo, es proporcional a su concentración y a su coeficiente de difusión. La difusión de un contaminante hacia adentro y fuera de los poros del suelo controla su degradación.

- Sorción: los mecanismos de sorción incluyen la adsorción, que es la atracción de un compuesto hacia una superficie sólida, y la absorción, que es la penetración de un contaminante en un sólido. La sorción de un químico tiene un gran impacto en su degradación y depende de las propiedades del contaminante y del suelo. La adsorción afecta a la volatilización y difusión del contaminante (y por consiguiente su transporte y destino), así como su disponibilidad para microorganismos.
- Volatilización: es el proceso en el que un químico se mueve de una fase líquida o sólida a la gaseosa. La velocidad de volatilización de un compuesto en el suelo, es una función de su concentración, su presión de vapor y su solubilidad. Depende del tipo de compuesto, contenido de humedad, temperatura y porosidad del suelo, contenido de materia orgánica y de arcillas.
- Densidad: la migración de un compuesto inmiscible depende de su densidad y viscosidad. La densidad determina la tendencia de la fase inmiscible a flotar o sumergirse en la superficie del suelo, y por consiguiente el lugar en donde éste quedará concentrado.
- Biodegradabilidad: es la susceptibilidad de un compuesto para ser transformado a través de mecanismos biológicos. Los compuestos orgánicos metabolizables y no tóxicos, normalmente son oxidados muy rápidamente por los microorganismos del suelo.
- Reacciones de oxidación-reducción: este tipo de reacciones pueden degradar compuestos orgánicos, o bien, convertir compuestos metálicos a formas que son más o menos solubles que la forma original del contaminante.

1.4 Objetivos del proyecto

Como objetivo general del proyecto se pretende evaluar la capacidad de descontaminación del cromo y del cobre mediante el uso de las técnicas de remediación de suelos, la electrorremediación, la fitorremediación y la combinación de ambas, la electrofitorremediación. Para ello se llevará a cabo un estudio analítico y experimental en el que se evaluarán:

- La determinación de idoneidad y efectividad de técnica a emplear frente a estos contaminantes.
- Establecer cómo afectará la presencia de la especie vegetal escogida para la experimentación, así como observar su desarrollo frente a los contaminantes y la electricidad aplicada.
- Observar cómo puede afectar el uso de la electricidad o la composición del suelo al proceso de la descontaminación.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Remediación de suelos

El término “tecnología de tratamiento” implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado. Las tecnologías de remediación representan una alternativa a la disposición de desechos peligrosos que no han sido tratados, y sus capacidades o posibilidades de éxito, bajo las condiciones específicas de un sitio, pueden variar ampliamente.

El uso de una tecnología de remediación en particular depende, además de los factores específicos del sitio y de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo [5].

2.1.1 Clasificación de técnicas de remediación

Antes de analizar cualquier tecnología de remediación de suelos, es conveniente conocer algunas de las clasificaciones que existen acerca de los métodos utilizados en la actualidad para la descontaminación de los suelos. Estas clasificaciones pueden atender a diversos motivos:

1. Según el objetivo de recuperación se clasifican en:
 - a. Técnicas de descontaminación: basadas en la eliminación o la reducción de la concentración de contaminantes presentes en el suelo hasta niveles que presentan un riesgo aceptable.
 - b. Técnicas de confinamiento: no persiguen la descontaminación de suelo, sino que únicamente inmovilizan los contaminantes reteniéndolos en un lugar concreto.
 - c. Técnicas de contención: también persiguen la contención propiamente dicha de los contaminantes en un lugar concreto mediante barreras impermeables que evitan la dispersión.
2. Según su principio de acción:
 - a. Procesos físico-químicos: estimulan los contaminantes a través de contacto físico o reacciones químicas que facilitan su extracción o eliminación.
 - b. Procesos biológicos: aprovechan la actividad de los organismos y las plantas que viven en el suelo contaminado.
 - c. Procesos térmicos: facilitan la eliminación de contaminantes al hacerlos reaccionar con altas temperaturas.
 - d. Procesos mixtos: combinan varios de los procesos anteriores.

3. Según el lugar de aplicación la clasificación es [9]:
 - a. In situ: se llevan a cabo directamente sobre el suelo contaminado allí donde se encuentre, sin necesidad de excavar o mover el suelo a otro lugar (extracción de aire, lavado de suelo, desorción térmica, etc.).
 - b. Ex situ: en un lugar distinto al que se encuentra el suelo. Estas técnicas se dividen a su vez en Off site y On site.
 - i. Off site, son aquellas técnicas que requieren de la excavación del suelo y su posterior traslado al lugar donde recibirá su tratamiento específico.
 - ii. On site, son aquellas que requieren de excavación pero no de traslado del suelo a otro lugar, sino que se trata allí mismo.
4. Por último, según el grado de desarrollo de la técnica se pueden clasificar en [5]:
 - a. Tradicional: se refieren a técnicas que están consolidadas, usadas a gran escala.
 - b. Innovadora: tecnologías recientemente propuestas o en períodos de investigación.

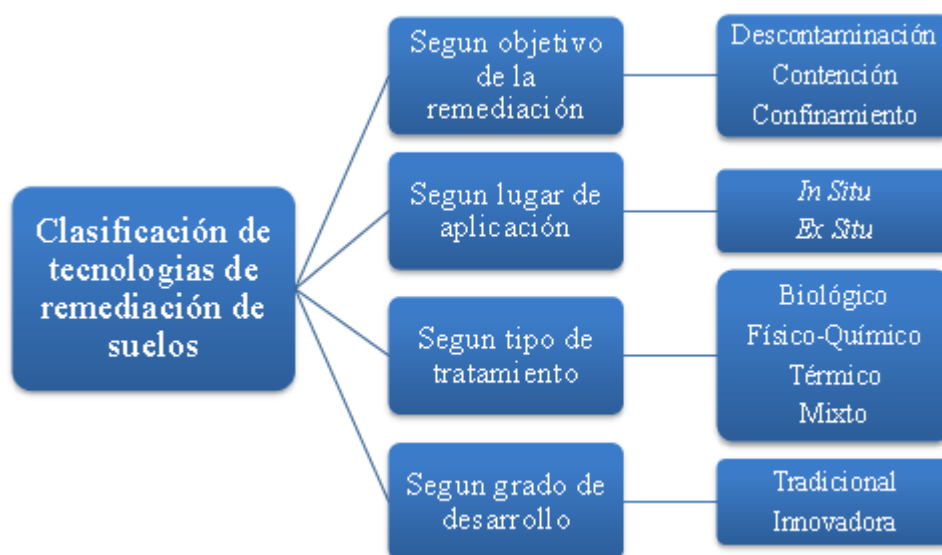


Figura 2-1 Clasificación de técnicas [14].

Cabe destacar que, de entre las técnicas de descontaminación, confinamiento y contención, siempre tendrán preferencia las de descontaminación (RD 9/2005), ya que son las únicas que realmente producen una recuperación del suelo.

Así mismo, entre los procesos físico-químicos, biológicos, térmicos o mixtos, suelen tener preferencia los procesos biológicos por ser los que menos alteran la estructura y características del suelo y a la vez los menos costosos económicamente.

Por último, entre las técnicas in situ y las ex situ, tienen preferencia las que se llevan a cabo in situ, ya que produce una menor alteración del suelo, son menos laboriosas y más económicas.

2.2 Electrorremediación

También referida como electrocinética, remediación electroquímica o remediación electrocinética, consiste en aplicar una corriente de baja intensidad entre electrodos introducidos *in situ* en el suelo contaminado, que permite la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo (cátodo) y los cationes hacia el negativo (ánodo). La oxidación del agua en el ánodo genera protones, H^+ , que se mueven hacia el cátodo creando un frente ácido. Esto favorece la desorción de los cationes del suelo y fuerza la puesta en disolución de los contaminantes

precipitados. Por otro lado, los iones OH^- generados en el cátodo por la reducción del agua provocan la precipitación de los metales. Durante el tratamiento, los contaminantes pueden ser transportados por electromigración, electroósmosis, electrólisis y electroforesis.

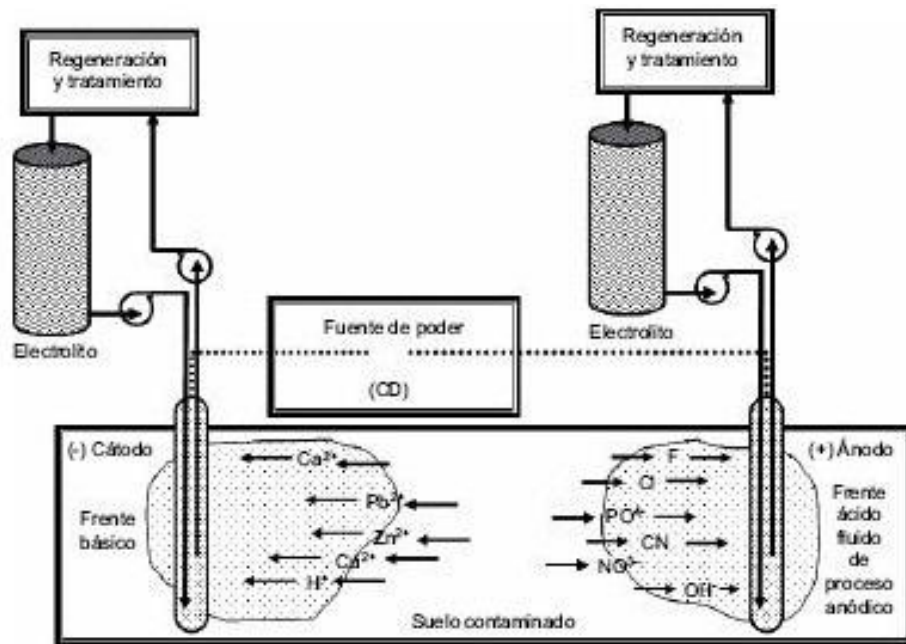


Figura 2-2 Esquema de electrorremediación [11].

Esta técnica resulta eficaz para el tratamiento de suelos de baja permeabilidad hidráulica que son difíciles de recuperar por otros medios y está especialmente indicada para metales solubles o complejados en el suelo en forma de óxidos, hidróxidos y carbonatos [15].

La electrorremediación ha recibido una tremenda atención por parte de los profesionales medioambientales debido a sus ventajas únicas sobre otras tecnologías convencionales. Estas ventajas incluyen:

- Flexibilidad para usar métodos *ex situ* o *in situ*.
- Aplicabilidad a suelos de baja permeabilidad y heterogéneos.
- Aplicabilidad a suelos saturados e insaturados.
- Aplicabilidad para metales pesados, radionucleidos y contaminantes orgánicos, así como en cualquiera de sus combinaciones.
- Fácil integración con las tecnologías convencionales, incluyendo barreras y sistemas de tratamientos.

Aunque la implementación del sistema de electrorremediación en el terreno es relativamente simple, su diseño y operación para una remediación exitosa es engorrosa debido al dinámico y complejo transporte y transferencia electroquímica que tiene lugar al aplicar potencial eléctrico [13].

Los procesos que hacen posible la eliminación de los contaminantes pueden ser [13]:

- Electromigración: es el movimiento de las especies iónicas hacia el electrodo de carga opuesta.
- Electroósmosis: se define como el movimiento del fluido intersticial en los poros del suelo hacia uno de los electrodos.
- Electroforesis: es el desplazamiento de partículas coloidales que se encuentran cargadas en suspensión mediante la aplicación de un campo eléctrico.
- Difusión: movimiento a nivel molecular de los contaminantes debido a los gradientes de concentración.

2.3 Fitorremediación

El término “Fitorremediación” hace referencia a una serie de tecnologías que se basan en el uso de plantas para limpiar o restaurar ambientes contaminados, como aguas, suelos e incluso aire. Significa remediar un daño por medio de plantas o vegetales.

De manera más completa, la fitorremediación puede definirse como una tecnología sostenible que se basa en el uso de plantas para reducir *in situ* la concentración o peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de suelos, sedimentos, agua y aire a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a su sistema de raíz que conducen a la reducción, mineralización, degradación, volatilización y estabilización de los diversos tipos de contaminantes.

