



**Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar**

TRABAJO FIN DE GRADO

*Recuperación de suelos contaminados en campos de tiro por
electrorremediación y fitorremediación*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Fernando Mackinlay Llanza

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madrián
Claudio Cameselle Fernández

CURSO ACADÉMICO: 2016-2017

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Recuperación de suelos contaminados en campos de tiro por
electrorremediación y fitorremediación*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

La contaminación del suelo es hoy en día uno de los temas ambientales más importantes para la sociedad. La caracterización, evaluación y remediación de un suelo contaminado es uno de los principales retos ambientales por abordar en los próximos años. La eliminación simultánea de contaminantes orgánicos e inorgánicos puede alcanzarse con la combinación de fitorremediación y electrorremediación. En esta tecnología, las plantas actúan como elemento remediador atrapando metales y degradando contaminantes orgánicos, mientras que la remediación electrocinética aumenta la biodisponibilidad de nutrientes y contaminantes mejorando la actividad remediadora de las plantas. En este trabajo se va a estudiar la eliminación de contaminantes por medio de la fitorremediación, electrorremediación y electro-fitorremediación en un suelo previamente contaminado, empleando una metodología que se pueda aplicar, en un futuro, a los campos de tiro militares. Se pretende determinar cuáles son las condiciones en las que se puede aplicar un campo eléctrico sin que se produzcan cambios dramáticos del pH del suelo que afecten al crecimiento de las especies *Brassica rapa* y *Lolium Perenne L*, que han sido seleccionadas como especies con capacidad remediadora de suelos contaminados con metales pesados y contaminantes orgánicos.

PALABRAS CLAVE

Descontaminación, fitorremediación, electrorremediación, pH, metales pesados, diferencia de potencial.

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer a mis tutores, el sr. D. Santiago Urréjola Madriñán y al sr. D. Claudio Cameselle Fernández, por su elevada constancia y dedicación que han hecho posible la realización del presente trabajo.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción	6
1.2 Objetivos	8
2 Estado del arte	9
2.1 Características generales.	9
2.1.1 El suelo	9
2.1.2 Los contaminantes	11
2.1.3 Las plantas	13
2.2 Técnicas de remediación de suelos.	14
2.2.1 Electrorremediación.....	15
2.2.2 Fitorremediación.....	16
2.2.3 Electro-fitorremediación.....	18
3 Desarrollo del TFG.....	20
3.1 Descripción inicial del proceso experimental	20
3.1.1 Propiedades del suelo	21
3.1.2 Preparación de las celdas	¡Error! Marcador no definido.
3.1.3 Mediciones iniciales	¡Error! Marcador no definido.
3.1.4 Plantación	25
3.2 Desarrollo del experimento.....	27
3.2.1 Programación y toma de diferencias de potencial.	27
3.2.2 Desarrollo de la vegetación	28
3.3 Estudio de las características finales.....	30
4 Análisis y resultados.....	32
4.1 Estudio de valores iniciales.....	32
4.1.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica.....	33
4.1.2 Capacidad tampón del suelo.	34
4.2 Desarrollo del experimento	35
4.2.1 Diferencia de potencial.....	35
4.3 Análisis y resultados finales.....	39
4.3.1 Humedad.....	39

4.3.2 pH y conductividad eléctrica	40
4.3.3 Cantidad en metales.	41
5 Conclusiones y líneas futuras	47
5.1 Conclusiones	47
5.2 Líneas futuras	48
6 Bibliografía.....	49
Anexo I: Evolución de la vegetación.....	52
Anexo II: Diferencias de potencial.....	57
Anexo III: Ficha técnica Mettler Toledo SG78.....	59
Anexo IV: Ficha técnica fuente de alimentación TPR3003-3D.....	61
Anexo IV: Ficha técnica del analizador de humedad MA 110R.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Contaminantes que afectan a la calidad del suelo [12].....	11
Figura 2-2 Esquema de clasificación de las tecnologías de remediación de suelos. [15]	14
Figura 2-3 Esquema de las diferentes tecnologías de remediación de suelos según su tipo de tratamiento. [15].....	15
Figura 2-4 Esquema de la aplicación in situ de un proceso de electrorremediación. [17].....	16
Figura 2-5 Fito-tecnologías de la planta. [18]	17
Figura 2-6 Posibles configuraciones de los electrodos en electro-fitorremediación [7].	18
Figura 3-1 Muestras de los dos tipos de suelos utilizados para el estudio experimental.	21
Figura 3-2 Balanza analítica.	22
Figura 3-3 Tarros de los contaminantes.	22
Figura 3-4 Ejemplo de la disposición de las minas de grafito en una de las celdas.	23
Figura 3-5 Agitador magnético.	24
Figura 3-6 Analizador de humedad MA 110R.	24
Figura 3-7 Medidor de pH y conductividad Mettler Toledo SG78.	25
Figura 3-8 Semillas de <i>Brassica rapa</i> y <i>Lolium Perenne L.</i>	25
Figura 3-9 Celdas una vez realizada la siembra.	26
Figura 3-10 Celdas 120 horas después de la siembra.	26
Figura 3-11 Celdas una vez realizada la siembra con tierra vegetal.	27
Figura 3-12 Fuente de alimentación TPR3003-3D	28
Figura 3-13 Ejemplo de toma de datos en la celda 1 con el multímetro digital.	28
Figura 3-14 Ilustraciones de las celdas durante el primer día del experimento.	29
Figura 3-15 Ilustraciones de las celdas durante el séptimo día del experimento.	29
Figura 3-16 Ilustraciones de las celdas durante el último día del experimento.....	30
Figura 3-17 Muestras en ebullición tras verter ácido clorhídrico.....	31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Organigrama de la metodología implementada.	21
Tabla 2 Numeración y composición de las celdas.....	27
Tabla 3 Humedades iniciales de los suelos.	32
Tabla 4 Humedades de los suelos contaminados.	33
Tabla 5 Capacidad tampón del suelo 1.....	34
Tabla 6 Capacidad tampón del suelo 2.....	34
Tabla 7 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 1.	36
Tabla 8 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 3.	37
Tabla 9 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 5.	38
Tabla 10 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 7.	38
Tabla 11 Datos experimentales de humedad de las muestras.	40
Tabla 12 Datos experimentales de pH y conductividad de las celdas con electrodos.....	40
Tabla 13 Datos experimentales de pH y conductividad de las celdas expuestas a fitorremediación.	41
Tabla 14 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 1.....	42
Tabla 15 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 2.....	42
Tabla 16 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 3.....	43
Tabla 17 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 4.....	44
Tabla 18 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 5.....	44
Tabla 19 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 6.....	45
Tabla 20 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 7.....	45

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El ser humano siempre ha necesitado del medio para subsistir. La transformación del entorno por la especie humana no es reciente, pero si era limitada y puntual. El hombre, tendente a lograr una mayor comodidad y desarrollo para nuestra especie, ha creado nuevas técnicas para el mayor aprovechamiento del medio.

En los últimos cien años la civilización ha ido alterando el ambiente de una forma notable que ha llegado a ser amenazante para el planeta. Esta capacidad para alterar el entorno ha producido, como efecto secundario, un proceso de degradación medioambiental. Hecho que repercute seriamente en el medio ambiente surgiendo muchos de los denominados problemas medioambientales.

Problemas medioambientales tales como la contaminación atmosférica, el calentamiento global o el agotamiento del suelo han pasado a ser protagonistas de la vida social y política en los últimos años y conocerlos bien, con rigor científico, es una necesidad para cualquier ciudadano.

Contaminar queda definido como alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales de una cosa o un medio por agentes químicos o físicos [1]. Alteración que prácticamente todas las actividades humanas producen provocando un cierto grado de degradación en ese medio. Esta contaminación puede ser a través de tres vías; aire, agua o suelo. Siendo posible darse en los tres medios simultáneamente.

La contaminación puede tener consecuencias fatales. Llegando a generar enfermedades respiratorias y cardiovasculares que en algunos casos acaban con la vida de las personas.

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 substrato que sustenta la vida en el planeta. A lo largo de su evolución, en el suelo se van diferenciando capas verticales de material generalmente no consolidado llamados horizontes, formados por constituyentes minerales y orgánicos, agua y gases, y caracterizados por propiedades físicas, químicas y físico-químicas que los diferencian entre sí y del material original [2].

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, social y cultural [3].

Entre estas funciones del suelo, destaca su poder de amortiguación o desactivación natural de la contaminación. Mediante la cual filtra, almacena, degrada, neutraliza e inmoviliza sustancias orgánicas e inorgánicas tóxicas, impidiendo que alcancen las aguas subterráneas y el aire o que entren en la cadena alimenticia [4].

El suelo es un elemento frágil del medio ambiente, 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, deterioro y destrucción son mucho más rápidos [3].

La contaminación de la corteza terrestre implica la degradación o destrucción de la superficie de la tierra y el suelo. En un gran porcentaje esta degradación del suelo está provocada de forma directa o indirecta por las actividades humanas. Por tanto, el ser humano es el principal causante de este tipo de contaminación.

A continuación, citare las principales causas y actividades de contaminación del suelo. En primer lugar, señalar que están divididas en dos grandes bloques. Un primer bloque donde se encuadran las causas provocadas por la acción del hombre:

- La actividad industrial es uno de los factores que más ha contribuido sobre todo desde el siglo XX. Esto es debido a la extracción de minerales de la tierra, actividad que genera excedentes y residuos los cuales provocan que el suelo no sea fértil.
- La actividad agrícola, en la cual en la actualidad se usan químicos como pesticidas o fertilizantes. Productos que en su mayoría que no pueden ser descompuestos por la naturaleza.
- Generamos millones de toneladas de basura al año y no toda se recicla. Por tanto, la eliminación de residuos es otro factor muy importante a considerar. Residuos que, dependiendo del área donde se depositen pueden llegar a formar lixiviados muy tóxicos, que se filtran en el suelo contaminando las aguas subterráneas.
- Por último, la deforestación, causada en su mayor parte por el hombre. Aunque en algunos casos hay incendios que se provocan de forma natural. Cuando la tierra se queda sin vegetación es más susceptible a la erosión y se convierte en tierra seca y estéril quedando inutilizable. Provocando además una disminución de la actividad fotosintética [5].

En el segundo bloque se encuadran las causas no inducidas por la acción humana denominadas de origen natural. Fenómenos que siempre han estado presentes tales como la actividad volcánica, los terremotos, los tsunamis, los ciclones, la sequía y los incendios forestales afectan a la capa superficial del suelo cambiando sus propiedades [5].

Estos procesos de degradación pueden clasificarse además en función del tipo de consecuencias negativas que provocan en las propiedades del suelo. Quedando divididos en biológicos, como la disminución del contenido en materia orgánica incorporada en el suelo; físicos, como el deterioro de la estructura del suelo por compactación y aumento de la densidad aparente, disminución de la permeabilidad o pérdida de suelo por erosión; y químicos, como la pérdida de elementos nutrientes, acidificación, salinización y aumento de la toxicidad. Estos últimos son los que se engloban dentro del término contaminación [2].

Como se puede ver son muchos los aspectos relacionados con la contaminación del suelo. Algunas soluciones que pueden evitar esta creciente contaminación son el reciclaje, el uso de materiales biodegradables, y el uso eficiente del agua y demás recursos [5].

El suelo, como parte del ecosistema terrestre, es un sistema complejo. Por ello cuando introducimos una modificación en él no es fácil predecir cuales van a ser las consecuencias. Va a ser por tanto muy frecuente no encontrar soluciones únicas a las dificultades. Por esto, en el estudio del suelo se unen muchas ciencias distintas como la biología, la geología, la física y la química.

La química juega un papel importante en el estudio de la calidad de este medio. A través no solo de la obtención de información sobre la presencia y concentración de sustancias contaminantes que pongan de manifiesto la existencia de episodios de contaminación [6]. Sino también a establecer el efecto de los diversos agentes en función de los periodos de tiempo.

En las últimas décadas se han desarrollado diversas tecnologías de recuperación de suelos contaminados que actualmente se aplican exitosamente. Sin embargo, a pesar de la existencia de estas tecnologías, se continúan realizando investigaciones orientadas a mejorar la eficiencia de las ya existentes. Así como el desarrollo de técnicas innovadoras, por lo cual muchas de ellas se encuentran en etapa de investigación para determinar su factibilidad técnica y económica.

Dentro de las tecnologías para la recuperación de suelos contaminados se encuentra la electrofitorremediación. Tecnología que, resultante de combinar la fitorremediación y electrorremediación, ha demostrado resultados muy prometedores para la restauración de suelos contaminados por metales pesados. Esta tecnología requiere de más investigación para que esta pueda ser utilizada fuera del laboratorio [7].

1.2 Objetivos

La contaminación de los suelos de los campos de tiro está asociada al uso de municiones y proyectiles. Esto da lugar a una contaminación por sustancias inorgánicas, como metales pesados, y compuestos orgánicos recalcitrantes.

El objetivo general del presente trabajo es evaluar la eliminación de contaminantes asociados a este tipo de suelos mediante la combinación de las técnicas de electrorremediación y fitorremediación. Llevando a cabo un estudio de laboratorio analítico-experimental en el que se exploraran los aspectos fundamentales y prácticos de estas tecnologías como son:

- Experimentar si es viable la plantación de cultivos en suelos en los que abundan los metales pesados.
- Ensayar la viabilidad de la técnica para suelos contaminados con contaminantes inorgánicos en cultivos de plantas individuales. Ensayar la viabilidad de los cultivos mixtos de varias especies de plantas.
- Identificar especies locales de plantas con capacidad remediadora para los contaminantes encontrados en los suelos de un campo de tiro.
- Determinar que especies de plantas responden mejor en la tarea de descontaminación del suelo.
- Determinar la influencia de la corriente eléctrica en el metabolismo de la planta y la absorción de contaminantes.
- Establecer que rango de valores debe tomar dicha corriente eléctrica en la remediación electrocinética que garantiza mayor efectividad en la fitorremediación.

En resumen, se pretende establecer una metodología para la aplicación de estas técnicas en campos de tiro.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Características generales.

Antes de considerar el uso de una tecnología de remediación para un sitio en particular, es indispensable contar con información de este sitio y llevar a cabo su caracterización, así como la del contaminante a tratar. Factores a los que hay que sumar el efecto de las plantas en el caso de que estas sean necesarias en dichas técnicas de remediación. A continuación se describen estos factores.

2.1.1 El suelo

El suelo 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 organismos vivos.

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 del suelo. El aire y el agua juntos ocupan el volumen de los espacios, y usualmente conforman de 25% a 50% del volumen total. La proporción relativa de aire/agua fluctúa considerablemente con el contenido de humedad del suelo. El material orgánico ocupa entre 3% y 6% del volumen promedio, mientras que los organismos vivos constituyen menos del 1% [8].

Todos estos factores definen los tipos de suelo, entre los cuales se distinguen:

- Suelos arcillosos: Formados fundamentalmente por arcilla. La arcilla está constituida 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 la arcilla está formada por partículas diminutas de menos de 0.005 milímetros de diámetro.
- Suelos limosos: Son suelos que contienen una proporción muy elevada de limo. Es un tipo de suelo muy compacto, sin llegar a serlo 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: El suelo arenoso está formado 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 esta 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. A diferencia de los suelos anteriores

requieren un riego continuo 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 materia vegetal descompuesta (humus). 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 [4].

Los suelos se caracterizan, además, por la variabilidad de sus propiedades físicas y químicas. Por tanto, si se quiere hacer un estudio profundo del suelo, no basta determinar únicamente el tipo. A continuación se describen algunas de las características requeridas para una completa caracterización del suelo:

- Tamaño de partícula: Los suelos se clasifican en función de su tamaño de partícula, siendo sus tres principales componentes 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, ya que la relación área/volumen de los diferentes tipos de partícula, tienen un impacto directo sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. En general, las arenas y gravas finas son más fáciles de tratar.
- Heterogeneidad: Puede influir en los cambios en el recorrido y la velocidad del fluido a través de dicho medio. Un suelo demasiado heterogéneo puede impedir el uso de tecnologías in situ que dependan del flujo de un fluido. Pueden crearse canales indeseables de fluidos en las capas arenosas y arcillosas, dando como resultado tratamientos inconsistentes.
- Densidad aparente: Es el peso del suelo por unidad de volumen, incluyendo agua y espacios. Es importante considerar que el suelo está compuesto por sólidos y espacios llenos de agua y/o aire, y que su densidad dependerá de su humedad. A partir de este parámetro podemos predecir el movimiento del agua en el suelo, la facilidad de penetración de las raíces, su capacidad de crecimiento, y su porosidad [9].
- Permeabilidad: Se refiere a la facilidad o dificultad con la que un líquido puede fluir a través de un medio permeable. La permeabilidad de un suelo es uno de los factores que controla la efectividad de tecnologías in situ. En general, cuanto más fina sea la textura del suelo, más baja será su permeabilidad.
- pH: El pH determina el grado de adsorción de iones por las partículas del suelo, afectando así 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, así como provocar problemas durante la excavación y transporte. La humedad del sitio a tratar es un factor importante para la elección de una tecnología en particular.
- Materia orgánica: La fracción orgánica de los suelos está constituida por desechos vegetales y animales, que generalmente se le conoce como humus. Un suelo con alto contenido húmico, disminuye la movilidad de los compuestos orgánicos [8].
- Conductividad eléctrica: La concentración de sales solubles presentes en la solución del suelo se mide mediante este parámetro. La conductividad eléctrica 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 [10].

A la hora de abordar el estudio de la contaminación de un suelo no basta sólo con detectar la aparición de las sustancias contaminantes, sino que su concentración debe superar la máxima cantidad o carga crítica permitida en el suelo sin que se produzcan efectos dañinos que no puedan ser neutralizados por el poder de amortiguación del suelo. De esto se deduce que distintos suelos van a reaccionar de forma diferente ante la presencia de un mismo contaminante o de una misma cantidad de contaminante [2]. Hecho que la propia heterogeneidad del suelo puede dificultar en muchos casos.

Por último, es necesario conocer el futuro uso del suelo a tratar. Condición que nos ayudara a elegir una técnica de recuperación.

2.1.2 Los contaminantes

Los contaminantes presentes en el suelo dependen en gran medida de la actividad, humana o natural, que se desarrolla a su alrededor. El término contaminante de un suelo por tanto se puede dividir desde varios criterios.

En primer lugar, los contaminantes pueden clasificarse en:

- 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 que se emplean en la producción de colorantes, explosivos, productos farmacéuticos, plaguicidas (herbicidas, insecticidas y fungicidas), 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 plantas (B, Cu, Fe, Mn, Mo y Zn) y animales (As, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cr, F, Ni, Se, Sn y V). La toxicidad de estos elementos depende de la concentración, la forma química y su persistencia [11].

La principal diferencia entre ambos tipos es la posibilidad de degradación. Siendo esta viable únicamente en los compuestos orgánicos. En los compuestos inorgánicos estos pueden ser estabilizados en suelo y/o secuestrados en tejidos cosechables.

Otra segunda división más específica, atendiendo al origen del contaminante es la de los principales agentes de contaminación en los suelos. Divididos por tanto en:

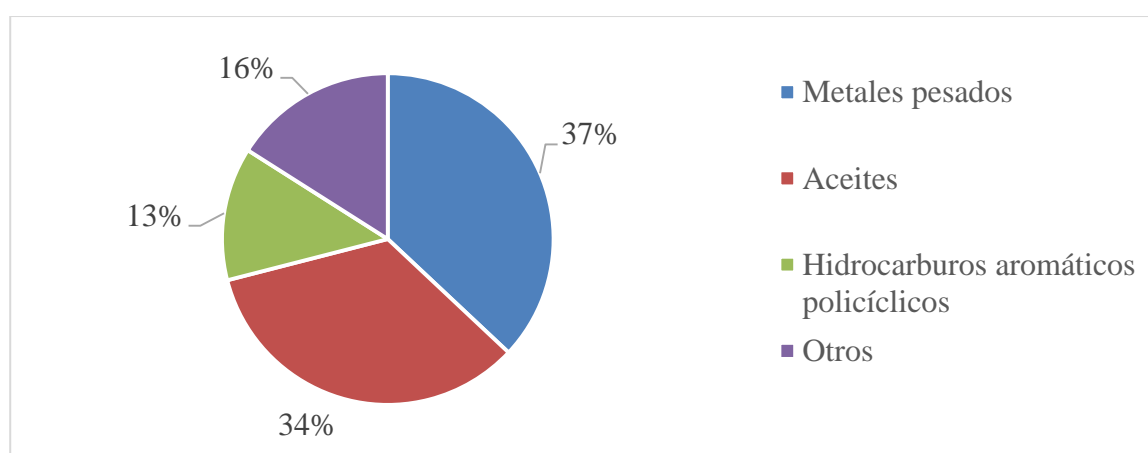


Figura 2-1 Contaminantes que afectan a la calidad del suelo [12].

Cada contaminante posee características únicas que dictan el mecanismo o combinación de ellos, que controlan su movimiento y degradabilidad. Los contaminantes provenientes de la naturaleza se denominan endógenos, y los provenientes de la actividad humana se denominan exógenos o antropogénicos. 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. Seguidamente se describen algunas de las características fisicoquímicas importantes a determinar en un contaminante que se encuentra en el suelo:

- **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. Por ejemplo, compuestos tolerados a bajas concentraciones por muchos microorganismos, pueden ser tóxicos a concentraciones mayores.
- **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, algunos de sus componentes pueden ser tóxicos o inhibitorios para ciertos microorganismos, retardando o impidiendo la biodegradación de otros contaminantes degradables. Es 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 hacia dentro 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 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 inmisible depende de su densidad y viscosidad. La densidad determina la tendencia de la fase inmisible 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 [8].

El tipo de contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado y la manera en la que el contaminante debe tratarse. Además, dichas propiedades determinan

cómo puede ser el movimiento del contaminante (definiendo sus perfiles vertical y horizontal) y si éste es o no persistente en el ambiente. La estructura química de un contaminante determina su toxicidad y por consiguiente permite fijar ciertos criterios para establecer los límites de limpieza.

2.1.3 Las plantas

La botánica es una rama de la biología que se encarga del estudio de las plantas. Dentro de este amplio ámbito, nos vamos a centrar en aquellas especies que se usan a día de hoy como elemento remediador de ambientes contaminados. Estas plantas se denominan plantas vasculares o cormofitas, y se caracterizan por que contienen verdaderas raíces, tallo y hojas. Su raíz, además de sujetar la planta, succiona los nutrientes del suelo o sirve de reserva de alimentos. Estas plantas presentan unos vasos conductores, que conforman su sistema vascular, por donde circulan el agua, los nutrientes o los diferentes minerales, en su interior [13].

Hay plantas vasculares que tienen la capacidad de limpiar los ambientes contaminados. Más concretamente denominadas acumuladoras, ya que acumulan o transforman sustancias tóxicas que aparecen en el suelo o el agua. Este uso de las plantas se conoce como fitorremediación, término que se desarrollará más adelante. Al tomar por las raíces el agua y los nutrientes, las plantas también extraen del suelo los contaminantes. Dependiendo de la sustancia, podrá almacenarse en las raíces, tallos y hojas, o transformarse en sustancias menos perjudiciales en el interior de la planta o en gases no tóxicos que se liberan al ambiente. La idea, en el caso de la acumulación, es destruir luego la planta y procesarla según el contaminante.

Se conocen más de 400 especies que pueden acumular selectivamente alguna sustancia. La mayoría son muy conocidas, como el girasol (para el uranio) y el álamo (para el níquel, cadmio y zinc), dentro de una lista donde están también la alfalfa, la mostaza, el tomate, el zapallo y el sauce. La selección de las 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 para otros, por lo que resulta importante cuidar este aspecto [14].