En los últimos años se ha generado una terminología nueva basada en el papel que tienen las plantas durante el proceso de remediación, así como de los principales mecanismos involucrados, de forma que se han definido las siguientes estrategias o tecnologías de fitorremediación [14]:

- **Fitoestabilización:** este tipo de estrategia utiliza plantas que desarrollan un denso sistema de raíz, para reducir la biodisponibilidad de metales y otros contaminantes en el ambiente por medio de mecanismos de secuestro, lignificación o humidificación. Las plantas ejercen un control hidráulico en el área contaminada, es decir, actúan como una bomba solar que succiona humedad de los suelos debido a sus altas tasas de evapo-transpiración. Puesto que este proceso mantiene también una humedad constante en la zona de la rizósfera, se presentan las condiciones adecuadas para la inmovilización de los metales. Esto ocurre a través de reacciones químicas o por mecanismos físicos. En esta zona los metales se fijan fuertemente en las raíces de las plantas o en la materia orgánica de los suelos, limitando así su biodisponibilidad y su migración vertical hacia los mantos freáticos.
- **Fitoextracción o fitoacumulación:** se explota la capacidad de algunas plantas para acumular contaminantes en sus raíces, tallos o follaje, las cuales pueden ser fácilmente cosechadas. Los contaminantes extraídos son principalmente metales pesados, aunque también puede extraerse cierto tipo de contaminantes orgánicos y elementos e isótopos radiactivos. Generalmente este sistema se implementa para extraer metales de suelos contaminados por medio de plantas metalofitas (acumuladoras de metales); sin embargo, también pueden implementarse para tratar aguas residuales.
- **Rizofiltración:** se basa exclusivamente en hacer crecer, en cultivos hidropónicos, raíces de plantas terrestres con alta tasa de crecimiento y área superficial para absorber, concentrar y precipitar metales pesados de aguas residuales contaminadas.
- **Fitovolatilización:** algunas plantas son capaces de volatilizar ciertos contaminantes contenidos en suelos, sedimentos o agua. Tales contaminantes son absorbidos, metabolizados, transportados desde su raíz a sus partes superiores y liberados a la atmósfera en formas volátiles, menos tóxicas o relativamente menos peligrosas en comparación con sus formas oxidadas. La transformación de dichos elementos se efectúa básicamente en la raíz, y su liberación se lleva a cabo durante la transpiración.
- **Fitodegradación:** se basa en el uso de plantas para degradar o transformar en sustancias menos tóxicas diversos tipos de contaminantes orgánicos. A través de reacciones enzimáticas que llevan a cabo plantas y microorganismos en la rizósfera, es decir, la zona del suelo estrechamente asociada con las raíces de las plantas, dichas contaminantes son parcial o completamente degradados o transformados. De esta manera son asimilados por las plantas y secuestrados en sus vacuolas o fijados a estructuras celulares insolubles.
- **Rizodegradación o Fitoestimulación:** los exudados de las raíces de las plantas estimulan el crecimiento de microorganismos capaces de degradar contaminantes orgánicos,

particularmente hongos y bacterias, cuyas actividades metabólicas causan la mineralización de los contaminantes.

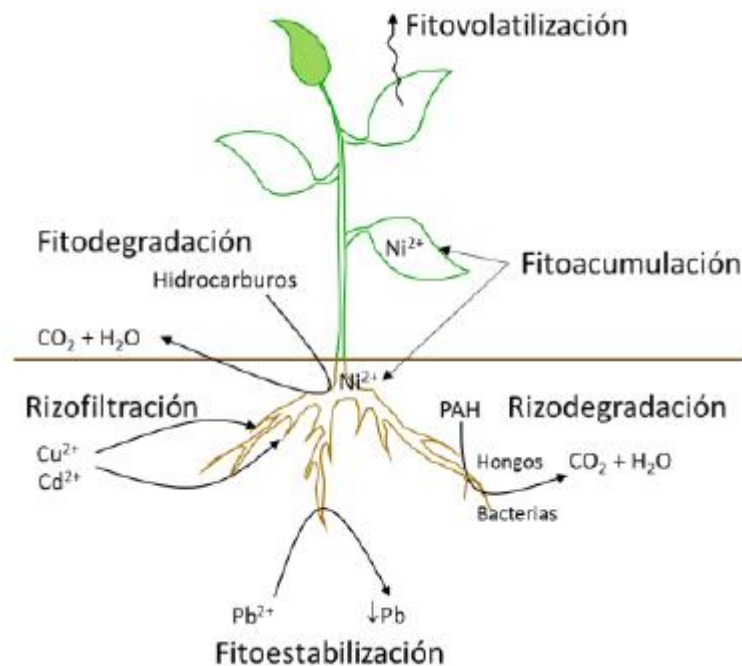


Figura 2-3 Procesos de fitorremediación [15].

Como todos los procesos y tecnologías, la fitorremediación presenta una serie de ventajas y desventajas que hay que considerar si se pretende hacer uso de estas tecnologías [14].

Las ventajas que presenta esta tecnología son:

- Es una tecnología sustentable.
- Es eficiente para tratar diversos tipos de contaminantes *in situ*.
- Aplicable a ambientes que presentan concentraciones de contaminantes en un rango de bajas a moderadas.
- Bajo coste. No requiere de personal especializado ni consumo de energía.
- Es poco perjudicial para el ambiente.
- No produce contaminantes secundarios, ni hay desechos.
- Alta probabilidad de aceptación pública al ser estéticamente agradable.
- Evita excavaciones y tráfico pesado.
- Potencial versatilidad para el tratamiento de diversos materiales peligrosos.
- Posibilidad de reciclar recursos (biomasa, metales y agua).

Pero, como antes fue mencionado, también tiene una serie de desventajas:

- Relativamente lento.
- Depende de las estaciones, que afectan al crecimiento de las plantas.
- Crecimiento de las plantas puede ser limitado por toxicidad extrema.
- Contaminantes, acumulados en hojas de especies perennes, pueden ser liberados nuevamente.
- No todas las plantas son válidas, deben ser tolerantes o acumuladoras.
- Posible incremento de solubilidad de algunos contaminantes, derivando en un mayor impacto.
- Requiere de áreas relativamente grandes.
- Puede favorecer el desarrollo de mosquitos (ambientes acuosos).

2.3.1 Las plantas para la fitorremediación

Hoy en día, gracias a estudios realizados, sabemos que existen plantas con capacidades remediadoras de suelos contaminados. Estas reciben el nombre de plantas vasculares, o cormofitas, y se caracterizan por poseer verdaderas raíces, tallo y hojas.

La raíz además de sujetar la planta, succiona los nutrientes del suelo o sirve de reserva de alimentos. El tallo permite separar las hojas, las flores y los frutos del suelo, lo que posibilita un mayor crecimiento de estos vegetales con respecto a las briofitas o no vasculares.

Las plantas vasculares presentan unos vasos conductores (sistema vascular), por donde circulan el agua, los nutrientes o los diferentes minerales, en el interior de la planta [15].

Se conocen más de 400 especies que pueden acumular selectivamente alguna sustancia contaminante. La selección de plantas es fundamental para la preservación y recuperación de distintos ecosistemas. Una planta que es apropiada para un determinado contaminante puede no ser efectiva o incluso no sobrevivir a otros, por lo que resulta importante cuidar este aspecto [16].

La eficiencia de remoción de contaminantes durante el proceso de fitorremediación dependerá principalmente de la especie de planta utilizada, el estado de crecimiento de las plantas, su estacionalidad y el tipo de metal a remover. Por lo mismo, para lograr buenos resultados, las plantas a utilizar deben tener las siguientes características [14]:

- Ser tolerantes a altas concentraciones de metales.
- Ser acumuladoras de metales.
- Tener una rápida tasa de crecimiento y alta productividad.
- Ser especies locales, representativas de la comunidad natural.
- Ser fácilmente cosechables.
- Fácilmente recolectables.

Por otro lado, otro factor a tener en cuenta en el uso de las plantas es el tipo y estructura del suelo en el cual se planten, ya que dependiendo de las características de este, el contaminante quedará distribuido de manera más o menos uniforme. Y por último, otro factor que hay que considerar es la cantidad diaria de luz solar, factor que favorece el crecimiento de estas plantas y que depende tanto de su localización geográfica como de la época del año.

Añadir que no solo las especies herbáceas son útiles en la tarea de descontaminación de suelos, sino también especies de mayor tamaño como las arbustivas y los árboles. Haciendo posible la descontaminación de horizontes más profundos.

A día de hoy, se espera mucho de la ingeniería genética para hacer un mayor uso de las plantas generando plantas “limpiadoras a medida” adecuadas para cada situación que se presente [16].

2.4 Electro-Fitorremediación

La combinación de la fitorremediación y la remediación electrocinética se ha propuesto para evitar, en parte, las limitaciones de la fitorremediación. Básicamente, la tecnología de la electrofitorremediación consiste en la aplicación de un campo eléctrico de baja intensidad al suelo contaminado en las proximidades de las plantas en crecimiento. El campo eléctrico puede mejorar la eliminación de los contaminantes por desorción y transporte de los contaminantes, incluso en distancias cortas. Algunas variables significativas que afectan a esta tecnología son: el uso de la corriente (continua o periódica), la evolución del pH del suelo por la electrólisis del agua en los electrodos, y la posible adición de agentes para mejorar la movilidad y la biodisponibilidad de los contaminantes.

En los experimentos realizados a principios del siglo XX por Lemström, se encontró que la mayoría de las plantas tratadas fueron más verdes y mostraron un aumento en biomasa.

En la tecnología de electro-fitorremediación, la eliminación o degradación de los contaminantes se lleva a cabo por la planta, mientras que el campo eléctrico aumenta la actividad de la planta mediante el aumento de la biodisponibilidad de los contaminantes. Puesto que el campo eléctrico moviliza de manera eficiente mayores cantidades de metales pesados solubles hacia las raíces de las plantas, lo que resulta en condiciones de estrés para las plantas, las plantas hiperacumuladoras con un período de crecimiento rápido son consideradas las mejores candidatas para su uso en combinación con técnicas electrocinéticas.

Cabe mencionar que el uso secuencial de ambas tecnologías puede ser posible. La fitorremediación se puede aplicar en el suelo después de la remediación electrocinética para eliminar la concentración residual de contaminantes y alcanzar un suelo más limpio. Por otra parte, el uso de la fitorremediación después de la remediación electrocinética puede contribuir a la recuperación de las propiedades del suelo alterado o dañado por el tratamiento electrocinético, y mejorar la estructura del suelo a través de la influencia del sistema de raíces. La tecnología de la electro-fitorremediación puede conducir a la estrategia de recuperación más eficaz y eficiente en comparación con el uso secuencial de estas tecnologías.

En la práctica, las configuraciones de electrodos pueden variar e influir en la eficacia de dicha tecnología.

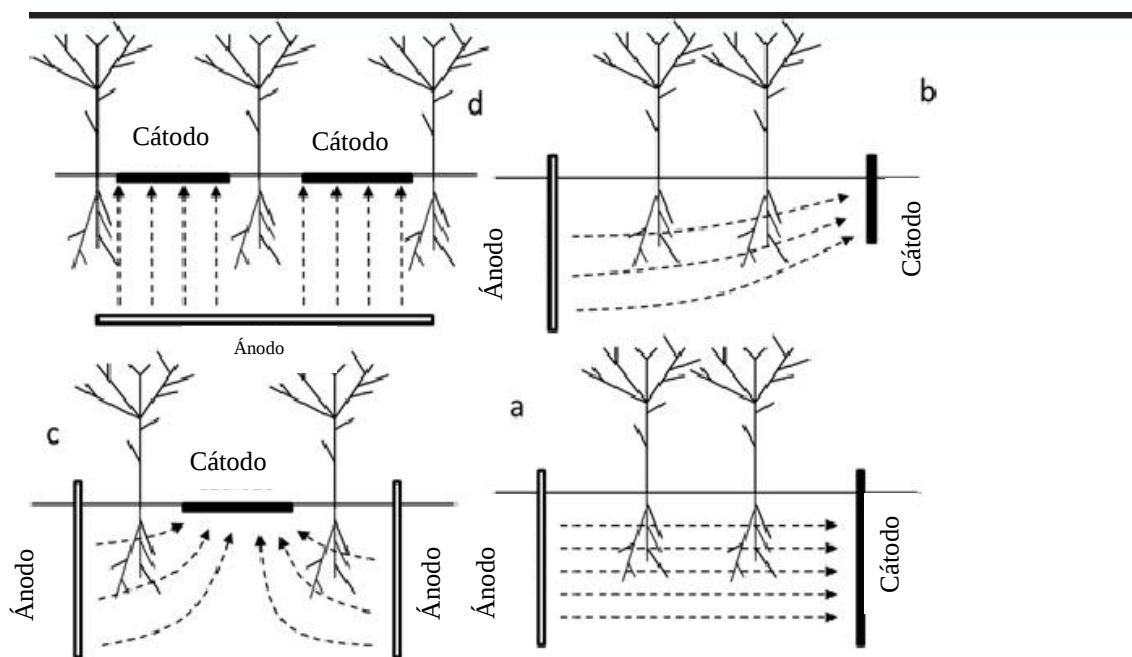


Figura 2-4 Disposiciones estudiadas de los electrodos [17].

Los resultados demostrados para la restauración de suelos contaminados por metales pesados haciendo uso de la tecnología de la electro-fitorremediación han resultado muy prometedores. Se necesita más investigación antes de que esta tecnología pueda ser utilizada a escala de campo. Es necesario probar y seleccionar plantas hiperacumuladoras de metales pesados, pero es aún más importante comprender la geobioquímica implicada en la degradación de compuestos orgánicos en la rizósfera, así como la influencia del campo eléctrico en la fisiología de las plantas y microflora del suelo. Son necesarios más estudios de laboratorio y de campo para poder explorar los aspectos fundamentales y prácticos de la electro-fitorremediación.

La electro-fitorremediación es una tecnología verde y sostenible innovadora para la remediación de sitios contaminados. Esta tecnología combina las ventajas de cada tecnología individual, mientras

que tratar de superar las limitaciones de cada una de ellas. Es una tecnología benigna para el suelo y el medio ambiente. El efecto adverso causado por la corriente eléctrica en los microorganismos del suelo que desarrollan la actividad enzimática es parcialmente contrarrestado por la planta [17].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Descripción inicial del proyecto

El trabajo realizado sigue la línea de investigación generada por trabajos de fin de grado anteriores, siendo mayormente una ampliación y profundización en el trabajo del campo de la electrorremediación y la fitorremediación. Este se ha realizado siguiendo la metodología empleado en trabajos anteriores. Consiste en comprobar la reacción de las tecnologías ante otros contaminantes, como es el cobre, y ante otro anteriormente utilizado como el cromo.

Esta experimentación se comprobará, como en anteriores ocasiones, a pequeña escala utilizando cuatro recipientes o celdas, idénticas entre sí, las cuales se distribuirán de la siguiente manera: una de referencia (contaminada también) (celda nº3), otra con plantas (fitorremediación) (celda nº4), otra con electricidad (electrorremediación) (celda nº1) y otra con ambos métodos (Electrofitorremediación) (celda nº2).

Nº Celda	Técnica	Plantación	Campo eléctrico
1	Electrorremediación	-	Si
2	Electrofitorremediación	<i>Brassica rapa</i>	Si
3	Referencia	-	No
4	Fitorremediación	<i>Brassica rapa</i>	No

Tabla 3-1 Disposición de las celdas.

La experimentación llevada a cabo ha tenido lugar en el laboratorio de Materiales y el laboratorio de Química, ambos en el edificio Isaac Peral de la Escuela Naval Militar, siendo la parte experimental y de plantación realizadas en el laboratorio de Materiales y la parte analítica realizada en el laboratorio de Química.

A medida que se iba avanzando en la experimentación, había que familiarizarse con los utensilios y material allí presente, y con la metodología y normas de trabajo de los laboratorios. Con la práctica obviamente fue haciéndose más sencillo seguirlas.

En el siguiente esquema se puede apreciar los pasos seguidos durante la realización del proyecto.

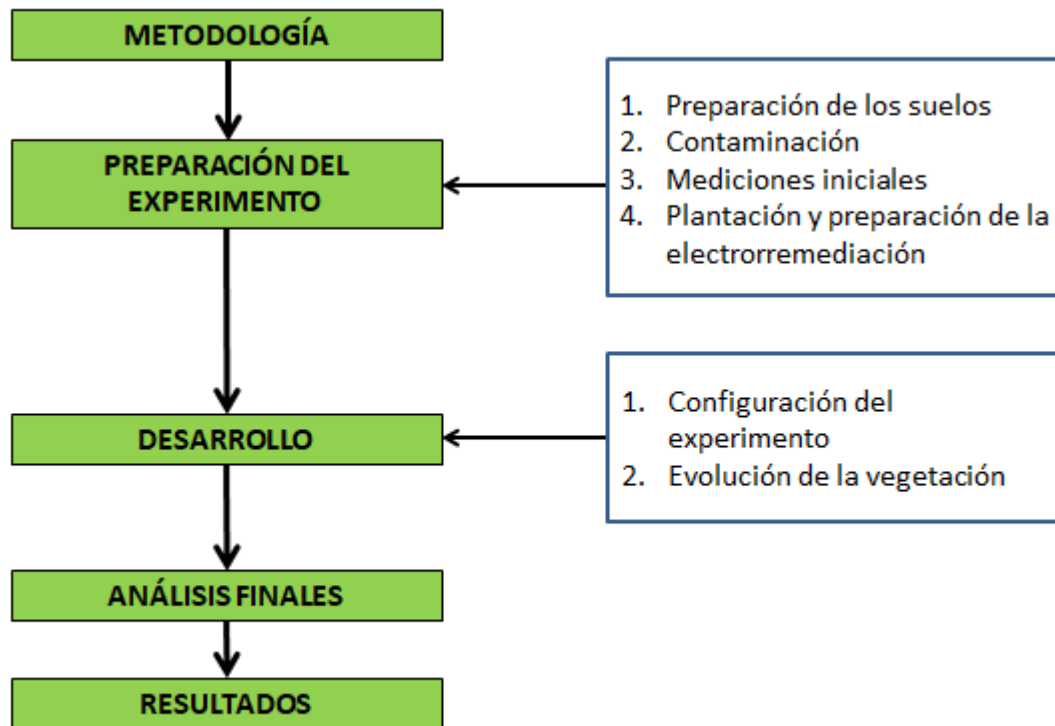


Figura 3-1 Esquema de desarrollo del proyecto.

3.1.1 Preparación de los suelos

Para la realización del experimento se ha contado con dos tipos de suelos:

- El suelo 1 es suelo extraído de una explotación agrícola, con un tacto ligeramente húmedo y con un importante nivel de nutrientes y materia orgánica. Presenta una ligera cantidad de arcilla y una mayor cantidad de arena.
- El suelo 2, un compost comercial para el cultivo de plantas, posee un alto contenido de nutrientes y materia orgánica. Con una buena permeabilidad y una alta humedad, presenta una textura esponjosa con un color más oscuro.



Figura 3-2 Suelo 2 y suelo 1.

Con estos dos tipos de suelos se rellenó las celdas, siguiendo una proporción del 90% de suelo 1 y un 10% de suelo 2. Antes de poder introducir las tierras en las celdas, se midieron las humedades propias de cada suelo, dado que las concentraciones de los contaminantes iban a resultar en proporción del suelo seco presente en cada celda.

Para la realización de dichas mediciones se utilizó el Analizador de humedad MA 110R presente en el laboratorio de Química.



Figura 3-3 Analizador de humedad MA 110R.

Con estas mediciones de la humedad, podíamos calcular la cantidad de suelo seco y las proporciones de tierra en cada celda.

Antes de introducir las tierras, se homogeneizaron y retiraron las pequeñas rocas y materiales ajenos a la tierra que se encontraban presentes, y se disminuyeron de tamaño los gránulos de mayor tamaño y se pesaron las distintas celdas, quedando su peso establecido como 0,266 kg.

Dichas celdas tienen unas medidas de 31,5 cm de largo, 17,5 cm de ancho y 10 cm de alto por igual.

Finalmente, se introdujeron las tierras en los recipientes, siendo introducidos 1,09 kg de suelo 1 y 0,2 kg de suelo 2, que junto al peso de la celda hacía un total de 1,556 kg. De esta cantidad de suelo, 1,017 kg era suelo seco, que era necesario saber para el cálculo de los contaminantes por celda.

Para realizar estas mediciones se utilizó una balanza analítica, de la cual había varias presentes en ambos laboratorios.



Figura 3-4 Balanza analítica.

Hay que comentar que se consiguió que las cantidades fuesen iguales en todas las celdas.

3.1.2 Contaminación de los suelos

Una vez preparadas las tierras en las distintas celdas, había que realizar una serie de cálculos iniciales para determinar la cantidad de contaminante que se iban a introducir en los recipientes que posteriormente se prepararían.

En este trabajo, siguiendo la línea de investigación de descontaminación de suelos con metales pesados, los contaminantes a analizar serían el Cu y el Cr, los cuales los encontraremos formando CuSO_4 (sulfato de cobre) y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato potásico). La concentración requerida en las tierras cuando se contaminen será de 400 mg de contaminante por kg de suelo seco.

Al haberse introducido en las celdas una cantidad de 1,017 kg de suelo seco, la cantidad de contaminante a introducir de cada tipo es de 406,8 mg por cada celda.

Para el compuesto de Cromo (Cr M = 52 g/mol), el dicromato potásico (peso molar de 294,2 g por mol), la cantidad para la contaminación de cada celda es 1,151 g de dicho compuesto.

Del compuesto del Cobre (Cu M = 63,5 g/mol), el sulfato de cobre pentahidratado (M = 249,5 g/mol), hizo falta introducir 1,598 g del mismo para así alcanzar la concentración requerida.

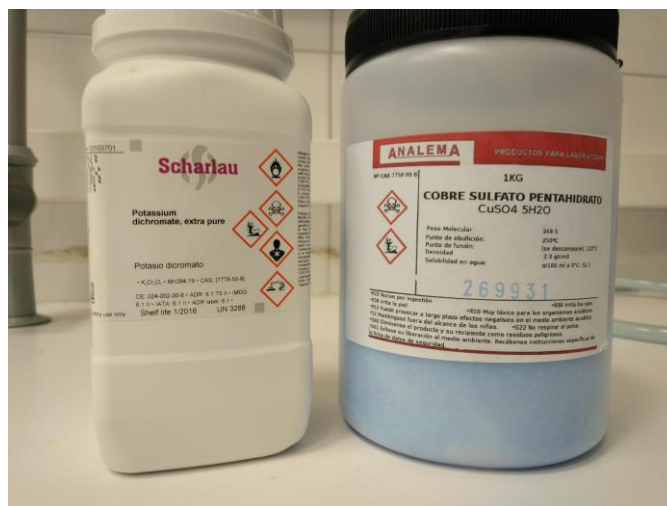


Figura 3-5 Compuestos de Cr y Cu.

Se realizaron disoluciones de 100 ml de cada compuesto para la contaminación de cada celda, siendo un total 8 disoluciones para la contaminación de las cuatro celdas (cuatro de cromo y cuatro de cobre). Se contaminaron cada celda con una disolución de cobre y una disolución de cromo y se removieron las tierras para homogeneizarlas.

3.1.3 Mediciones iniciales

Para tener un punto de vista completo cuando se haga el experimento, era necesario medir una serie de parámetros que afectan en el uso de las diferentes tecnologías y en los cuales se puede apreciar los efectos de su utilización. Estos parámetros son la humedad, el pH y la conductividad que presentan las tierras de las diferentes celdas, que pese a ser contaminadas igual, no iban a presentar las mismas propiedades.

En todas las celdas se tomó una muestra con la que analizar estos parámetros. Esto es especialmente importante para las celdas en las que se aplicaron las técnicas con electrorremediación y electrofitorremediación, celdas 1 y 2 respectivamente, dado que los valores variarán también en los extremos (cátodo y ánodo).

También se analizó la capacidad de amortiguación de la tierra de las celdas. Esto se realizó una vez con tierra de la celda de referencia, siendo esta medida extrapolable a todas las demás celdas, y obteniéndose los valores de pH límite.

Esto se realizó con dos muestras distintas en disolución con agua guardando una proporción de 1 g de tierra seca por 25 ml de agua desionizada (o destilada). En una disolución se midió el pH límite ácido añadiendo, de 0,5 ml en 0,5 ml, de una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico (HCl). En otra disolución se realizó la medición del pH límite básico, bajo el mismo procedimiento, utilizando una disolución 0,1 M de hidróxido de sodio (NaOH). Estas disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio fueron, anteriormente preparadas en matraces de 100 ml y 250 ml respectivamente.