Para lograr buenos resultados en la tarea de descontaminación de suelos es deseable que las plantas, además de ser remediadoras, cumplan con las siguientes características:

- Fácilmente cosechables
- Similares a las especies locales
- Alta tolerancia a la contaminación
- Especies acumuladoras de metales
- Debe tener raíces de crecimiento rápido y ramificación abundante
- Fácilmente recolectables

Las plantas también ayudan a impedir que la lluvia, el viento y las aguas subterráneas extiendan la contaminación a otras zonas.

Las distintas especies de plantas necesitan de unas determinadas condiciones ambientales para desarrollarse y reproducirse. A esto se debe que determinadas especies de plantas puedan crecer de forma natural, o puedan ser cultivadas, en unas determinadas zonas y en otras no. En el caso de las plantas remediadoras los principales factores que determinan su supervivencia son el clima, y la concentración y tipo de contaminantes presentes en el suelo. El clima va a determinar la cantidad de agua y la temperatura ambiente. Por otro lado, el tipo y estructura del suelo va a tener gran relevancia. Ya que, dependiendo de las características de este, el contaminante quedara distribuido de manera más o menos uniforme [15]. Por último, otro factor a 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.

El futuro es promisorio, ya que se espera que con la ingeniería genética se pueda mejorar la capacidad de estas plantas y transformar a otras en “limpiadoras a medida” para cada una de las situaciones [14].

2.2 Técnicas de remediación de suelos.

En términos generales, las tecnologías de recuperación de suelos abarcan todas aquellas operaciones que tienen por objetivo reducir la movilidad, toxicidad o concentración del contaminante presente en este medio. Operación que consigue mediante la alteración de la composición de la sustancia peligrosa o del medio, a través de acciones químicas, físicas o biológicas [16].

Las tecnologías de remediación de suelos pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios: objetivo de remediación; lugar de aplicación; tipo de tratamiento y grado de desarrollo. En la siguiente tabla resumen se muestra esta clasificación:

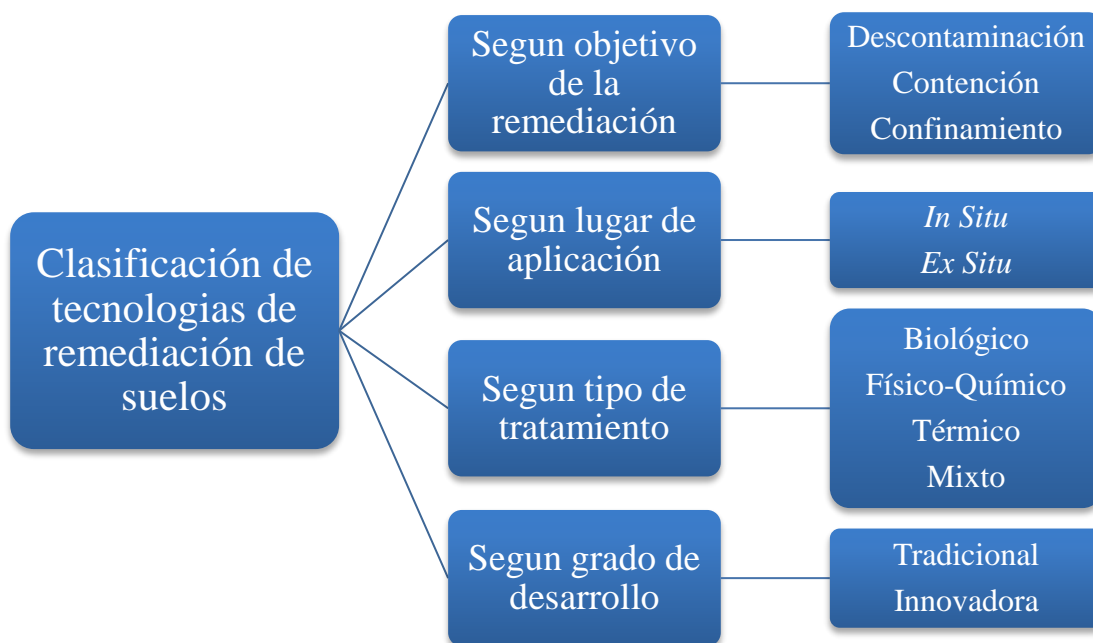


Figura 2-2 Esquema de clasificación de las tecnologías de remediación de suelos. [16]

Según el objetivo de remediación, las técnicas de descontaminación están dirigidas a disminuir la concentración del contaminante en el suelo. Las técnicas de contención que aíslan el contaminante sin actuar sobre él, generalmente mediante la aplicación de barreras físicas en el suelo. Y las técnicas de confinamiento, que reducen la movilidad de los contaminantes en el suelo para evitar su migración actuando directamente sobre las condiciones fisicoquímicas del suelo.

Si se considera el lugar de aplicación, las técnicas *in situ* son aquellas en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio donde se encuentra la contaminación. Por otro lado, en las técnicas *ex situ* se requiere de excavación previa del suelo para su posterior tratamiento del suelo. Ya sea en el mismo lugar (tratamiento on-site) o en instalaciones externas que requieren el transporte del suelo contaminado (tratamiento off-site). La aplicación de técnicas *in situ* es recomendable ya que, siempre que sea posible su implantación, presenta la ventaja de que el suelo puede ser tratado sin necesidad de llevar a cabo excavaciones ni ser transportado al lugar de tratamiento, lo que se traduce en un importante ahorro económico [17].

Si estas tecnologías de remediación se clasifican según el tipo de tratamiento, los tratamientos biológicos eliminan aquellos contaminantes susceptibles de ser biodegradados por la acción de microorganismos. Los tratamientos físico-químicos logran la separación, contención o destrucción de contaminantes aprovechando sus propiedades físicas y químicas. Los tratamientos térmicos utilizan altas temperaturas para descomponer, volatilizar o fundir los contaminantes. Por último, los tratamientos mixtos que, con el fin de superar las limitaciones de las tecnologías individuales, son aquellos que combinan dos o más de los tratamientos anteriores.

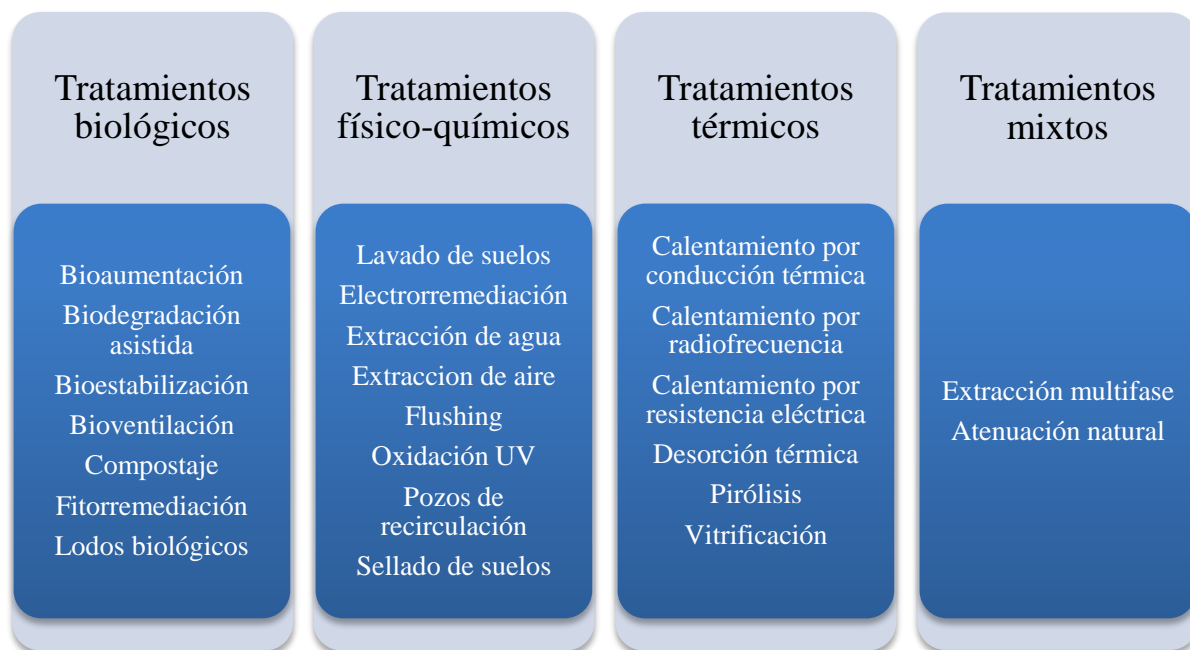


Figura 2-3 Esquema de las diferentes tecnologías de remediación de suelos según su tipo de tratamiento. [16]

Por último, es posible diferenciar estas técnicas según su grado de desarrollo. Las tradicionales se refieren a técnicas que están consolidadas, usadas a gran escala. Mientras que las innovadoras son tecnologías recientemente propuestas o en periodos de investigación [8].

Las técnicas que se llevaran a cabo en el presente proyecto son la electrorremediación, fitorremediación y electro-fitorremediación. Las cuales se desarrollarán por orden cronológico.

2.2.1 Electrorremediación

El origen de la remediación electrocinética o electrorremediación se sitúa a principios de los 90 [7]. Y desde hace ya más de 25 años se aplican técnicas de electrorremediación a nivel comercial en campos en los Estados Unidos.

La técnica de electrorremediación tiene por objetivo expulsar contaminantes del suelo. Es decir, es una técnica de descontaminación. Pero podemos encontrarla también aplicada con el fin de contener a estos contaminantes. En general, los metales más tratados son cadmio, cobre, plomo, cobalto, cromo, arsénico y zinc [16].

Este tratamiento físico-químico permite su implementación no solo a suelos, sino también a lodos y sedimentos contaminados. Ha demostrado ser eficiente para diversos compuestos orgánicos y muy eficiente para contaminantes inorgánicos [18].

Además, es flexible a gran cantidad de suelos, pudiendo llevarse a cabo mediante tratamientos tanto ex-situ como in situ.

Consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad a través de electrodos introducidos en el suelo contaminado, durante un determinado tiempo, permitiendo la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas [2].

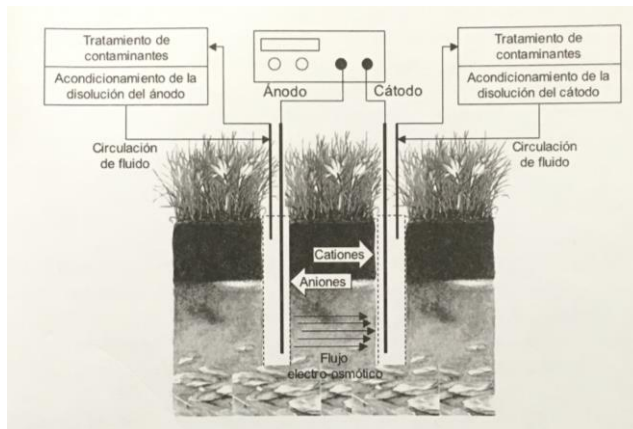


Figura 2-4 Esquema de la aplicación in situ de un proceso de electroremediación. [19]

Los procesos de transporte para lograr la eliminación de los contaminantes hacen posible el movimiento de los iones (tanto positivos como negativos) disueltos en el agua a través de los poros del suelo hacia uno de los posibles electrodos. Dichos procesos pueden ser:

- Electro-migración: 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 gradientes de concentración [20].

La electroremediación ha recibido una enorme atención en los últimos años por parte de centros de investigación y empresas, debido a sus ventajas sobre otras técnicas convencionales en el tratamiento de suelos contaminados. Entre estas ventajas destacan que es aplicable a suelos heterogéneos y de baja permeabilidad [19].

En contrapartida, la separación electrocinética precisa de un mayor nivel de vigilancia y mantenimiento que otras técnicas. Además, antes de implementar la electroremediación en un campo hay que evaluar diferentes parámetros. Estos son propiedades físico-químicas del suelo y concentración y profundidad de contaminantes.