Figura 3-6 Disoluciones de HCl y NaOH.

Para las medidas de humedad se utilizó el analizador de humedad anteriormente mencionado (Figura 3-3).

Para la realización de las mediciones de la conductividad se contó con el Mettler Toledo SG78. Se prepararon cuatro disoluciones, una muestra de cada celda, con muestras de suelo y agua destilada con proporción de 1 g suelo seco/25 ml de agua (las muestras de suelo seco se obtenían después de haber realizado las mediciones de humedad). A continuación, se agitaban usando el agitador magnético durante un período de tiempo aproximado de cinco minutos. Acto seguido, se dejaba decantar y se hallaban la conductividad usando el nombrado medidor Mettler Toledo (en $\mu\text{S}/\text{cm}$ = microsiemens por centímetro) y el pH de la muestra, utilizando el medidor disponible en el laboratorio, el pH checker de la marca HANNA, calibrado antes de realizar las medidas.



Figura 3-7 Medidor pH HANNA y agitador magnético BIPEE.

Pese a que el Mettler Toledo también puede medir el pH, por fallo del material no fue posible realizar las mediciones con este instrumento, y hubo que realizarlo con el medidor de HANNA, que aunque es menos preciso, también es válido para la experimentación.



Figura 3-8 Mettler Toledo SG78.

3.1.4 Plantación y preparación de la electrorremediación

Habiendo realizado todas las mediciones iniciales, se procede a la plantación. Por su rápido crecimiento y por ser una planta autóctona, entre otras características, la especie seleccionada para el desarrollo de la experimentación de la fitorremediación y la electrofitorremediación es la especie *Brassica Rapa* (grellos).



Figura 3-9 Brassica Rapa (grellos)

Se plantaron las semillas de dicha especie en los recipientes 2 (electrofitorremediación) y 4 (fitorremediación), haciendo previamente una separación con minas de grafito en aquellas en las que se experimentará electrorremediación (celdas 1 y 2), dejando seis tramos diferenciados cada 5 cm de recipiente de los 30 cm útiles de recipiente. Estas minas de grafito servirán para realizar las mediciones de las diferencias de potencial.

En ambos recipientes se plantaron 3 g de *Brassica rapa*, 0,5 g por cada tramo en el caso de la celda 2 en la que además había que observar cómo se desarrollaría la vegetación en función de la posición que ocupase en la celda.

Estas semillas se removieron en la tierra y, posteriormente a haberlas plantado, se regaron todas las celdas, quedando las celdas todas por igual regadas y dispuestas como en la siguiente figura.



Figura 3-10 Ejemplo de celda preparada.

Así pues, todas las celdas estaban dispuestas el día 24 de enero, siendo éste el día de comienzo del experimento, previa conexión de las fuentes de alimentación a aquellas celdas con electricidad y de la luz que simularía la luz natural para el crecimiento de las plantas.

3.2 Desarrollo del experimento

La experimentación tuvo lugar principalmente en el laboratorio de Materiales, donde se instalaron las celdas, las fuentes de alimentación y los fluorescentes. Aunque principalmente consistió en la toma de datos de diferencias de potencial y observar el crecimiento de las plantas en aquellas celdas donde se plantaron los grelos, también hubo que configurar las luces y las fuentes de alimentación.

3.2.1 Configuración del experimento.

Como se acaba de comentar, antes de comenzar era necesario ajustar la cantidad de horas de luz y horas de electricidad en las cuales iban a estar activos los fluorescentes y la fuente de alimentación, así como el valor en el que ésta última debía ser configurada.

En cuanto a la manera de configurarlos en tiempo, se utilizaron unos temporizadores con los que se regularía el tiempo y las horas de activación.



Figura 3-11 Temporizador.

La luz se configuró para estar encendida doce horas, simulando la luz del día. Este período de activación abarca desde las ocho de la mañana hasta las ocho de la tarde. La fuente de alimentación fue

configurada con otro temporizador para que estuviese encendido ocho horas diarias, desde las diez de la mañana hasta las seis de la tarde.

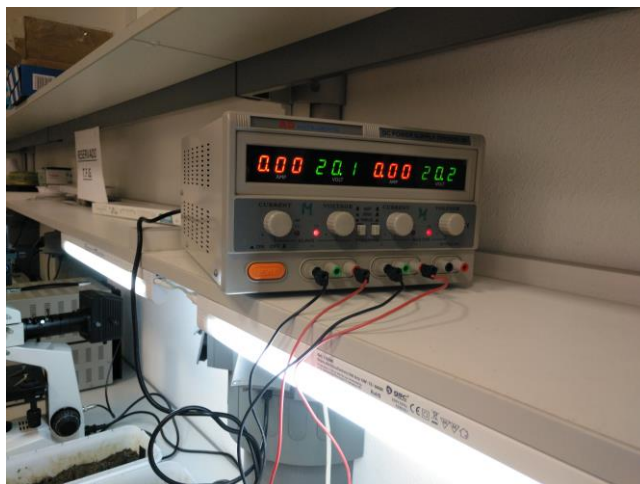


Figura 3-12 Fuente de alimentación TPR 3003-3D.

La decisión de la diferencia de potencial a aplicar fue tomada siguiendo los trabajos anteriores a éste [18] [19], y quedando ésta fijada en 20 V. Como se puede apreciar en la imagen, pese a fijar la diferencia de potencial en 20 V, la fuente sufría pequeñas variaciones en sus valores.

La toma de datos de la diferencia de potencial, tenía lugar cada día a las 16:30 horas aproximadamente. Se realizaban las mediciones de potencial entre los tramos designados con minas de grafito y posteriormente se observaba y media el crecimiento de las plantas de aquellas celdas que las contenían.

3.2.2 Evolución de la vegetación

Durante el tiempo de experimentación había que comprobar cómo se desarrollaba la vegetación de *Brassica rapa* implantada en las celdas 2 y 4 en las que se experimentó con la electrofitorremediación y la fitorremediación respectivamente.



Figura 3-13 Celdas 2 y 4 el segundo día de experimento.

Como se puede observar en la figura superior, al segundo día las semillas de la celda 4 (fitorremediación) se encontraban la gran mayoría germinadas, mientras que en la celda 2 apenas habían germinado.

Sería en los próximos días cuándo se experimentaría un mayor crecimiento y diferencia entre ambas celdas.



Figura 3-14 Tercer día de experimento.

Al tercer día de experimentación se puede observar como en la celda de la fitorremediación (4) hay un mayor crecimiento y germinación, observándose abundantes tallos en toda la celda. En cambio, en la celda 2 continúa habiendo una menor germinación de las semillas y un menor número de brotes de tallo. Se observa ya en esta celda como hay ligeramente un mayor número de tallos en la zona cercana al cátodo que en la zona del ánodo.



Figura 3-15 Cuarto día de experimentación.

En el cuarto día se observó un increíble crecimiento tanto en número como en tamaño en ambas celdas. En la celda 4 (izquierda) la altura media de los tallos era de 4 cm y la máxima de 5,5 cm, presentando un buen aspecto y algunas hojas pequeñas, y habiendo germinado prácticamente la totalidad de las semillas.

La celda 2 (derecha) que también experimentó un gran crecimiento, presentaba un menor número de tallos y con una menor altura, tanto media como máxima, siendo éstas de 3 cm y 4,5 cm respectivamente. Faltaban semillas por germinar y apenas se percibían hojas en los tallos. Presentaban en general un color más claro los tallos de esta celda.

A partir del quinto día, la altura media de los plantas de ambas celdas comienzan a ser muy parecidas, siendo a partir del séptimo día cuando se igualan en éste aspecto.



Figura 3-16 Séptimo día.

Desde este día las celdas presentarán la misma altura media, siendo la medida en éste de 8 cm de altura. La altura máxima todavía mantendrá una ligera diferencia hasta el noveno día de experimentación cuando ya se igualaron. Las alturas máximas para la celda 2 y 4 en éste día (séptimo día) son 10,5 cm y 11 cm respectivamente.

Ambas presentan buen aspecto y comenzando a sobresalir por encima y los bordes de la celda. Algunos tallos comienzan a doblarse por la altura que adquieren.

En la celda de la electrofitorremediación (celda 2), sigue observándose cierta cantidad mayor de vegetación cerca del cátodo que en el ánodo (final de la celda), y a su vez hay más vegetación en la celda 4 que en la celda 2.

A partir del día 2 de febrero, es decir, el noveno día de experimento, se alcanzan en ambas celdas el mismo tamaño de vegetación. Y el undécimo día, se observa como la vegetación de la celda 4 se presentará más inclinada (incluso tumbada) que la celda 2.



Figura 3-17 Undécimo día.

Desde éste día se comprueba que la altura de la vegetación no aumenta, quedando como altura máxima 13 cm y altura media de 11 cm aproximadamente. Parece que ahora la vegetación de la celda

2 presenta mejor aspecto que la vegetación de la celda 4, lo que podría deberse a la absorción de contaminantes presentes en las celdas.



Figura 3-18 Último día de experimento (21 febrero).

Conforme avanzó el experimento desde el undécimo día, se observó que la celda 4 recuperó mejor aspecto y que la vegetación de la celda 2, tuvo una tendencia a inclinarse hacia un lado (lado hacia el que había más luz). No experimentaron crecimiento en altura ninguna de las celdas, sólo aumentaron el número de hojas que presentaban los tallos.

3.3 Análisis finales

Terminada la etapa de experimentación, llegó la hora de realizar los análisis de los suelos de las celdas para determinar si habían resultado efectivas las técnicas empleadas para la descontaminación.

Primero hubo que retirar de las celdas todo lo que no fuese tierra, entendiéndose las minas de grafito y la vegetación existente en dos de las celdas. A la hora de extraer las plantas de las celdas había que tener cuidado de no extraer grandes cantidades de tierra fijadas en las raíces de la vegetación. Conforme se extraían las raíces, se retiraba a mano la tierra adherida a éstas.

Ya extraídos todos los cuerpos no pertenecientes a la tierra, se tomaron una serie de muestras con las que se realizaría los estudios de las características de los suelos como la humedad, el pH y la conductividad eléctrica. Para la realización del análisis de humedad, pH y conductividad se siguió el mismo procedimiento que para las muestras iniciales.

A parte de éstas muestras extraídas para analizar éstos parámetros, se tomaron otras muestras de los suelos a los que se les realizaría los procesos para el análisis de contaminantes presentes en el suelo a la finalización de la experimentación.

Para la realización de los análisis era necesario realizar una digestión de las muestras del suelo, para lo cual se utilizó ácido nítrico y agua oxigenada.



Figura 3-19 Ácido nítrico y agua oxigenada empleados en la digestión.

El proceso de digestión se comenzaba introduciendo la muestra tomada de tierra en un matraz erlenmeyer de 250 ml y adicionando 20 ml de agua destilada. Seguidamente, se agitó a mano durante un minuto y se calentó hasta llegar a ebullición. Acto seguido se introdujeron 10 ml de ácido nítrico y se deja en ebullición hasta que el matraz contenga una pequeña cantidad de líquido (10 ml o menos).

Cuando apenas queda líquido en el matraz, se introducen 5 ml de agua oxigenada. En éste momento hay que tener especial cuidado porque puede reaccionar de forma muy rápida pudiendo desbordar por afuera del matraz. Cuando ya dejó de reaccionar, se lleva a ebullición otra vez hasta que quede una pequeña cantidad de líquido en el matraz.



Figura 3-20 Muestras en el proceso de digestión.

El siguiente paso es realizar un filtrado, siendo muy importante que se haga con la totalidad de la muestra de tierra. Aunque este filtrado puede realizarse sin necesidad de realizar vacío, es más acertado y reduce errores el realizarlo haciendo vacío. La disolución obtenida de este filtrado se lleva hasta 100 o 250 ml de disolución añadiendo agua destilada y agitando para homogeneizarla. En nuestro caso se llevaron todas hasta 100 ml.

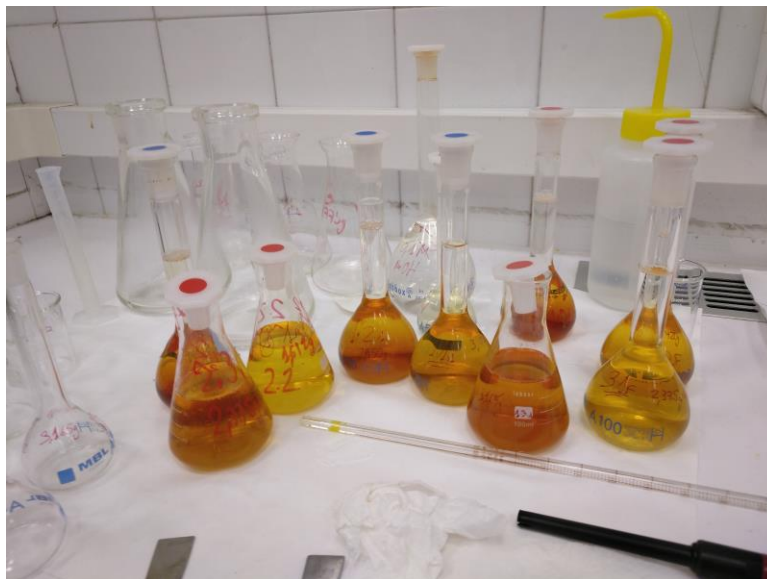


Figura 3-21 Disoluciones obtenidas tras la digestión.

Una vez realizado este proceso en todas las muestras, ya se podía empezar con los análisis del cromo y del cobre.

En nuestro caso, se pretendía realizar el análisis por espectrofotómetro llevando a cabo el método colorimétrico para el Cr (VI) y la formación de un ión complejo entre el cobre y el amoníaco. El problema que se presentó para la realización de estos métodos era que la existencia del otro metal impedía la realización de los mismos y para poder solventar éste problema era necesario generar una reacción que eliminase el otro contaminante a la hora de analizar uno.

No se pudo realizar por nuestros propios medios al no disponer de los reactivos necesarios en el laboratorio. Es por eso que se decidió enviar las muestras obtenidas al CACTI de Vigo para que se realizasen los análisis y así obtener los niveles de cromo y cobre presentes en las muestras. Al poco tiempo, aproximadamente una semana, se recibieron los informes de estos análisis mostrando los resultados que posteriormente se expondrán en este documento.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Análisis iniciales

4.1.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica

Lo primero que se analizó fue la humedad propia de cada uno de los suelos con los que se iba a realizar la experimentación. Recordando los dos tipos de suelos, el primero es un suelo de una explotación agrícola apta para el cultivo y el suelo 2 es un compost comercial usado comúnmente por agricultores y jardineros. Las humedades que presentaron aparecen reflejadas en la siguiente tabla:

Datos iniciales	Suelo 1	Suelo 2
Humedad	16,013 %	48,961 %

Tabla 4-1 Humedades iniciales.

Ambas humedades son las propias de los dos suelos sin adicionar ningún compuesto ni agua. Hay que tener en cuenta que los mejores resultados se dan para una humedad entre el 15 y el 20 % [13] y que al mezclar ambos suelos en las proporciones citadas en el apartado anterior y contaminar las tierras de las diferentes celdas, ésta variará.

Una vez realizadas las mezclas de los suelos en las celdas y homogeneizadas las mismas, se extraen muestras de los suelos para realizar las medidas no sólo de las humedades, sino también del pH y la conductividad que presentan. Dichas características aparecen reflejadas en la siguiente tabla:

	Humedad	pH	Conductividad
Celda 1	23,478 %	5,69	381 $\mu\text{S/cm}$
Celda 2	28,156 %	5,46	357 $\mu\text{S/cm}$
Celda 3	24,628 %	5,55	360 $\mu\text{S/cm}$
Celda 4	29,497 %	5,50	352 $\mu\text{S/cm}$

* $\mu\text{S/cm}$ = micro siemens/centímetro

Tabla 4-2 Propiedades iniciales de las celdas.

Como se observa, los valores de humedad han variado respecto a los iniciales de los dos suelos, siendo algo superiores a los ideales y siendo algo similares entre sí. Pese a haber mantenido la proporción de 90 % de suelo 1 y 10 % de suelo 2, se observa que al mezclarlos ha habido un aumento en la humedad significativo y también teniendo en cuenta que se han vertido ya las dos disoluciones de

100 ml en cada celda. Al terminar la realización del experimento se observará como variará ésta humedad sobre todo en aquellas celdas con electricidad, en las que se espera se genere movimiento del agua hacia un extremo principalmente.

En cuanto al pH obtenido, las celdas presentan valores muy similares centrados en 5,5 aproximadamente. Esto nos muestra que los suelos presentan un ligero carácter ácido al inicio del experimento. Éste carácter se espera que cambie conforme avance el experimento haciéndose más diferenciado en los extremos de las celdas que hagan uso de la electrorremediación y que también mejore en las celdas que usen la fitorremediación.

En el estudio de la conductividad observamos el mismo fenómeno que para el pH, que se presentan unos valores muy similares en las cuatro celdas, centrados en un valor de 362.5 micro siemens por centímetro, indicando que el suelo final es ligeramente salino.

4.1.2 Capacidad tampón del suelo.

La medición de la capacidad tampón del suelo se realizó sobre la tierra del suelo de referencia de la celda 3, siendo extrapolable ésta al resto de las celdas. Este parámetro nos ayudará a entender mejor los cambios de pH que se observen durante el experimento.

Los límites de pH obtenidos fueron 11,74 en la adición de la disolución básica de NaOH y 1,62 para la adición de la disolución ácida de HCl.

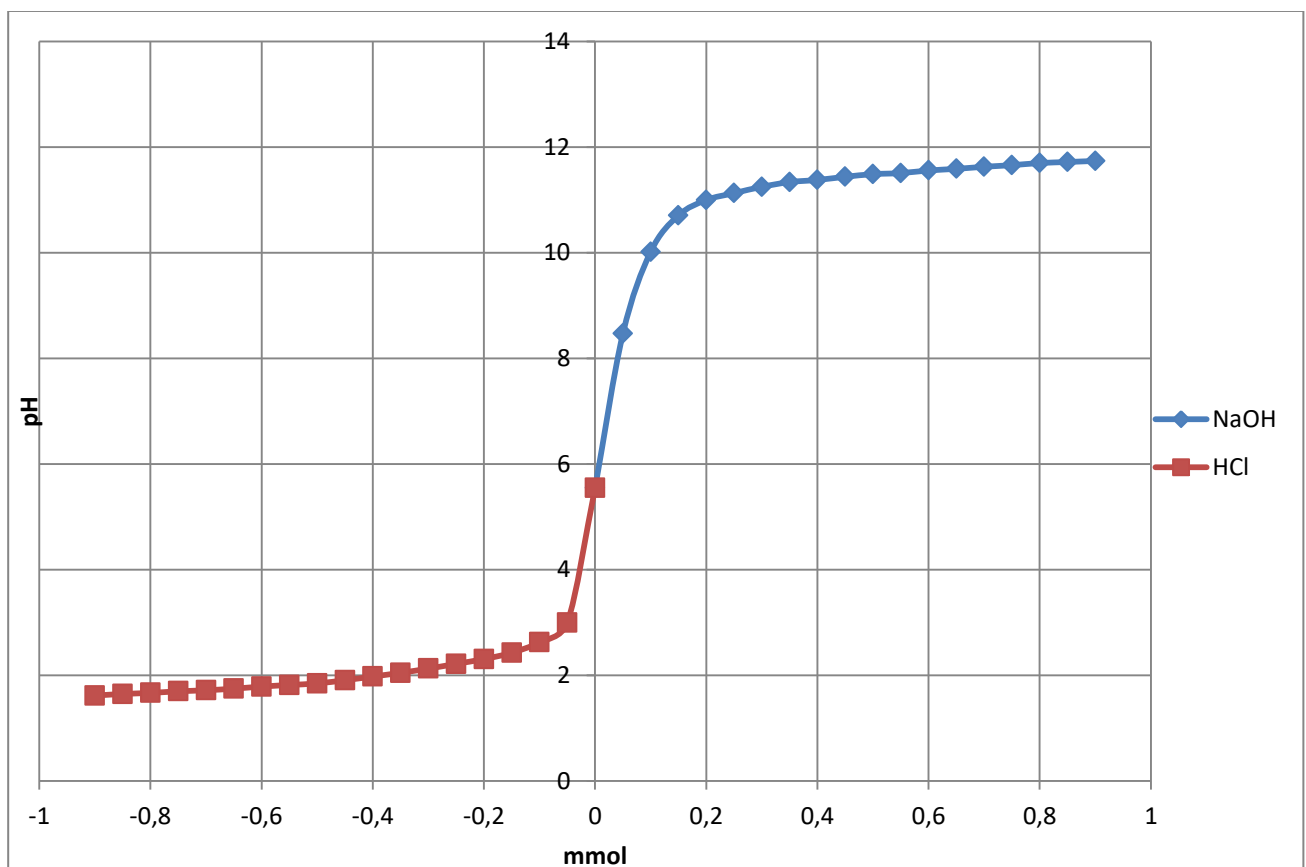


Tabla 4-3 Capacidad tampón del suelo.

Viendo la gráfica y sabiendo las características de los suelos que componen las celdas, se observa como al predominar el suelo 1 en las celdas (90 %), el cual contiene una menor cantidad de materia orgánica que el suelo 2 y una baja humedad, ejerce mayor influencia en cuanto a la evolución del pH, siendo en ese tipo de suelos más acentuadas. Pese a todo se observa como el suelo 2 tiene algo de influencia suavizando parte de la medición.

De haber predominado el suelo 2 ésta gráfica habría sido menos acentuada, dado que posee una mayor capacidad de amortiguación por su composición química.

Se prevé que conforme avance el experimento los niveles de pH varíen principalmente entre los valores de 3 y 10, dado que son los valores donde se empiezan a atenuar las mediciones.

4.2 Diferencias de Potencial

Durante el desarrollo del experimento, ésta parte consistió en realizar las mediciones de las diferencias de potencial que iban presentando las celdas con electricidad (1 y 2) y regar las celdas por igual.

La diferencia de potencial total escogida, como ya se mencionó anteriormente, fue de 20 V, midiéndose ésta para mayor facilidad de medición en las minas de grafito colocadas a cada 5 cm en las celdas.

Pese a todo, había que tener en cuenta que siempre iba a existir un margen de error, ya fuese por error humano en el momento de realizar las mediciones (acentuándose en la celda 2 al existir plantas que dificultaban las medidas), por las variaciones que se producían en la fuente de alimentación (pese a ajustar los valores a 20 V, se observa que al poco tiempo, los valores variaban ligeramente adquiriendo 20,1 V y 20,3 V las celdas 1 y 2 respectivamente), por el margen de error que el propio aparato de medida, en este caso el multímetro digital, y, por último, el error que nos pueda producir el uso de las minas de grafito en la experimentación.

A continuación se expondrá la evolución de la diferencia de potencial desde el comienzo de la experimentación el día 24 de enero, hasta la finalización el día 21 de febrero. En las gráficas aparecerán la evolución entre ciertos períodos de tiempo, el resto de medidas tomadas los días entre esos períodos aparecen reflejados en un anexo, para así evitar un número excesivo de datos en éste documento.

Primero, se analizará la diferencia de potencial obtenida en la celda 1, en la cual sólo se aplicó electrorremediación, y seguidamente la celda 2, en la que se aplicó la electrofitorremediación.