2.2.2 Fitorremediación

Aunque hay mucho trabajo previo en ingeniería con plantas para el tratamiento de aguas, no fue hasta hace algo más de tres décadas cuando se comienzan a desarrollar técnicas de remediación de suelos con plantas. El término fitorremediación, acuñado en 1991, se considera una herramienta novedosa para resolver un problema común en varias partes del mundo.

Fitorremediación hace referencia a una serie de tecnologías que se basan en el uso de las plantas para reducir la concentración o peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas, sedimentos, **suelos** e incluso aire. Esto lo logra a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y los microorganismos asociados a su sistema de raíz que conducen a la reducción, mineralización, degradación, volatilización, y estabilización de los diversos tipos de contaminantes [21].

La fitorremediación como técnica de remediación de suelos tiene como función la contención y/o descontaminación de contaminantes presentes en el suelo. Este proceso es biológico y puede aplicarse

ante contaminantes orgánicos, inorgánicos y contaminación mixta. Esto convierte a la fitorremediación en una tecnología apta para campos agrícolas, áreas industriales y zonas en las que se han llevado a cabo ejercicios militares. Se ha demostrado también su eficiencia en la eliminación de metales radioactivos y tóxicos de suelos.

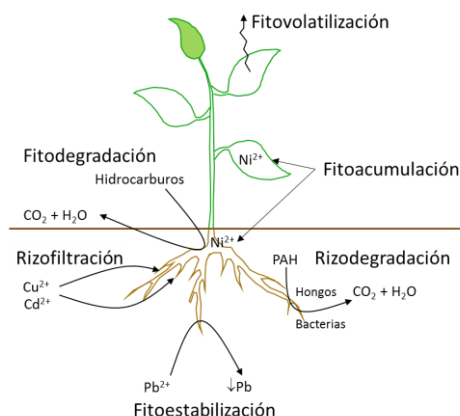


Figura 2-5 Fito-tecnologías de la planta. [19]

Aplicable a suelos tanto *in situ* como *ex situ*, la fitorrecuperación posee una serie de fito-tecnologías a través de las cuales se logra el deterioro de los contaminantes [7]. Seguidamente se nombran cada una de ellas:

- Rizofiltración: tiene un efecto similar a la *Fitoacumulación* solo que la acumulación y degradación de los contaminantes próximos a la raíz, se produce sobre la misma sin llegar a ascender por los tejidos de la planta.
- Fitoestabilización: consiste en inmovilizar los contaminantes que hay por los alrededores de la planta mediante la absorción de los mismos por las propias raíces
- Fitodegradación: tratamiento por el cual mediante la acción de la propia actividad natural y metabólica de la planta como por la segregación de enzimas segregados por la misma, es capaz de descomponer los contaminantes orgánicos que se encuentran a su alrededor
- Fitoacumulación: las raíces de la planta se encargan de absorber las sustancias inorgánicas y los metales para transportarlos hasta sus propios tejidos como pueden ser por ejemplo las hojas o los tallos.
- Fitovolatilización: las plantas que absorben los compuestos orgánicos que se encuentran en las inmediaciones de la misma son capaces de liberarlos al exterior en estado gaseoso gracias a la acción de las propias hojas [20].

La principal ventaja de la fitorremediación es que es una tecnología más barata que las convencionales. Además, es apropiada para descontaminar grandes superficies y efectiva ante diversos tipos de contaminantes [22].

Otro punto a favor de este método de descontaminación de suelos es que su impacto ambiental es mínimo, siendo posible la recuperación de un terreno sin causar perturbación en sus actividades normales. No produce contaminantes secundarios y por lo mismo no hay necesidad de lugares para desecho. Por último, al ser viable el tratamiento *in situ* evita la excavación y el tráfico pesado [19].

El uso de plantas en la recuperación de suelos contaminados es relevante, porque la mayoría de las plantas participarán activamente en el control de la erosión por viento y lluvia. Junto a la posibilidad de recuperación del suelo contaminado existe, por otro lado, el restablecimiento de la vegetación en dicha área.

Es necesario mantener las condiciones de crecimiento de las especies. Es un proceso relativamente lento y dependiente de las estaciones. El crecimiento de la vegetación puede estar limitado por extremos

de la toxicidad ambiental, es aplicable a ambientes con concentraciones de contaminantes de bajas a moderadas.

No todas las plantas son tolerantes o acumuladoras, la eficiencia de una especie en particular tiene que ser ensayada en cada tipo de suelo específico y en las concentraciones de contaminantes similares al suelo contaminado. Además, la fitorremediación está limitada por la profundidad de las raíces, requiriendo así un estudio previo de la disponibilidad de contaminantes en el suelo a tratar.

2.2.3 Electro-fitorremediación

La electro-fitorremediación surge de la combinación de los tratamientos de electroremediación y fitorremediación. Esta innovadora combinación pretende aumentar la disponibilidad de los contaminantes y también facilitar su transporte hacia la capa del suelo donde se encuentran las raíces [19].

Los electrodos se colocan estratégicamente en la zona contaminada entre las plantas cultivadas, y se aplica un gradiente bajo de potencial eléctrico. Así los contaminantes son transportados por electroósmosis y/o electromigración hacia la zona de las raíces. Esto hace que las plantas sean el principal elemento remediador de esta técnica.

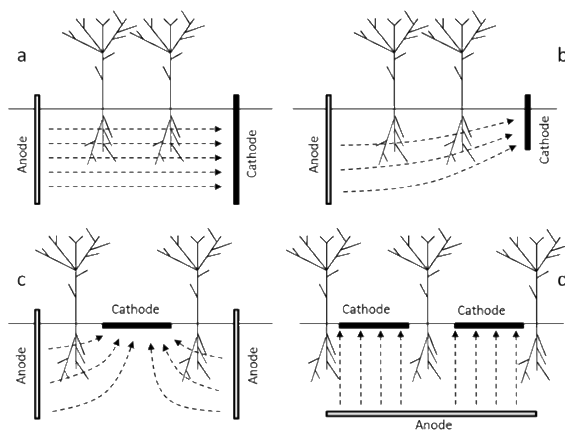


Figura 2-6 Posibles configuraciones de los electrodos en electro-fitorremediación [7].

Si se aplica un campo eléctrico de una intensidad no muy elevada sobre el suelo que se desea contaminar, se producirá una alteración del mismo que provocará no sólo variaciones en el pH o en la conductividad sino también en el traslado de los contaminantes existentes hacia las plantas sobre las que se desea aplicar la fitorremediación para poder ser éstos eliminados. Con la aplicación de un potencial, se acelera el proceso y aumenta la propia actividad de la planta puesto que contienen más contaminantes a sus alrededores, siendo capaces de ser eliminados o degradados. La combinación de ambas técnicas no supone un coste elevado ni tampoco modifican las propiedades más efectivas y naturales del propio suelo. El objetivo de aplicar el proceso de transporte por electro-migración, permite además acercar los metales pesados y cualquier otro contaminante hacia las proximidades de las raíces de las plantas para llevar a cabo el proceso de fitorremediación; con ello, se soluciona el inconveniente que inicialmente existía en el proceso puesto que a pesar de que se pudieran encontrar los contaminantes en lo más profundo de los suelos, con la introducción de un ánodo y un cátodo así como con la aplicación además de un campo eléctrico que cree una diferencia de potencial entre ambos ya es posible lograr la efectividad que se pretendía [7].

Las primeras pruebas a pequeña escala han mostrado que las plantas no se ven afectadas negativamente por la exposición a los campos eléctricos [19]. Pero si este campo provoca fuertes cambios de pH en el suelo puede acabar por matar a la planta.

Las variables a tener en cuenta en esta tecnología aumentan respecto a las ya citadas, y estas son: el voltaje, el modo (continua o periódica) y tipo (alterna o continua) de corriente, y el efecto de esta

corriente en el pH del suelo. Los efectos del campo eléctrico en el pH del suelo y la disponibilidad de nutrientes, puede ayudar al crecimiento de las plantas [7].

El principal inconveniente que existe con la combinación de ambas técnicas es que tienen que acoplarse de forma adecuada. Si se comienza la electrorremediación antes de que germine la especie plantada posiblemente imposibilite el crecimiento de esta y por tanto también la fitorremediación. Asimismo, hay que contrastar mayor número de parámetros al inicio de los experimentos.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Descripción inicial del proceso experimental

El experimento consiste en comprobar, a pequeña escala, distintas técnicas de remediación sobre un mismo suelo. Se pondrán en práctica la fitorremediación, electrorremediación y electro-fitorremediación ante un suelo previamente contaminado. Estas tecnologías serán llevadas a cabo en siete celdas de plástico de iguales características. Serán tres celdas las que desarrollaran fitorremediación, otras tres que desarrollarán electro-fitorremediación, y, por último, una la que desarrollará electrorremediación. Estas proporciones tienen el fin de contrastar con mayor cantidad de datos aquellas técnicas (electro-fitorremediación y fitorremediación) que a priori tendrán mejores resultados. Es decir, facilitar la elección de la técnica más eficiente.

Para el desarrollo del presente proyecto se ha necesitado del uso de dos de los laboratorios de la Escuela Naval Militar. Estos han sido el laboratorio de Química, donde se ha realizado la parte analítica. Y el laboratorio de Ingeniería de Materiales, donde se llevó a cabo la parte experimental.

La preparación de ambos laboratorios para el desarrollo del proyecto no ha sido muy compleja. Sin embargo, ha habido que familiarizarse con todos los utensilios de los que disponían los laboratorios como el analizador de humedad, medidor multiparámetro y fuentes de alimentación.

A medida que se mencionen los instrumentos empleados en los diferentes experimentos se adjuntarán sus correspondientes ilustraciones con el fin de facilitar la comprensión de los mismos.

En el organigrama se puede observar la metodología empleada, donde se muestran las operaciones realizadas al suelo hasta el muestreo previo a los análisis y resultados.

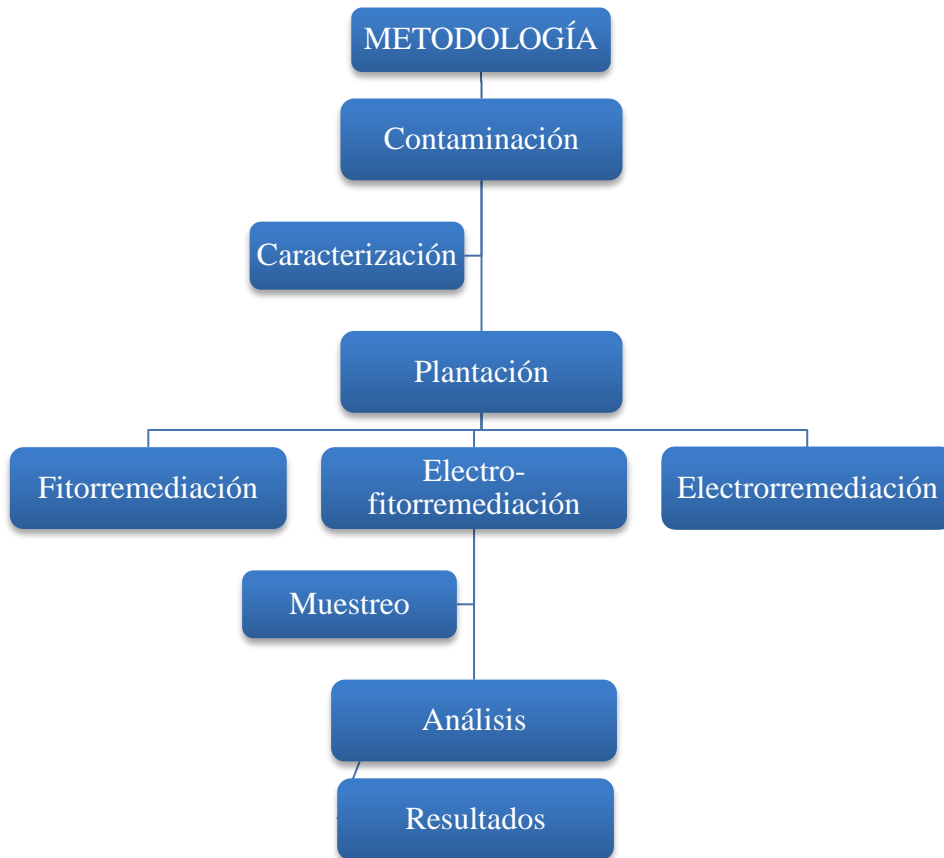


Tabla 1 Organigrama de la metodología implementada.