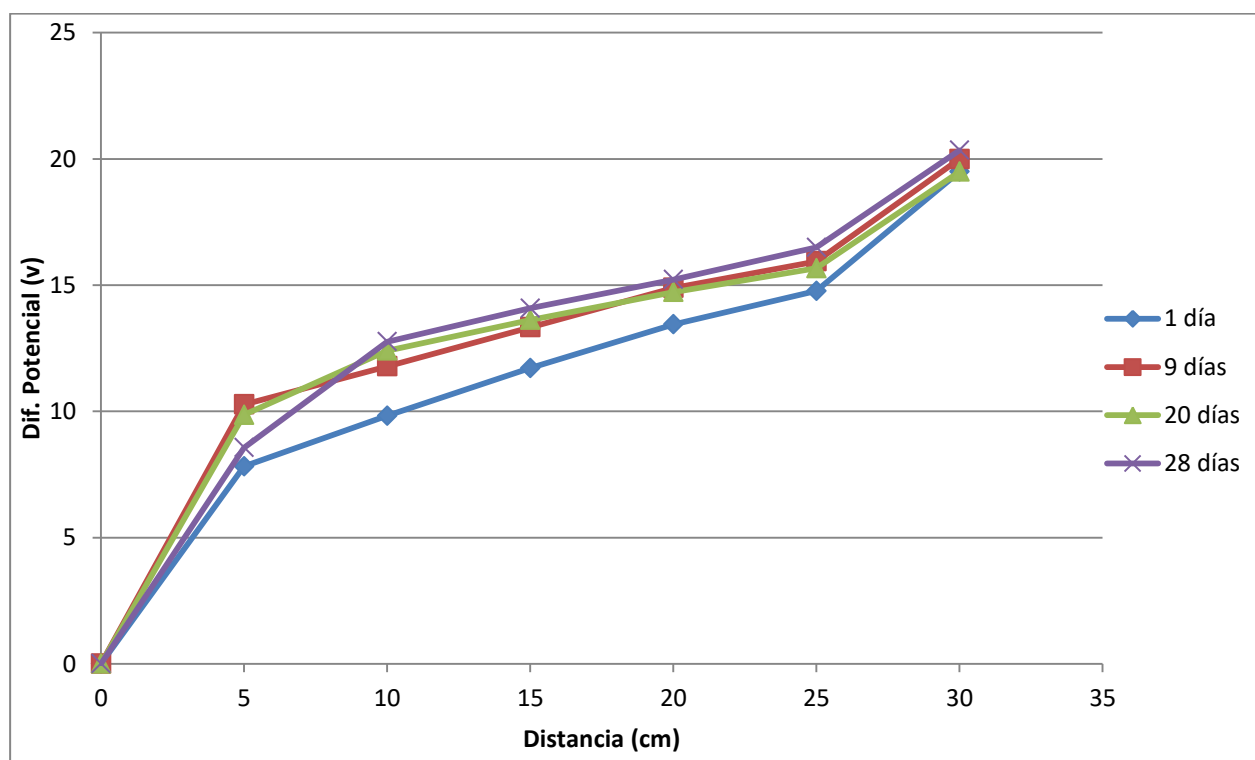


Tabla 4-4 Diferencia de potencial en la celda 1.

En ésta gráfica se observa como es en el primer y último tramo, los tramos más cercanos al cátodo y ánodo respectivamente, donde la pendiente es mayor. Sin embargo, la diferencia de potencial es más estable en la zona central, donde la pendiente es menor.

Esto se debe a la conductividad de esa zona, es decir, a la menor o mayor presencia de sales en esas zonas de suelo. Esto se podrá contrastar con las mediciones finales que se realicen en la celda y en las tres zonas diferenciadas, cátodo, centro y ánodo. Es muy probable que en la zona más cercana al cátodo (inicio) el valor de la conductividad sea menor, demostrándose así porque el valor de la diferencia de potencial es mayor, debido a la dificultad que tendrá la electricidad para avanzar por la falta de sales. Por supuesto, en el ánodo ocurrirá el efecto contrario, siendo mayor la conductividad en esa zona al moverse hacia esa zona la electricidad y los iones y sales.

También será contrastable conforme a la variación de los valores del pH, volviéndose más básico o neutro en la zona cercana al cátodo (inicio) y más ácido en la zona cercana al ánodo (final).

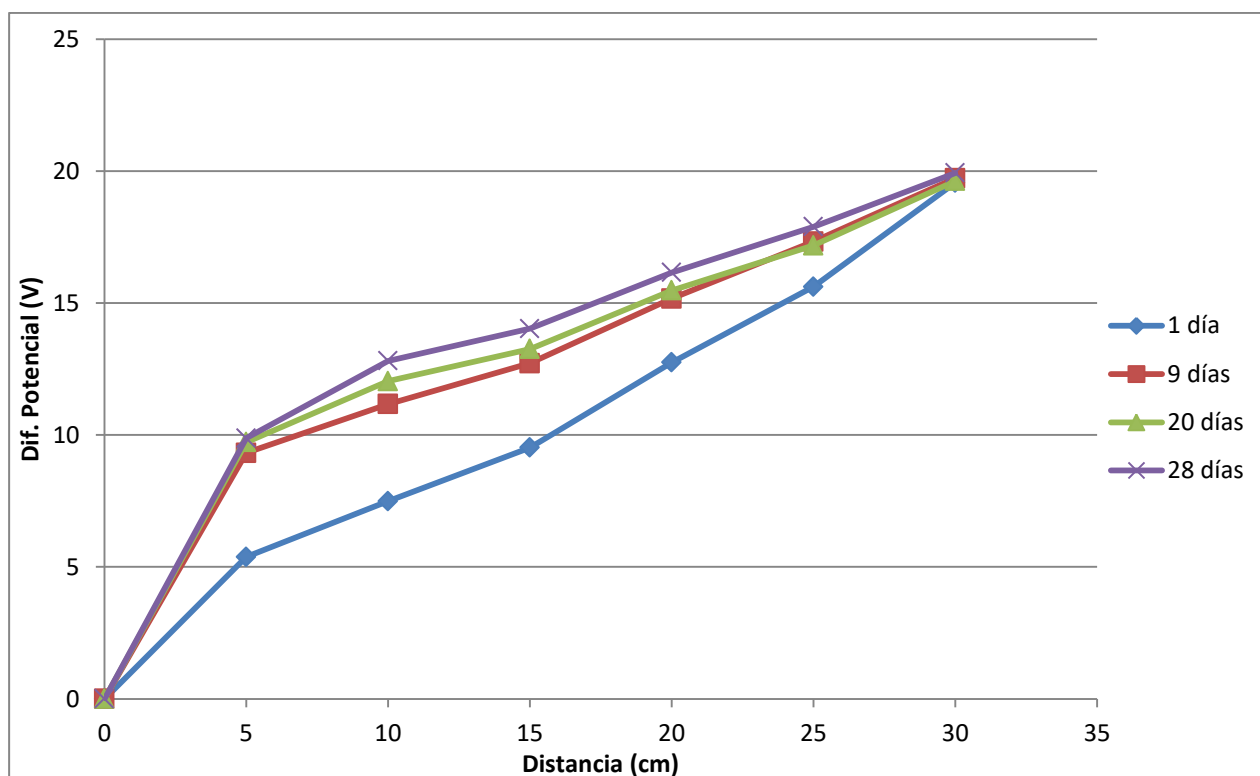


Tabla 4-5 Diferencia de potencial en la celda 2 (Cátodo – Ánodo).

En ésta gráfica, comparándola con la gráfica anterior de la celda 1, se puede observar como la pendiente es más constante a lo largo de toda la celda, volviéndose más acentuada en el primer tramo de la celda conforme avanza el experimento.

En ese hecho se puede apreciar cómo influye la presencia de las plantas en el desarrollo de la diferencia de potencial a lo largo de la celda, atenuando el efecto de la electricidad en el movimiento de iones en el suelo, debido a la retención que generan las mismas en el agua de la celda y en la materia orgánica. Pese a esto, conforme avanza el experimento, llega un momento en el cual se han movilizad los iones y sales haciendo que éste tramo (inicial) vaya adquiriendo pendiente, es decir, adquiriendo una menor conductividad y de ahí ese aumento en pendiente y valor de diferencia de potencial.

Así pues, el valor del pH también seguirá el mismo patrón que la celda 1, haciéndose más ácido en el cátodo (inicio) y más neutro o básico en el ánodo (final). Aunque si se midiese en todas las zonas del terreno, en ésta celda la evolución del pH debería ser más progresiva, conforme a la pendiente de la diferencia de potencial.

4.3 Análisis y resultados finales

Una vez dado por terminada la experimentación, se procede al análisis de los suelos para la comprobación de los resultados y ver si las tecnologías resultan efectivas bajo las condiciones en las que se realizó la experimentación.

Previo al análisis de los suelos era necesario retirar las plantas presentes en las celdas para que no influyan en los resultados de los análisis. Este proceso se realizó con el mayor cuidado posible, intentando no extraer grandes cantidades de suelos de las celdas al extraer las raíces.

También se removieron las tierras en cada zona de las celdas, separadas como se dijo previamente por minas de grafito, evitando mezclar los suelos de las diferentes zonas para así no variar las composiciones finales de cada zona.

Ya realizados todos los procesos previos a los análisis, se procedió a la realización de los mismos. En estos, al igual que en los análisis iniciales, se buscaba analizar los parámetros de humedad, pH y conductividad eléctrica, los cuales darían explicación a las mediciones de las diferencias de potencial y en parte a los niveles finales de contaminantes.

4.3.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica.

Para el análisis de estos parámetros, se seguirá el orden expresado en el título de éste apartado, comenzando primero con el análisis de las humedades y comparando las finales con las obtenidas inicialmente.

Celdas	Posición	Humedad Inicial (%)	Humedad final (%)
1	1-Cátodo		15,102
	2-Centro	23,478	11,839
	3-Ánodo		9,539
2	1-Cátodo		14,489
	2-Centro	28,156	16,319
	3-Ánodo		14,854
3		24,628	7,317
4		29,497	11,615

Tabla 4-6 Humedades de los suelos.

Como es obvio, al ver los resultados se observa como las humedades finales son menores que las iniciales. También es observable que las humedades finales son ligeramente altas debido al hecho de que se realizaron los análisis después de realizar las últimas mediciones de diferencia de potencial, con lo cual, al haber sólo un día de diferencia con respecto a la última vez que se regó

En la celda 1, en la cual se aplicó electrorremediación, se observa claramente como hay una evolución, disminuyendo la humedad conforme se acerca al ánodo. Tiene sentido si se observa la gráfica de diferencia de potencial, como los valores de potencial son mayores en la cercanía del cátodo entendiendo que el movimiento de la electricidad se complica en esa zona y también la masa de agua de la celda. Además, si se comprueban los valores de conductividad final se observará como se presentan los valores más bajos en el cátodo y los más altos en el ánodo.

En la celda 2, en la que se aplicó la tecnología de electrofitorremediación, se observa como los valores finales son muy parecidos siendo el mayor el central. Aunque este hecho puede contrastar con la idea de que la electricidad debería haber hecho que las humedades quedasen totalmente diferenciadas según las zonas, hay que tener en cuenta que la existencia de plantas en la celda ha atenuado el movimiento hacia los extremos, y siendo el centro de la celda el lugar donde había mayor

cantidad de vegetación, es comprensible que las plantas de esa zona hayan retenido una mayor cantidad de masa de agua aunque mayor de la esperada, por el efecto que la electricidad pueda tener sobre las plantas, reduciendo su capacidad de absorción.

En la celda de referencia o 3, es lógico que al no verse sometido a ningún proceso presente un valor intermedio o incluso más bajo, dado que no se retiene ninguna cantidad de agua como pueden hacerlo las celdas 2 y 4 en la que las plantas contribuyen a mantener una cierta humedad en el suelo.

La celda 4, que contiene únicamente las plantas, presenta un nivel moderado de humedad. Éste es aceptable teniendo en cuenta el consumo que realizan las plantas de agua y sabiendo que estas generan que se mantengan los suelos con cierto nivel de humedad debido a la gran cantidad de materia orgánica presente.

En cuanto a los valores de pH y conductividad finales, aparecen reflejados en la siguiente tabla:

Celdas	Posición	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
1	1-Cátodo	6,85	129,7
	2-Centro	5,56	238
	3-Ánodo	3,80	346
2	1-Cátodo	7,44	111,8
	2-Centro	5,93	241
	3-Ánodo	3,57	439
3		4,90	197
4		5,97	158,9

Tabla 4-7 Niveles de pH y conductividad finales.

A la vista de los datos finales y teniendo en cuenta las diferencias de potencial, son lógicos los razonamientos realizados en el apartado anterior de que, en las celdas 1 y 2, en las zonas cercanas al cátodo se presenten mayores diferencias de potencial al haber menor conductividad y tiendan a tener carácter más neutro o básico. También es lógico que sea en las zonas más cercanas al ánodo donde haya una mayor conductividad y un pH más ácido, por el movimiento generado a esa zona por la electricidad.

En cuanto a la celda 3, o de referencia, se reduce la conductividad y ligeramente el pH, seguramente causado por la presencia de los contaminantes y posibles reacciones que hayan tenido lugar con componentes ya presentes anteriormente en el suelo.

La celda de la fitorremediación (4) presenta un valor de pH más neutro que el inicial y una conductividad menor, debido a la absorción por parte de la vegetación de las sales y compuestos presentes en el suelo de la celda y al presentar una mayor cantidad de materia orgánica.

4.3.2 Metales presentes en el suelo

Así como en proyectos anteriores se contó con el apoyo del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de Vigo (el CACTI) para la realización de la cantidad de contaminantes presentes en el suelo de las celdas, pero previamente a esto se realizaron las digestiones de cada muestra, obteniendo así las muestras que fueron enviadas al CACTI.

Fue allí donde se realizó el análisis de la espectrofotometría de absorción atómica a las digestiones realizadas, recibándose un informe con los resultados finales. Estos resultados tuvieron que ser operados para quedar en las unidades deseadas de mg de contaminante por kg de suelo seco.

A continuación se mostraran las gráficas con los valores obtenidos y realizándose su posterior interpretación por celdas y por tipos de contaminantes, apareciendo también los valores de la celda 3 como referencia.

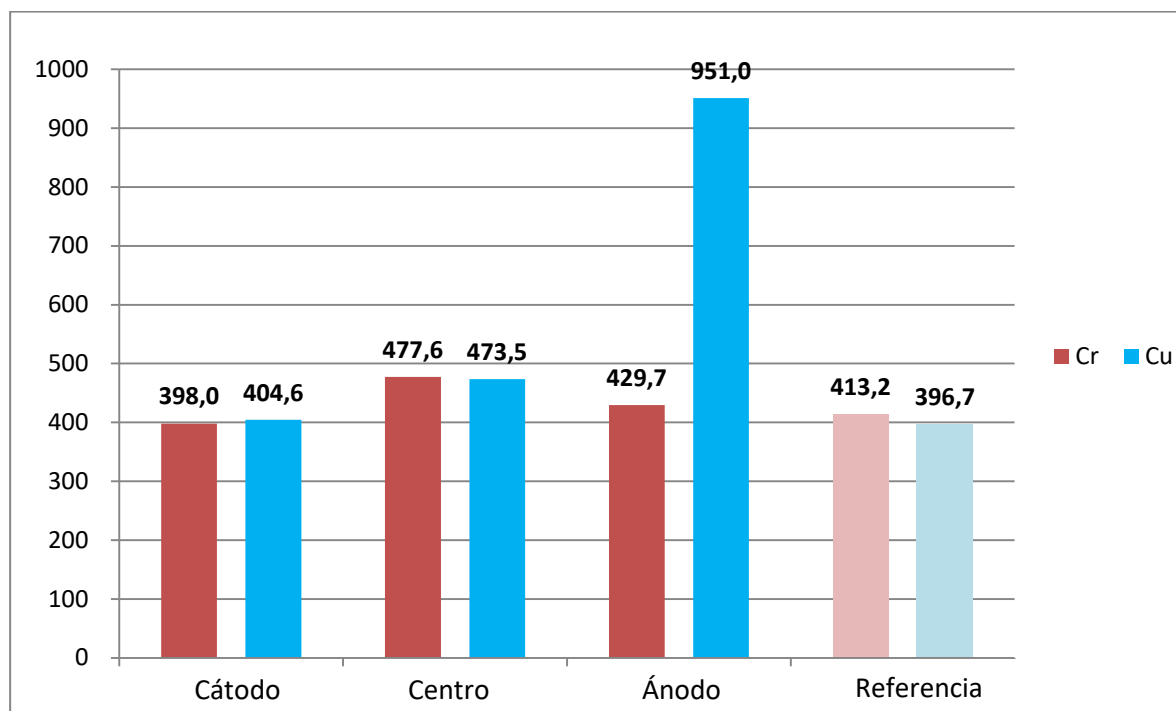


Tabla 4-8 Valores de la Celda 1.

Es observable que los niveles de Cromo (Cr) no se ven reducidos en esta celda y apenas se encuentran desplazados en la celda. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el Cr (VI), el cual se quería medir y se midió, se transformó en Cr (III) por reacción con la materia orgánica y otros componentes reducidos del suelo. El Cr (III) se inmoviliza con facilidad en el suelo, formando un precipitado y/o quedando adsorbido a las partículas del suelo. Así, el Cr no se transporta bajo el efecto del campo eléctrico quedando un perfil de concentración de Cr a lo largo del suelo muy próximo a la situación inicial.

En cuanto a los niveles de Cu presentes en la celda, se observa, un perfil horizontal en el lado del cátodo y en el centro de la celda, mientras que hay una concentración preferente de Cu en el ánodo. Si en cobre se encontrase en el suelo como catión divalente Cu^{2+} , el transporte tendría lugar hacia el cátodo y por tanto, sería ahí donde se encontraría acumulado el metal. Sin embargo, la situación es la contraria. Este resultado puede explicarse debido a la elevada cantidad de materia orgánica del suelo que puede formar complejos negativos con el Cu^{2+} siendo transportado entonces por electromigración hacia el ánodo. Así, se ha observado una concentración preferente de Cobre en una franja estrecha de suelo muy próximo al ánodo. El resto del suelo muestra una concentración de cobre muy próxima a la concentración inicial.

Considerando estos resultados, se puede concluir que sí es posible el transporte por electromigración del Cu, mientras que el Cr se queda inmovilizado en el suelo y no es posible transportarlo. Esto tendrá implicaciones en el tratamiento del suelo por fitorremediación y electrofitorremediación.

Respecto a la celda 2, en la que se experimentó la electrofitorremediación, los datos obtenidos fueron los que a continuación se muestran:

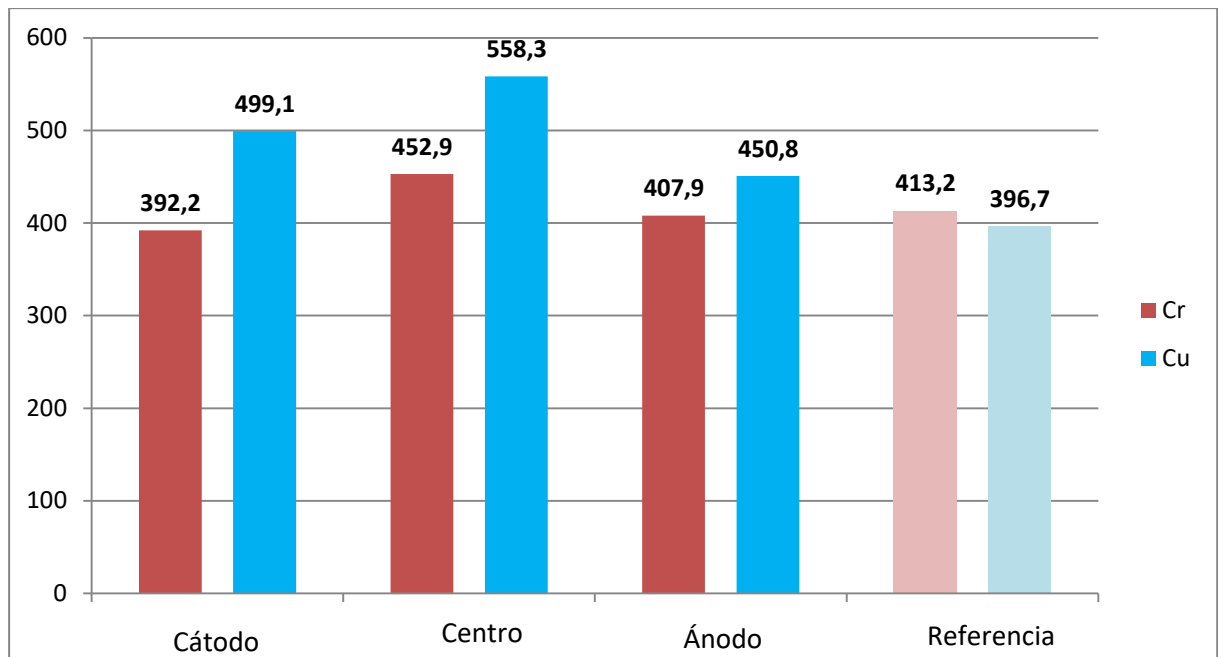


Tabla 4-9 Valores de la Celda 2.

En este experimento de electro-fitorremediación no se observa una eliminación efectiva de ninguno de los metales estudiados. El perfil de concentraciones de Cr es horizontal y similar a la concentración inicial. Igual que en el experimento 1, el Cr inmovilizado en el suelo no es posible transportarlo bajo el efecto del campo eléctrico y no se encuentra biodisponible por lo que la planta no puede absorberlo a través de las raíces. El Cu tampoco es eliminado por la planta. Pero los resultados parecen indicar que la combinación de fitorremediación y campo eléctrico moviliza el Cu presente en el suelo en su lugar original, antes de ser contaminado en el laboratorio con sulfato de cobre. Es por esto por lo que se registran concentraciones superiores a las iniciales. Este es un resultado muy interesante ya que la combinación de fitorremediación y campo eléctrico permite movilizar el Cu contaminante que está retenido en el suelo. El Cu es un problema serio de contaminación en el suelo cuyo origen está muy ligado al uso de pesticidas.

Por último, se presenta el análisis de la celda 4 en la que se implantó la fitorremediación como técnica de descontaminación:

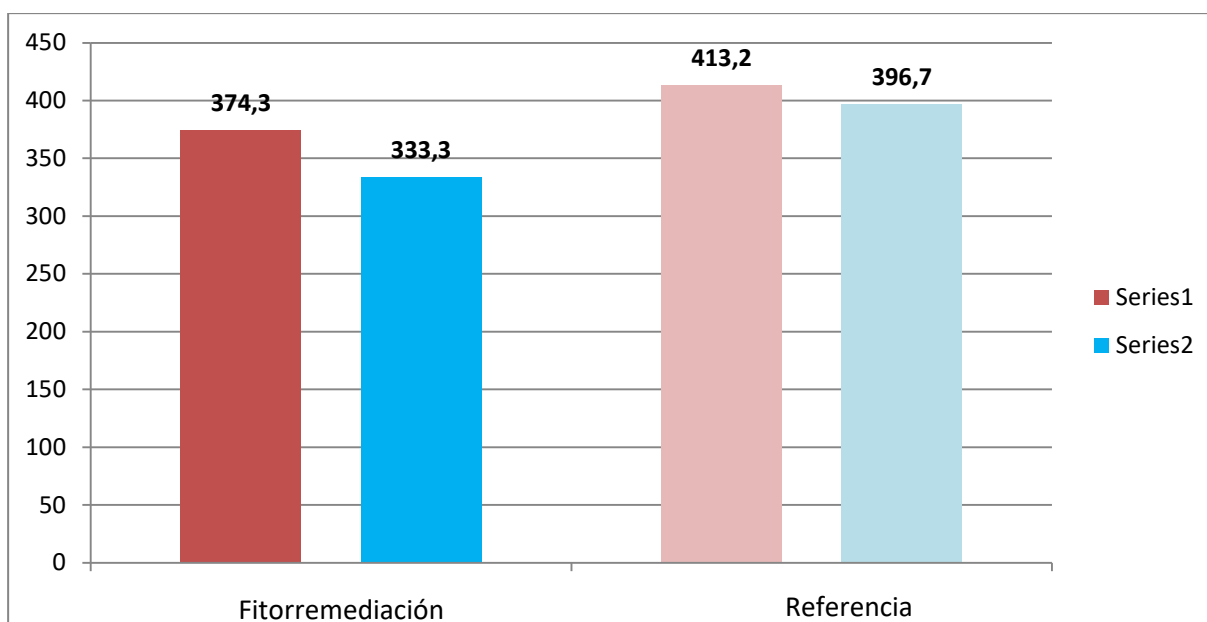


Tabla 4-10 Valores de la Celda 4.

En esta última celda ha sido en la que se han experimentado los mejores resultados de todas las celdas. Parece que existe una ligera disminución de Cr en el suelo, aunque tal reducción no es suficientemente significativa como para pensar en un tratamiento a gran escala de este tipo para suelos contaminados con Cr. Respecto a los niveles de Cu en la fitorremediación, se ha observado una reducción de la concentración de Cu ligeramente superior al Cr y mayor que en el tratamiento de electro-fitorremediación. Estos resultados sugieren una posible aplicación práctica de la fitorremediación para la eliminación de Cu, pero es necesario más investigación para mejorar la eliminación y establecer la influencia de las variables que controlan en proceso. Así mismo, es necesario establecer la influencia del campo eléctrico para diseñar tratamientos combinados fitorremediación-electricidad más efectivos que el uso de plantas sin corriente eléctrica.