3.1.1 Propiedades del suelo

Los suelos utilizados fueron dos, quedando divididos así:

-El suelo 1 es un suelo básicamente arcilloso, con una pequeña fracción de arena y sin materia orgánica. La ausencia de materia orgánica hace que también sea un suelo sin contenido significativo de nutrientes, necesarios para el crecimiento de plantas. Es un suelo con baja permeabilidad debido a su pequeño tamaño de partículas propiedad que lo convierte en un suelo muy compacto.

-El suelo 2 es una tierra vegetal de uso comercial orientada al cultivo de plantas. Se caracteriza por su alto contenido en nutrientes y materia orgánica. Su granulometría es mayor que la del suelo 1 y posee también mayor permeabilidad. Es un suelo tratado de textura esponjosa y posee una alta humedad.

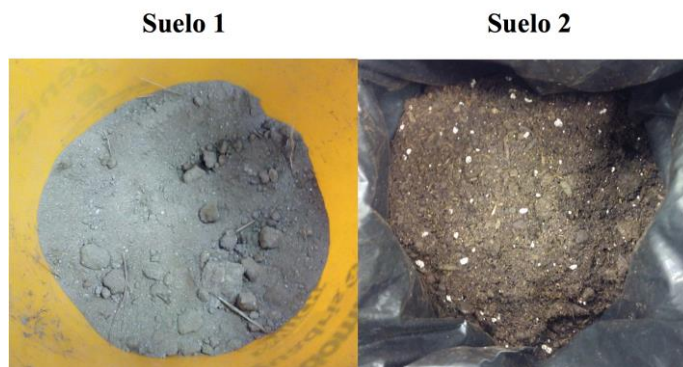


Figura 3-1 Muestras de los dos tipos de suelos utilizados para el estudio experimental.

3.1.2 Contaminación

El primer día se llevó a cabo la preparación del suelo, el cual era suelo 1 y estaba disponible en dos cubos. Este suelo, previo a su distribución, se homogeneizó manualmente mediante la disminución de sus gránulos mayores y retirada de pequeñas rocas.

Posteriormente, con la ayuda de la balanza analítica se vertió manualmente 2000 g de suelo 1 en cada una de las siete celdas. Las dimensiones de estas celdas son 31,5 cm x 17,5 cm x 10 cm. Este suelo se distribuyó uniformemente a lo largo de cada una de las celdas. Al mismo tiempo se midió la humedad de este suelo 1 para poder calcular realmente cuanta cantidad de tierra se disponía en cada celda.



Figura 3-2 Balanza analítica.

Una vez distribuidas las tierras en las diferentes celdas, estas ya estaban preparadas para ser contaminadas. Los contaminantes utilizados en el experimento fueron Acetato de Plomo [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$], Acetato de Cadmio [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$] y Dicromato Potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).



Figura 3-3 Tarros de los contaminantes.

Para contaminar los suelos estos contaminantes se dividieron en dos grupos, por un lado, las sales, el acetato de cadmio con el acetato de plomo, y por otro lado el dicromato potásico. Del primer grupo se añadieron en un vaso de precipitado 0,878 g de acetato de cadmio y 0,581 g de Acetato de Plomo. Del segundo grupo, es decir, de dicromato potásico se añadieron 2,094 g en otro vaso de precipitado. A continuación se adicionaron 400 ml de agua en ambos vasos de precipitado para su agitado en el agitador magnético. Tras unos minutos de remoción se vertió primero el primer grupo sobre la celda y se comenzó a remover la tierra. Instantes después se esparció el segundo grupo removiendo la tierra ahora con mayor facilidad ya que esta estaba muy mojada.

Este proceso de contaminación se llevó a cabo en siete ocasiones para contaminar todas las celdas.

Estas celdas se removieron diariamente de forma manual durante siete días para favorecer su secado y distribución uniforme de los contaminantes.

Previo a la toma de muestras, se numeraron las celdas y se colocaron los electrodos en aquellas en las que se iba a implementar electrorremediación. El material empleado para crear los electrodos fue la mina de grafito, caracterizada por ser un material con alta conductividad eléctrica. Se recortaron un total de ocho tiras de mina de grafito. Estas tiras tienen el ancho de la celda (17,5 cm), superando el alto de la celda y fueron colocadas verticalmente en los extremos longitudinales de las celdas.



Figura 3-4 Ejemplo de la disposición de las minas de grafito en una de las celdas.

Con ayuda de una espátula se tomaron muestras de tierra de cada una de las celdas. Estas muestras nos van a servir para medir propiedades iniciales como la humedad, el pH, la conductividad, la cantidad de metales y capacidad tampón del suelo o poder de amortiguación.

Una vez tomadas las muestras en los frascos previamente numerados, las celdas se trasladaron al laboratorio de Ingeniería de Materiales. Donde se plantarán las respectivas semillas en la fase de plantación.

3.1.3 Caracterización

Aprovechando el tiempo de espera hasta la germinación de las especies cultivadas, se fueron realizando unas primeras mediciones. Estos primeros análisis se realizaron a distintos niveles. El poder de amortiguación del suelo, por ejemplo, se realizó una sola vez siendo este extrapolable al resto de celdas.

Para medir la capacidad tampón del suelo se utilizó el medidor multiparámetro Mettler Toledo SG78. El cual contaba con un electrodo de vidrio para medir pH. Se prepararon dos disoluciones 0,1 molar, una ácida de ácido clorhídrico (HCl) y otra básica de hidróxido de sodio (NaOH). Seguidamente se consultaron las humedades de ambos suelos. Requisito necesario para poder preparar las disoluciones (2 g tierra seca/50 ml de agua desmineralizada).

La primera disolución que se preparó primero fue de suelo 1. A continuación se comenzó a remover con ayuda del agitador magnético y se introdujo, con ayuda de un soporte, el electrodo medidor de pH. Se comprobó así el pH inicial de este suelo. A partir de aquí, con ayuda de una pipeta automática, se fue vertiendo 0,5 ml de la disolución de HCl. Y se tomaba el nuevo dato de pH. Pese a no sacar el sensor de la disolución de suelo cada vez que se añadía el ácido, este proceso era lento, ya que había que esperar a que el pH se equilibrase. Esta operación se repitió hasta llegar al pH objetivo. El pH objetivo es aquel que se marca como pH límite a partir del cual se dejara de añadir disolución. Estos valores de los pH objetivos de definirán en el apartado de análisis y resultados.



Figura 3-5 Agitador magnético.

Hubo que realizar otra disolución de suelo 1, solo que esta vez se añadiría poco a poco la disolución básica. Operación para la cual se cambió el dosificador de la pipeta y se lavó el electrodo del medidor multiparámetro.

Se realizaron hasta un total de cuatro disoluciones de tierra seca con agua desmineralizada, las dos últimas con suelo 2. Repitiendo el proceso seguido con el suelo 1.

A este análisis del poder de amortiguación del hay que sumar el de la cantidad de metales presentes en el suelo, análisis realizado a dos de las siete celdas. Este análisis requería una digestión previa, que se realizó tras finalizar el proceso experimental aprovechando la necesidad de realizar este mismo proceso a las muestras finales.

Pese a que las celdas fueron contaminadas de la misma forma, no por ello todas ellas iban tener mismas características en aspectos como la humedad, pH o conductividad. Por tanto, estas tres propiedades se midieron a nivel celda.

Para medir la humedad de cada una de las tierras se utilizó este analizador de humedad de la serie MA R. Donde había que introducir una pequeña muestra de cada frasco en un platillo de aluminio. Este platillo se introducía dentro del analizador en una balanza, la cual calcula los gramos introducidos. Una vez se cierra la tapadera, el analizador se pone en marcha calentando la muestra hasta evaporar toda el agua de la muestra. Una vez terminado el proceso, la balanza halla el nuevo peso y comparando pesajes inicial y final calcula la humedad de la muestra. Este proceso superó en algunos casos los 20 minutos de tiempo.



Figura 3-6 Analizador de humedad MA 110R.

El procedimiento para calcular los valores de pH y conductividad de cada celda fue el siguiente; inicialmente se introdujeron siete tubos de ensayo en una gradilla. Seguidamente se depositaron sobre los tubos de ensayo, con ayuda de la balanza analítica, 1 gramo de cada una de las siete celdas, añadiendo con ayuda de una pipeta y posteriormente 2,5 ml de agua destilada para crear así una disolución. Ahora era necesario agitar los tubos de ensayo, agitaciones que se realizaron manualmente durante 10 minutos

aproximadamente en grupos de dos. Tras acabar la agitación había que esperar a que tuviese lugar la decantación para posteriormente medir el pH y la conductividad. El instrumento utilizado para medir estos parámetros fue el medidor multiparámetro Mettler Toledo SG78. Este medidor contaba con dos sensores, uno de vidrio para medir pH y el otro de acero para medir conductividad. Ambos requerían de precaución extrema, no solo porque había que lavarlos entre medición y medición, sino porque a la hora de tomar datos había que comprobar que los sensores no entraban en contacto con la arena del fondo de cada tubo de ensayo. Es por esto que primero se tomaban valores de pH y después conductividad de la misma disolución antes de pasar a la siguiente.



Figura 3-7 Medidor de pH y conductividad Mettler Toledo SG78.

3.1.4 Plantación

Las dos especies de plantas utilizadas fueron *Brassica rapa* (grelos) y *Lolium perenne L* (césped). Para diferenciar cuál de ellas desempeña mejor la tarea de descontaminación se distribuyeron de diferente forma en las celdas. Dos celdas contienen únicamente *Brassica rapa*, otras dos contienen únicamente *Lolium perenne L* y las otras dos contienen mezcla de ambas especies. Se decidieron plantar seis de las siete celdas disponibles. Ya que en la última se aplicará solo la tecnología de electrorremediación y servirá para contrastar resultados.



Figura 3-8 Semillas de *Brassica rapa* y *Lolium Perenne L*.

La plantación de las diferentes celdas se dividió en dos periodos. El **primer periodo** de plantación se realizó una vez tomadas las muestras. Es decir, se sembró directamente sobre el suelo 1 contaminado. Se humedecieron primero las tierras de todas las celdas con 400 ml de agua removiéndolas. Y una vez aplanado la tierra de cada celda se procedió a la siembra. Esta siembra consistió en añadir aproximadamente 5 g de semillas de *Brassica rapa* a las celdas 1 y 2, y 2,5 g a las celdas 5 y 6. Por otro lado, se añadieron aproximadamente 5g de *Lolium perenne L* en las celdas 3 y 4, y 2,5 g a las celdas 5 y 6.

Como se puede apreciar en las ilustraciones algunas celdas quedaron más húmedas que las otras, hecho que se preveía iba a atrasar y/o impedir la germinación de sus semillas.