Como conclusión general, para las técnicas utilizadas en este proyecto, se observa que bajo las condiciones de los suelos utilizados, la configuración de horas de electricidad, la especie de planta sembrada y los contaminantes comprobados, sólo ha resultado eficaz la fitorremediación del cobre y se observan ciertos resultados en el transporte del cobre en la electrorremediación, siendo aconsejable realizar más experimentos para determinar cuáles son las variables que afectan al proceso y las condiciones que resultan en una remediación efectiva de Cu y Cr.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

El objetivo de este trabajo es evaluar las tecnologías de fitorremediación y electro-fitorremediación para la descontaminación de suelos con metales pesados. En este trabajo se han seleccionado dos metales pesados especialmente preocupantes en la contaminación de los suelos: el cobre y el cromo. Basándonos en trabajos previos, se ha seleccionado la planta *Brassica rapa* para los estudios de fitorremediación. Trabajos anteriores han demostrado que un gradiente de potencial eléctrico de 0,67 V/cm es el valor adecuado para el tratamiento de electro-fitorremediación.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir:

1°. El cromo es un contaminante que se inmoviliza con facilidad en el suelo siendo, por tanto, muy difícil moverlo o eliminarlo tanto por fitorremediación como por la acción de un campo eléctrico. La inmovilización del cromo está relacionada por la formación de Cr (III) por reacción del dicromato de potasio con materiales reducidos presentes en el suelo, como por ejemplo, materia orgánica, dando lugar a Cr^{3+} que se absorbe a las partículas de suelo o forma precipitados insolubles, que dificultan la eliminación de este metal.

2°. El cobre se ha añadido al suelo en forma de sulfato de cobre y tiende a combinarse con la materia orgánica formando complejos negativos, de modo que en presencia de un campo eléctrico, el cobre será transportado hacia el ánodo como ion negativo.

3°. Se ha observado una pequeña eliminación de cobre por fitorremediación con *Brassica rapa*, mientras que no fue posible eliminar el cromo debido a encontrarse inmovilizado en el suelo en una forma no biodisponible.

4°. El proceso de electro-fitorremediación no ha mostrado resultados significativos, mejores que la fitorremediación. La tecnología combinada electro-fitorremediación no ha sido capaz de mejorar la actividad fitorremediadora de la especie *Brassica rapa* para ninguno de los dos metales estudiados.

5°. La planta *Brassica rapa* ha mostrado un buen crecimiento en todas las condiciones ensayadas, incluso en los experimentos con electricidad, aunque sí se detectó un crecimiento más lento en los primeros días en el test con electricidad, especialmente en aquella zona del suelo más cercana al ánodo.

Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que es necesario realizar más estudios para poder alcanzar una eliminación efectiva de los dos metales estudiados: cobre y cromo. Los estudios futuros tendrán que ir orientados a incrementar la movilización de los metales y su biodisponibilidad para que puedan ser transportados bajo los efectos del campo eléctrico hacia las raíces de la planta y retenidos por la planta. Los estudios futuros también deberán de ir enfocados a identificar cuáles son

las variables de proceso, y sus valores óptimos, que permitan la movilización de los metales y su absorción por la planta en ambas tecnologías: fitorremediación y electro-fitorremediación.

5.2 Líneas futuras

De los resultados de este trabajo se pueden sugerir las siguientes líneas de trabajo para estudios futuros:

- Seleccionar especies de plantas locales adaptadas al suelo y las condiciones climáticas que tengan la capacidad de sobrevivir en suelos contaminados con metales y sean capaces de acumularlos en sus tejidos.
- Determinar las especiaciones de los metales en los suelos contaminados y cómo la presencia de plantas y/o campo eléctrico puede modificar la especiación y la movilidad de metales.
- Estudiar la influencia de varios tipos de campo eléctrico (AC, DC) y su intensidad en el desarrollo de las plantas y en su capacidad remediadora.

Se recomienda realizar un control más exhaustivo de los experimentos con toma de muestras más frecuente, incrementando el número de parámetros a medir y especies químicas a analizar.

Para finalizar, se insta a seguir desarrollando la tecnología combinada: electrofitorremediación, para identificar las variables y condiciones que permitan una remediación efectiva de suelos contaminados, no solo a escala de laboratorio, si no a escala de campo.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «R. A. Española, Diccionario de la Lengua Española,» [En línea]. Available: <http://dle.rae.es/?id=AU1m1dd>. [Último acceso: 16 enero 2017].
- [2] R. Ortiz, «Síntesis de la evolución del conocimiento en Edafología,» *Revista Eubacteria*, 2015.
- [3] I. García y C. Dorronsoro, «edafología.net,» [En línea]. Available: <http://www.edafologia.net/>. [Último acceso: 18 enero 2017].
- [4] E. Bellver, «Tendencias,» Tendencias Media, S.L., [En línea]. Available: <https://tendencias.com/eco/causas-principales-de-la-contaminacion-del-suelo/>. [Último acceso: 01 febrero 2017].
- [5] J. Trejo y T. Volke, *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, Instituto Nacional de Ecología, 2002.
- [6] .. L. Barbaro y M. K. y cols, «Importancia del pH y la conductividad eléctrica en los sustratos para plantas,» Buenos Aires: INTA.
- [7] E. Galán y A. Romero, «Contaminación de suelos por metales pesados,» *Revista de la sociedad española de mineralogía*, pp. pp. 48-59, 2008.
- [8] I. Rábago, *Capacidad de amortiguación de la contaminación por plomo y por cadmio en suelos de la comunidad de madrid*, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [9] D. J. Roqueta y C. Lull, *Estudio Bibliográfico de los Criterios Base para la Selección del Método de recuperación de un suelo contaminado*, Gandía: Universidad Politécnica de Valencia, 2016.
- [10] A. C. G, «Análisis y comparación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales,» Santiago de Chile, 2012.
- [11] D. A. de la Rosa, M. M. M. Teutli León y M. Ramírez Islas, «SCIELO,» *Revista internacional de contaminación ambiental*, Julio-Septiembre 2007. [En línea]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992007000300003. [Último acceso: 19 Febrero 2018].

- [12] J. S. y. c. I. Ortiz, «Técnicas de recuperación de suelos contaminados,» Madrid, 2007.
- [13] K. Reddy, y C. Cameselle, *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater.*, Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009.
- [14] R. A. Núñez, Y. Meas, R. Ortega y E. J. Olguín, «Fitorremediación: fundamentos y aplicaciones,» *revista ciencia*, julio - septiembre 2004.
- [15] C. Cameselle y S. Gouveia, *Métodos para el tratamiento de suelos contaminados*, Vigo: Riartas.
- [16] G. Fernandez Weigand, «Botanipedia,» Nomemplantor, Septiembre 2010. [En línea]. Available: http://www.botanipedia.org/index.php?title=PLANTAS_VASCULARES_Y_NO_VASCULARES. [Último acceso: 15 Febrero 2018].
- [17] Consejo Argentino para la información y el desarrollo de la biotecnología, «Consejo Argentino para la información y el desarrollo de la biotecnología,» Julio 2007. [En línea]. Available: <http://www.argenbio.org/index.php?action=novedades¬e=427>. [Último acceso: 14 Febrero 2018].
- [18] C. Martinez de Baños, «Evaluación de la fitorremediación mejorada con corriente eléctrica para la recuperación de suelos contaminados.,» Marín, 2016.
- [19] F. Mackinlay, «Recuperación de suelos contaminados en campos de tiro por electrorremediación y fitorremediación.,» Marín, 2017.

ANEXO I: CONTENIDO DEL PRIMER ANEXO

En este anexo se encuentran disponibles todas las mediciones de diferencia de potencial tomadas a lo largo del desarrollo del experimento en las celdas en las que se aplicó la electrorremediación (1) y la electrofitorremediación (2).

Celda	Distancia (cm)	1 día	3 días	4 días	5 días	6 días	7 días	8 días
1	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	7,82 V	10,38 V	10,27 V	9,52 V	9,86 V	9,86 V	10,12 V
	10	9,82 V	11,96 V	11,63 V	11,06 V	11,29 V	11,27 V	11,59 V
	15	11,71 V	13,48 V	13,19 V	12,83 V	12,98 V	12,87 V	13,16 V
	20	13,44 V	14,82 V	14,59 V	14,4 V	14,58 V	14,47 V	14,73 V
	25	14,77 V	15,82 V	15,55 V	15,5 V	15,68 V	15,63 V	15,8 V
	30	19,49 V	19,5 V	19,57 V	19,84 V	19,97 V	19,93 V	19,95 V
2	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	5,38 V	8,71 V	8,68 V	9,65 V	9,42 V	9,56 V	9,6 V
	10	7,49 V	10,29 V	10,11 V	11,08 V	10,93 V	11,21 V	11,3 V
	15	9,52 V	11,97 V	11,8 V	12,64 V	12,56 V	12,8 V	12,87 V
	20	12,75 V	14,52 V	14,33 V	14,91 V	14,96 V	15,17 V	15,27 V
	25	15,62 V	16,79 V	16,53 V	16,87 V	16,95 V	17,3 V	17,42 V
	30	19,56 V	19,73 V	19,61 V	19,73 V	19,69 V	19,79 V	19,81 V

Celda	Distancia (cm)	9 días	11 días	12 días	13 días	14 días	16 días	17 días
1	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	10,27 V	10,78 V	10,28 V	10,36 V	10,14 V	10,82V	10,24 V
	10	11,78 V	12,4 V	12,01 V	12,21 V	12,06 V	12,88 V	12,31 V
	15	13,33 V	13,86 V	13,41 V	13,64 V	13,5 V	14,15 V	13,58 V
	20	14,89 V	15,26 V	14,82 V	14,9 V	14,76 V	15,28 V	14,8 V
	25	15,94 V	16,22 V	15,87 V	15,99 V	15,84 V	16,18 V	15,91 V

	30	19,99 V	19,91 V	19,88 V	19,89 V	19,86 V	20 V	19,86 V
2	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	9,32 V	9,36 V	9,18 V	9,37 V	9,5 V	9,91 V	10,11 V
	10	11,17 V	11,36 V	10,96 V	11,25 V	11,4 V	12,09 V	12,44 V
	15	12,72 V	12,83 V	12,53 V	12,77 V	12,87 V	13,34 V	13,77 V
	20	15,17 V	15,21 V	15,06 V	15,35 V	15,59 V	15,39 V	16,04 V
	25	17,33 V	17,41 V	17,27 V	17,51 V	17,62 V	17,03 V	17,45 V
	30	19,73 V	19,78 V	19,9 V	19,94 V	20,14 V	19,79 V	19,5 V

Celda	Distancia (cm)	20 días	22 días	25 días	26 días	28 días
1	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	9,86 V	9,66 V	8,31 V	8,89 V	8,56 V
	10	12,4 V	12,62 V	11,87 V	12,49 V	12,76 V
	15	13,62 V	13,86 V	13,15 V	13,88 V	14,08 V
	20	14,72 V	15,06 V	14,28 V	15,02 V	15,22 V
	25	15,67 V	15,99 V	15,24 V	16,19 V	16,49 V
	30	19,49 V	19,55 V	18,99 V	19,49 V	20,34 V
2	0	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	5	9,73 V	9,86 V	9,98 V	9,81 V	9,88 V
	10	12,04 V	12,37 V	12,44 V	12,57 V	12,81 V
	15	13,26 V	13,58 V	13,64 V	13,75 V	14,03 V
	20	15,48 V	15,83 V	15,79 V	15,94 V	16,16 V
	25	17,18 V	17,7 V	17,56 V	17,71 V	17,89 V
	30	19,63 V	19,92 V	19,68 V	19,71 V	19,93 V

ANEXO II: CONTENIDO DEL SEGUNDO ANEXO

En este anexo se incluyen aquellas imágenes más relevantes de la evolución que siguió la vegetación, pero que por diversos motivos no se incluyeron en el cuerpo principal de este trabajo.

- Día 12 de experimentación (5 de febrero)



- Día 14 de experimentación (7 de febrero)



- Día 15 de experimentación (9 de febrero)



- Día 19 de experimentación (13 de febrero)