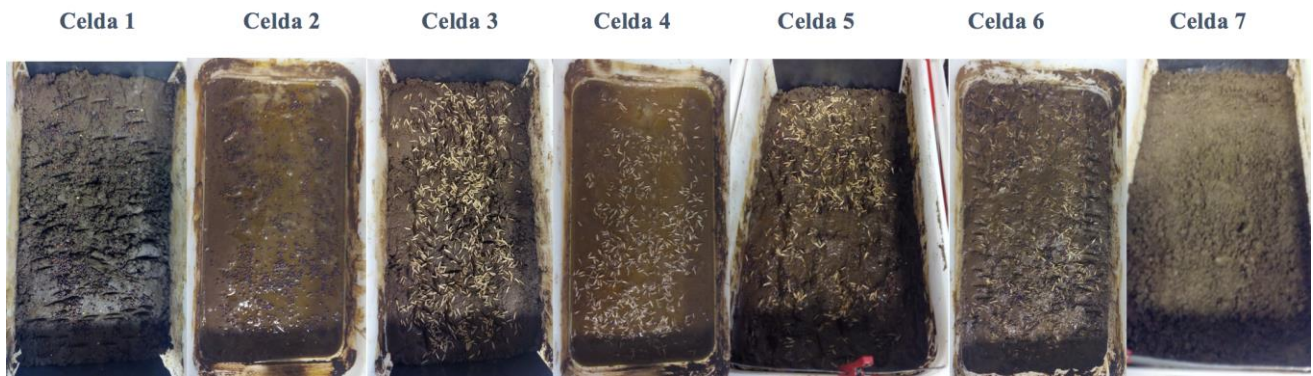


Figura 3-9 Celdas una vez realizada la siembra.

Este periodo duro cinco días en los cuales se regaba diariamente aquellas celdas en las que era necesario. Como se puede evaluar en las imágenes no germinaron ninguna de las especies.

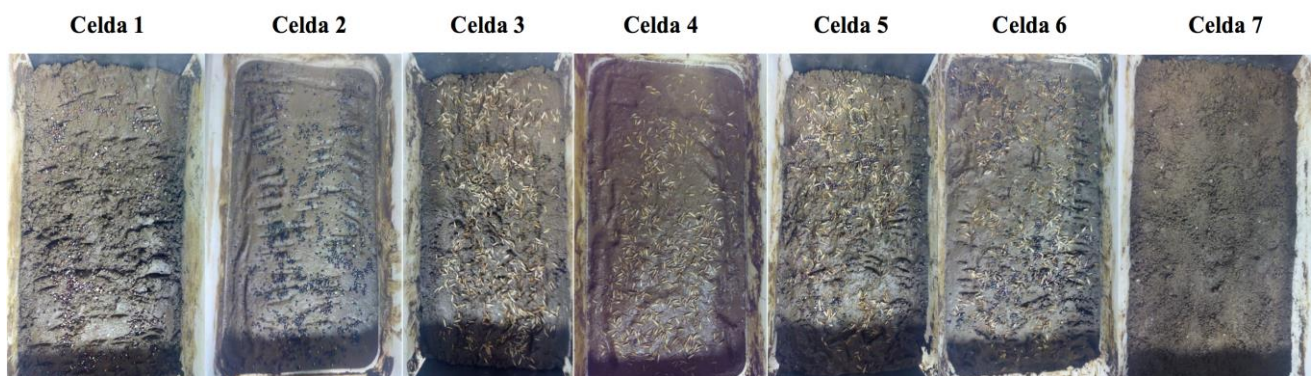


Figura 3-10 Celdas 120 horas después de la siembra.

Al experimentar el no crecimiento de las plantas, se optó por hacer una siembra nueva con tierra vegetal, que significaba un nuevo periodo. El **segundo periodo** de plantación se comenzó seis días después del primero. En este caso se utilizó tierra vegetal para asegurar la germinación de las plantas. Este proceso consistió en añadir 100 g de suelo 2 en seis vasos de precipitado. A continuación, se pesaron por otro lado las semillas en la balanza analítica, y estas se volcaron sobre los vasos de precipitado. Con la ayuda de una espátula se removieron las tierras a la vez que se añadían 50 ml de agua a cada una. Seguidamente se realizaron pequeños agujeros en las tierras de las celdas, que contenían suelo 1 contaminado, y se distribuyeron por encima las nuevas semillas ya mezcladas con el suelo 2. La distribución de especies de plantas fue equivalente, solo que en este caso se aumentó y se pesaron las diferentes cantidades de semillas. Esta vez fueron 6 g de *Brassica rapa* a las celdas 1 y 2, y 3 g de *Brassica rapa* y de *Lolium perenne L* a las celdas 5 y 6. Y 6 g de *Lolium perenne L* en las celdas 3 y 4.

En las ilustraciones se puede apreciar cómo quedó distribuida la tierra vegetal con semillas en cada una de las celdas.

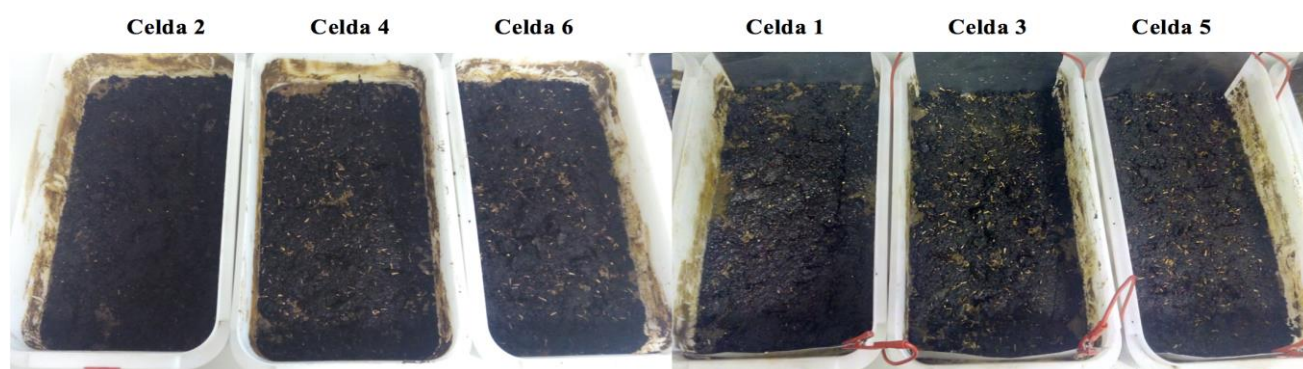


Figura 3-11 Celdas una vez realizada la siembra con tierra vegetal.

La disposición final de las siete celdas es la siguiente:

Numero de celda	Especie de planta	Se aplica un campo eléctrico	Técnica de remediación
1	<i>Brassica rapa</i>	Si	Electro-fitorremediación
2	<i>Brassica rapa</i>	No	Fitorremediación
3	<i>Lolium perenne L</i>	Si	Electro-fitorremediación
4	<i>Lolium perenne L</i>	No	Fitorremediación
5	<i>Brassica rapa y Lolium perenne L</i>	Si	Electro-fitorremediación
6	<i>Brassica rapa y Lolium perenne L</i>	No	Fitorremediación
7	-	Si	Electrorremediación

Tabla 2 Numeración y composición de las celdas.

Este segundo periodo de plantación tuvo una duración de cuatro días. El último paso antes de comenzar el experimento fue conectar los ánodos y cátodos a la fuente de alimentación. Operación que se consiguió mediante 8 cables puenteando la fuente de alimentación, para así poder abastecer a las cuatro celdas que los iban a requerir.

3.2 Desarrollo del experimento.

3.2.1 Programación y toma de diferencias de potencial.

Una vez comprobada la germinación de ambas especies de plantas se empezó la parte experimental. Donde había que controlar el correcto crecimiento de las plantas y anotar los valores de diferencia de potencial en aquellas celdas de electroremediación. Para esta parte se contó con una fuente de alimentación, dos tubos fluorescentes, dos temporizadores mecánicos con enchufe y un multímetro digital.

Simulando las horas de luz solar en un día natural de primavera, la programación de ambos tubos fluorescentes era de ocho de la mañana a ocho de la tarde. Y la programación de la fuente de alimentación

era de doce de la mañana a cuatro de la tarde, y de medianoche a cuatro de la mañana. Lo que se traduce en un total de doce horas de luz y ocho de campo eléctrico de cada 24 horas. Una vez programados los temporizadores mecánicos se conectaron los tubos y la fuente de alimentación.



Figura 3-12 Fuente de alimentación TPR3003-3D

Aquellas celdas en las que se experimentó electroremediación o electro-fitorremediación se dividieron en cuatro partes iguales. Realizando tres marcas en la tierra, empezando en el cátodo y en dirección al ánodo, la primera al 25%, la segunda al 50% y la tercera al 75%. Con un multímetro digital se fueron hallando diariamente las diferencias de potencial entre el cátodo y el resto de puntos, incluyendo el valor ánodo-cátodo.



Figura 3-13 Ejemplo de toma de datos en la celda 1 con el multímetro digital.

Estos valores se hallaban sobre las 14:20 horas, periodo en cual la fuente de alimentación ya llevaba más de dos horas de funcionamiento y habiendo transcurrido también la mitad del periodo de luz. Se aprovechaba y una vez tomadas las medidas se regaban todas las celdas con una pipeta cuentagotas.

3.2.2 Desarrollo de la vegetación

La semilla que creció más precozmente fue la *Brassica Rapa*, como se puede apreciar en las ilustraciones las semillas habían migrado sus envolturas protectoras pasando a tener un color blanquecino. Las semillas de *Loium Perenne L*, sin embargo, seguían sin dar síntomas de que fueran a germinar.



Figura 3-14 Ilustraciones de las celdas durante el primer día del experimento.

El segundo día se observa como la especie *Brassica Rapa* continua su veloz crecimiento, emergen los primeros tallos con una altura de 0,5 cm, mientras que el resto de semillas de *Lolium Perenne L* siguen sin dar muestra de desarrollo.

Al crecimiento de los tallos de los grelos (*Brassica Rapa*), que alcanzan 24 horas hasta 1,5 cm de altura, se une el desarrollo de las hojas al final de estos. Por otro lado, se comienza a visualizar la tímida aparición de algunos tallos de césped (*Lolium Perenne L*).

Los tallos de *Brassica rapa* continuaban su veloz escalada alcanzando los 3 cm. Por otro lado, el lento crecimiento de tallos de *Lolium Perenne L* era dispar, existían pequeños grupos de zonas donde se apreciaba claramente el crecimiento, pero el resto de zonas se mantenían desérticas de tallos de esta especie. Dentro de estos pequeños grupos, algunos tallos alcanzaban los 1,5 cm mientras que la mayoría estaban alrededor del centímetro de altura.

Días más tarde, las hojas de *Brassica Rapa* comenzaban a apuntar hacia la luz proveniente de los tubos fluorescentes a la vez que sus raíces tomaban fuerzas. Además, las primeras plantas llegaban a los 7 cm, mientras la mayoría alcanzaba los 6 cm. La especie *Lolium Perenne L*, al igual que hiciera días antes la otra especie, dejaba signos de mejor crecimiento en aquellas celdas sin electroremediación. Se aprecia como en la celda 4 hay más tallos que en la celda 3. Añadir que la media de estos tallos superaba los 3 cm, existiendo gran diferencia de altura entre ellos.

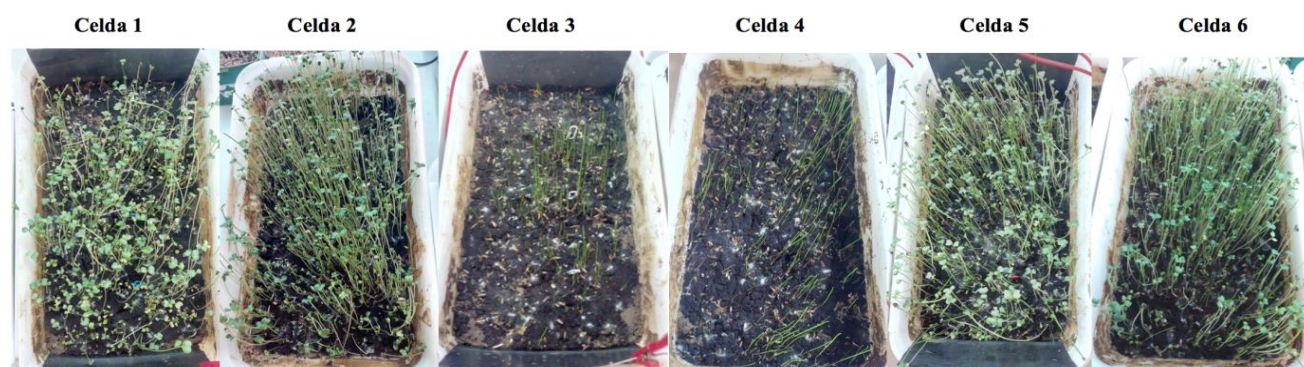


Figura 3-15 Ilustraciones de las celdas durante el séptimo día del experimento.

En esta última ilustración se puede apreciar claramente la mayor abundancia de plantas en las celdas con *Brassica Rapa* donde no se aplica electroremediación (Celdas 2 y 6 respecto a las celdas 1 y 5). Este factor se une a la diferencia de alturas en los tallos situándose la media en 4,5 cm aproximadamente.

La abundancia y tamaño de los tallos de *Brassica Rapa* dificulta la visión de la tierra. Llegados a este punto, es posible afirmar que además de mayor abundancia, se aprecia también un mejor ritmo de crecimiento en las celdas sin electroremediación en ambas especies.

Otro fenómeno a destacar es que continuamente se veían nuevos tallos de *Lolium Perenne L* emerger de la tierra. Era difícil diferenciar si estos tenían sus raíces integra o parcialmente en el suelo contaminado o en la tierra vegetal. Pero curiosamente estos delgados tallos seguían el mismo patrón de crecimiento que el resto. Sin embargo, esto no ocurría con los tallos de *Brassica Rapa*, los cuales, al germinar mucho más tarde que los primeros se quedaban a medio camino en alturas que rondaban los 2 cm.

En torno al noveno día la velocidad de crecimiento de los grelos se frenó, sus tallos más largos alcanzaban los 9 cm de longitud, pero no de altura ya que muchos de estos se doblaron dejándose caer sobre el resto. Mientras tanto, la especie *Lolium Perenne L* proseguía su vertical crecimiento con tallos que superaban los 10 cm.

La diferencia de alturas en los tallos de césped es debido a la diferencia de días en la germinación de sus semillas comentado anteriormente. Algunos de ellos, lo más precoces, igualan tras diez días la altura de las hojas de *Brassica Rapa*, alcanzando 8,5 cm de altura. Sacando así 3 cm de diferencia a la medida de altura de esta especie en ese momento, centrada en 5,5 cm.

No fue hasta el undécimo día de experimento cuando se igualaron las alturas medias de ambas especies, estando esta altura en 10,5 cm.

Los tallos más largos fueron los de césped, llegando a superar los 16 cm de longitud. Por parte de la otra especie se vieron mayor número de tallos, pero no superaban los 12,5 cm. Estos tallos se encontraron en aquellas celdas sin electroremediación. La altura media final de ambas especies superó los 11 cm de altura. Los grelos se quedaban en esta cifra, mientras que el césped llego a los 12,5 cm.

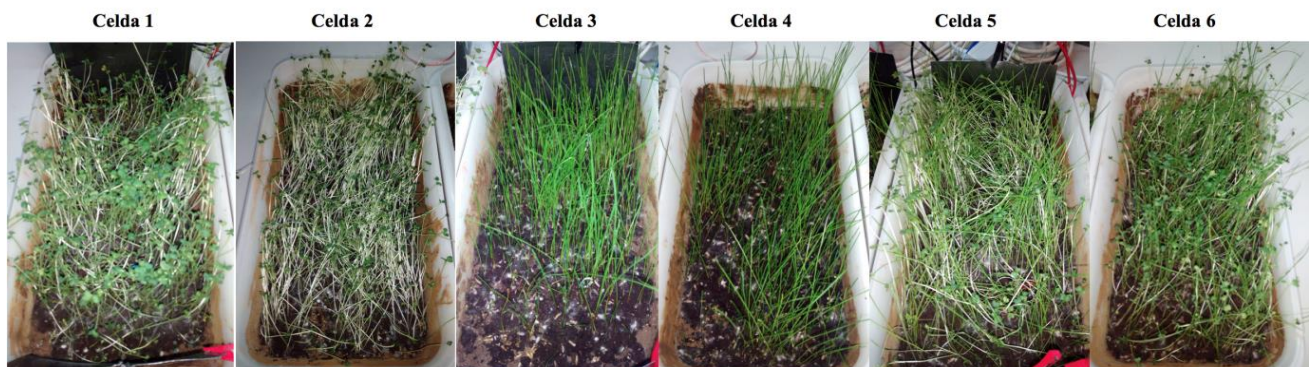


Figura 3-16 Ilustraciones de las celdas durante el último día del experimento.

Esta ilustración muestra el estado de las celdas en el último día del experimento. Se aprecian muchos tallos caídos de *Brassica Rapa* y esto es debido a que no se humedecieron ninguna de las tierras en los últimos 3 días. Hecho que no le afecto igual a la otra especie, que seguía mostrando un buen estado.

El hecho de no regar durante 3 días antes de concluir el experimento tenía el fin de asegurarnos tomar unas muestras secas y poder realizar los análisis sin necesidad de esperar.

3.3 Estudio de las características finales.

Una vez concluido el desarrollo del experimento llegaba la hora de la segunda y última toma de muestras. Las muestras se tomaron con unos cilindros de plástico. Se tomaron un total de 15 muestras. Se tomaron muestras de la parte central de las 7 celdas. Y dos muestras más, en el ánodo y el cátodo, de aquellas celdas que contenían electrodos.

Esta vez los análisis tenían que ser específicos, ya que cada celda había experimentado un proceso diferente. El hecho de tomar muestras en el ánodo y cátodo de las celdas 1, 3, 5 y 7 es debido a que la intermitente diferencia de potencial aplicada a estas iba a causar cambios en determinados parámetros. Parámetros determinantes como la conductividad final, el pH o la cantidad de metales.

Los análisis de todas estas muestras siguieron el siguiente itinerario. En primer lugar, se iban hallando las diferentes humedades en el analizador de humedad. Una vez obtenido este valor, y conocido los gramos de tierra seca restantes tras el análisis de humedad, era posible preparar las diferentes disoluciones con agua destilada en proporciones (1gr/ 2,5ml) en tubos de ensayo. Disoluciones que a medida que se proseguían midiendo humedades se removían manualmente. Y una vez producido el decantado se hallaban pH y conductividad de la muestra.

Una vez finalizado este proceso ya era hora de realizar la digestión de muestras sólidas. Se trató de una digestión ácida con nítrico y clorhídrico, método 3050 de la USEPA (United States Environmental Protection Agency) [23]

Esta digestión tenía tres fases. El primer paso, previo a estas fases fue, una vez vertida la disolución en un matraz Erlenmeyer, añadirle cuidadosamente aproximadamente 20ml de agua desionizada.

La primera fase consistió en añadir 10 ml de HNO_3 , y calentarlo en un agitador magnético hasta ebullición y con reflujo durante 10-15 minutos. Dejándolo enfriar una vez terminado ya se podía comenzar la segunda fase.



Figura 3-17 Muestras en ebullición tras verter ácido clorhídrico.

Ahora se agregaron 5 ml de HCl y se depositó de nuevo el matraz sobre el agitador magnético para repetir el proceso. Una vez transcurridos 15 minutos y comprobado su ebullición, era momento del enfriamiento previo a la última fase.

Una vez finalizado el tiempo de enfriamiento se retira la muestra para obtener el componente líquido del suelo. Para ello, se realiza a través de un equipo de filtrado al vacío. La muestra enfriada contenida en el matraz, se vertió poco a poco en el embudo Büchner, el cual filtró, gracias a la fuerza de succión del agua en un grifo de dos vías, el componente líquido respecto al sólido. Una vez filtrada la muestra, se realizó un trasvase hasta un matraz aforado, donde con un frasco lavador se añadió agua desionizada hasta llegar a los 100 ml. Matraz aforado donde tras agitar tres veces se concluía el proceso.

Esta digestión de muestras sólidas se hizo tanto a las muestras finales como a las iniciales. Se etiquetaron y se enviaron al Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo para que analizaran la cantidad en metales de estas disoluciones líquidas. Los análisis realizados allí fueron por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo de ICP-OES. En esta técnica el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

4 ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este trabajo se ha realizado un estudio experimental de tres tecnologías de remediación de suelos contaminados. Con el fin de determinar la viabilidad de la electro-fitorremediación en campos de tiro, se han elegido unas especies remediadoras, un suelo y unos contaminantes acordes a ello.

Los resultados que se exponen en este apartado se han desarrollado desde la mayor rigurosidad posible, estableciendo una línea lógica de experimentación donde los resultados de cada etapa experimental se tienen en cuenta para sustentar la etapa siguiente. Estableciéndose una relación de dependencia entre los resultados obtenidos entre cada de las etapas para poder presentar un trabajo sólido en todo su conjunto.

4.1 Estudio de valores iniciales.

Como se mencionó en el apartado anterior del presente proyecto, hizo falta el uso de dos suelos diferentes para llevar a cabo el experimento. El suelo 1 es el arcilloso, que imita al que nos podemos encontrar en un campo de tiro. El suelo 2 es una tierra vegetal que se comercia a día de hoy y es comúnmente empleada para el cultivo de plantas. A continuación se expondrán las diferentes propiedades iniciales de estos suelos.

DATOS INICIALES	Suelo 1	Suelo 2
HUMEDAD	7,45%	57,8%

Tabla 3 Humedades iniciales de los suelos.

En primer lugar se puede ver la humedad inicial de los suelos. La humedad del suelo 1, sin contaminar ni adicionar agua, es inferior al 10%. Cantidad de humedad mínima recomendada para implementar tecnologías de esta índole [8].El suelo 2, en contrapartida, contiene una alta humedad alcanzando el 57,8%. Esto le dota de mayor capacidad de retención de agua que el suelo 1.

4.1.1 Humedad, pH y conductividad eléctrica.

Una vez contaminado las tierras de las celdas y removido durante siete días. Se realizó un estudio de sus valores de pH, conductividad y humedad. Todas estas celdas contenían suelo 1 y las muestras fueron tomadas de la superficie. Por otro lado se analizó la tierra vegetal (suelo 2), la cual no se hallaba contaminada.

	Humedad	pH	Conductividad
Celda 1	19,62%	5,08	282 μ S/cm
Celda 2	25%	5,22	347 μ S/cm
Celda 3	20,66%	4,75	634 μ S/cm
Celda 4	25,84%	4,87	586 μ S/cm
Celda 5	22,95%	4,84	293 μ S/cm
Celda 6	23,19%	5,02	537 μ S/cm
Celda 7	19,31%	4,88	475 μ S/cm
Tierra vegetal (suelo 2)	57,8%	5,33	323 μ S/cm

* μ S/cm=micro siemens/centímetro

Tabla 4 Humedades de los suelos contaminados.

Se aprecia como las humedades de las muestras de las diferentes celdas se encuentra en valores entre el 19% y 25% de humedad. La máxima efectividad de tratamientos de remediación de suelos se encuentra con humedades entre 15-20% [20]. Los valores obtenidos son ligeramente superiores a los ideales, y por tanto quedó solucionado el problema de la baja humedad del suelo 1 inicial sin contaminar. El suelo 2, al ser previamente tratado para el cultivo de plantas, comprende una humedad altamente superior.

Respecto al pH, todas las celdas poseen un nivel muy similar centrado en 4,95. Con un rango de variación entre 4,75 y 5,22. Esto quiere decir que los suelos presentan una acidez de moderada a fuerte. Estos valores son debido a que el suelo 1 es un suelo mineral de una zona húmeda. El suelo 2 posee un pH ligeramente superior, por lo que su acidez es moderada.

El estudio de la conductividad es el otro factor que nos puede permitir estudiar la influencia de la presencia de sales en el desarrollo de las plantas. Centrada en 410 microsiemens por centímetro, la conductividad eléctrica nos indica que son suelos salinos. El suelo 1 posee una salinidad entre mediana y ligera. Los suelos arcillosos, al tener un tamaño de partículas menor, conducen mejor la electricidad que otros como el limo o la arena. Es por este motivo por el cual la conductividad eléctrica del suelo 2 es menor, lo que significa que es un suelo ligeramente salino [24].

4.1.2 Capacidad tampón del suelo.

La capacidad de tampón del suelo nos ayudará a comprender los cambios de pH una vez se aplique la diferencia de potencial durante el experimento.

Este estudio, al igual que el anterior, se realizó sobre la tierra vegetal sin contaminar y sobre el suelo 1 ya contaminado. Los límites establecidos de pH fueron; 2 para la adición de la disolución ácida (ácido clorhídrico), y 10 para a la adición de la solución básica (hidróxido de sodio).

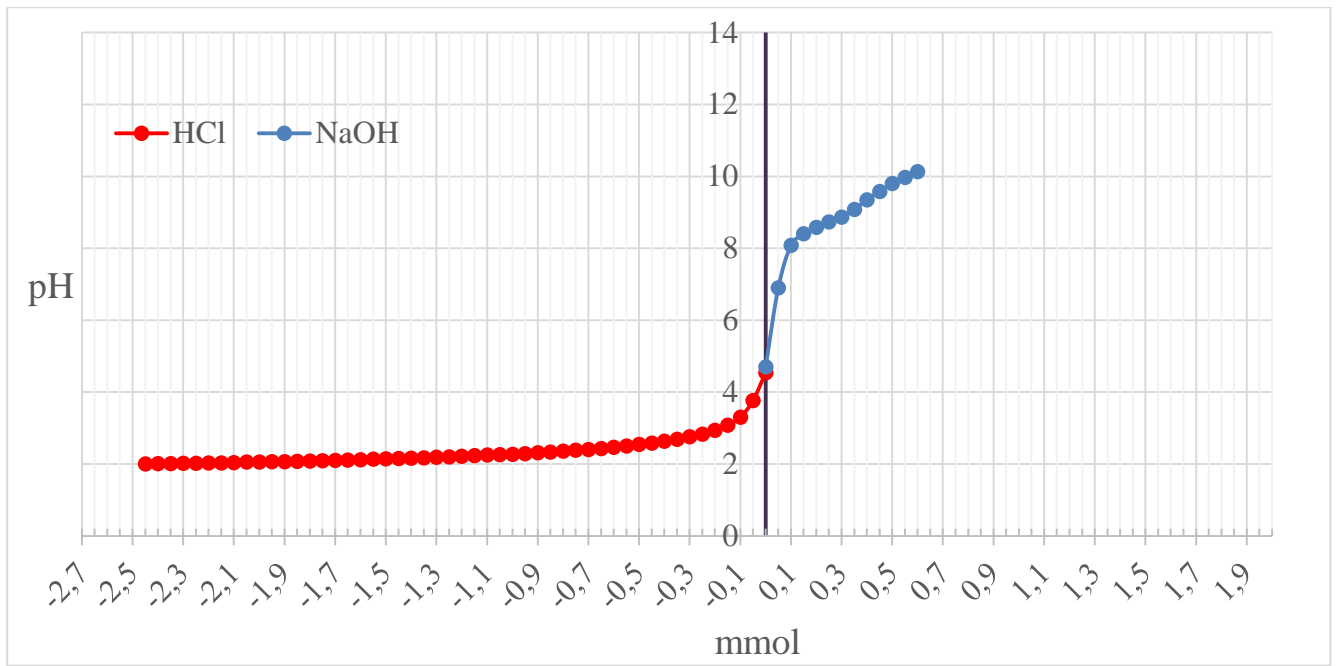


Tabla 5 Capacidad tampón del suelo 1.

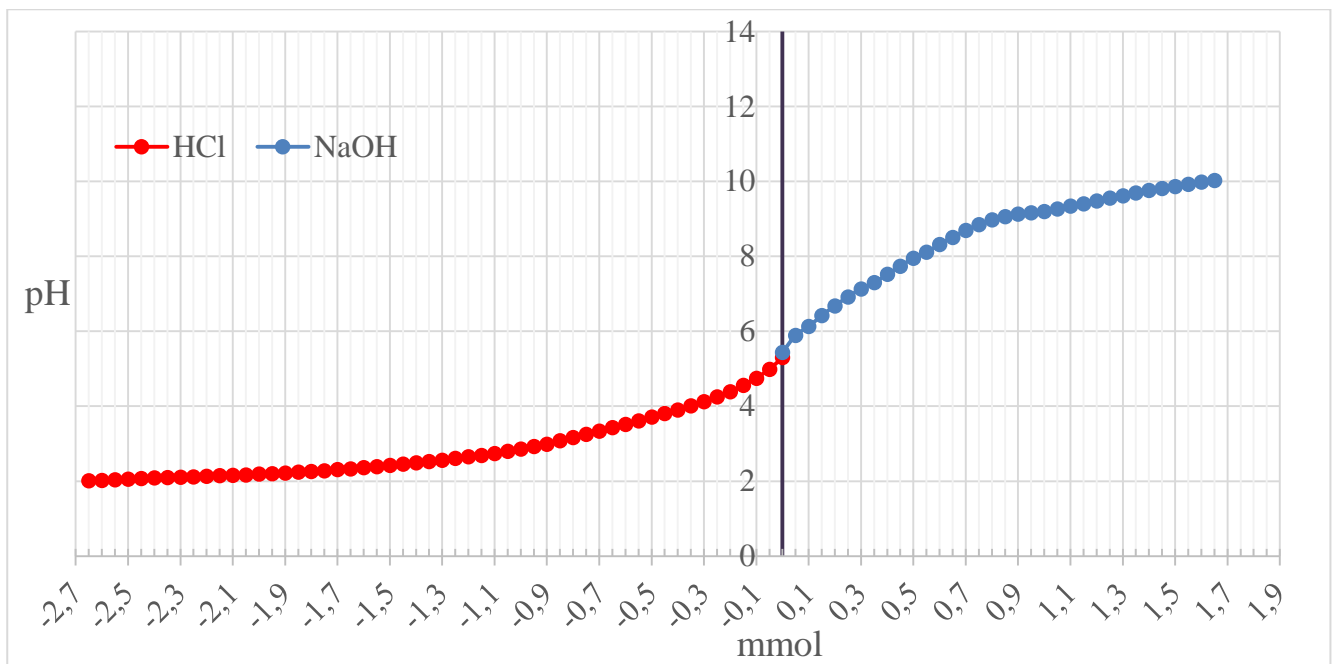


Tabla 6 Capacidad tampón del suelo 2.

Como se aprecia en ambas gráficas el suelo 2 tiene mayor poder de amortiguación que el suelo 1. El suelo 2 requiere una mayor cantidad tanto de base como de ácido para alcanzar un pH objetivo. Esto es debido a la gran cantidad de materia orgánica y alta humedad de esta tierra vegetal.

Ambos suelos poseen un poder de amortiguación moderado-alto. En el caso del suelo 1 es debido a su alto contenido en arcillas. Resulta interesante cómo en la gráfica del suelo 1 es menor la resistencia a la variación de pH con la adición de hidróxido de sodio (NaOH) que con la adición de ácido clorhídrico (HCl). Siendo el suelo 1 el más abundante, se prevé que los valores de pH finales aumentarán con mayor facilidad con la que disminuirán.

4.2 Desarrollo del experimento

Con el fin de justificar el no crecimiento de las plantas en el primer periodo se sembraron de nuevo semillas en suelo 1 en un vaso de precipitado, pero esta vez sin contaminar la tierra. Y estas semillas germinaron a las 96 horas de su siembra. Del experimento se deduce que efectivamente no germinaron las semillas del primer periodo por el alto contenido de contaminantes en el suelo arcilloso. Es decir, la alta concentración inicial de contaminantes inhibió la germinación de las especies [25]. Una vez consultado los estándares de evaluación para suelos contaminados por metales pesados [26] y la legislación nacional [27] sostengo que el contaminante que impidió el desarrollo de las semillas fue el cadmio debido a su alta concentración.

4.2.1 Diferencia de potencial.

La diferencia de potencial que se decidió aplicar, basado en el estudio del año anterior [28], fue de 20 V. Este valor se aplicó mediante una fuente de alimentación conectada a los electrodos de las celdas 1, 3, 5 y 7.

La diferencia de potencial se define entre dos puntos. Se realizaron tres marcas para dividir cada celda en cuatro partes iguales y estudiar el comportamiento del potencial por zonas y días. Desde el cátodo y dirección ánodo, la primera marca estaba a 7,5 cm, la segunda a 15 cm y la tercera a 22,5 cm. Se considera por punto inicial de medida el cátodo, y por puntos finales las tres marcas realizadas y el ánodo.

Durante el estudio se observó que existía un margen de error en las mediciones de cada uno de los potenciales. Esto, por una parte, era por el error humano, ya que a medida que se desarrollaba la vegetación era más complicado realizar las mediciones. Y, por otra parte, las fuentes de alimentación sufrían a lo largo de los días pequeñas variaciones en cuanto al potencial que se deseaba aplicar inicialmente. Variaciones que se trataban de vigilar y corregir diariamente una vez recopilados los datos. Esto es debido al uso intermitente de estas fuentes que seguían la programación establecida. Este hecho viene a concluir que el funcionamiento de ambas fuentes no fue del todo preciso.

Seguidamente se exponen algunos de los datos obtenidos del experimento sobre gráficas tras aplicar una diferencia de potencial sobre cada uno de los suelos de 20 V durante un período de 13 días.

Es posible consultar el resto de los datos en el anexo II del presente trabajo.

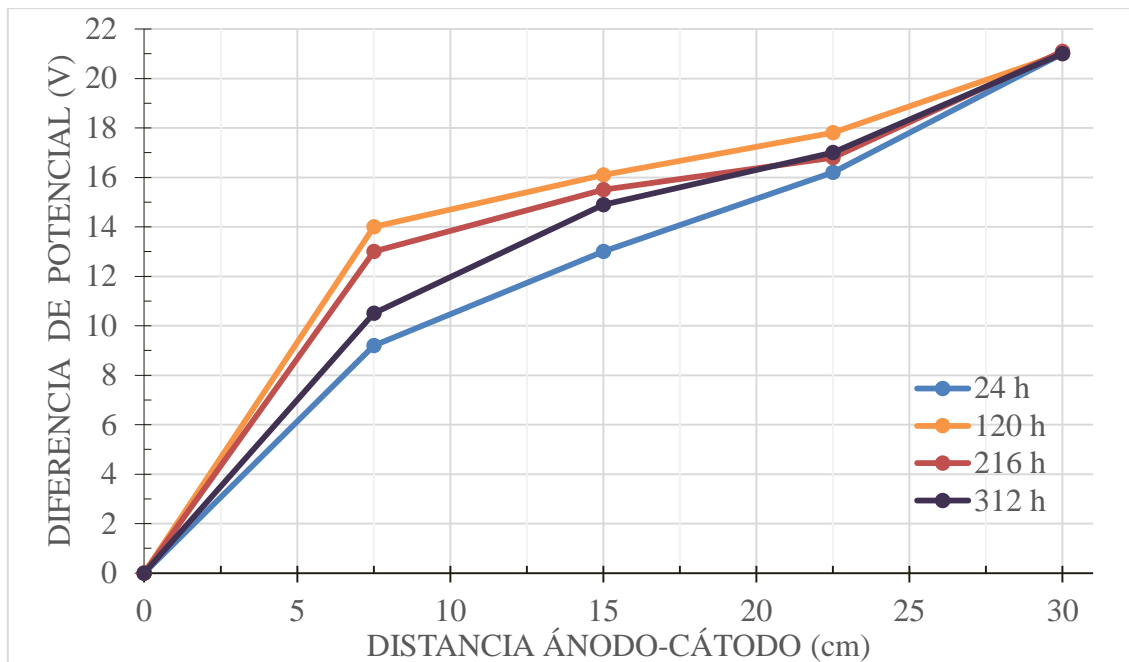


Tabla 7 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 1.

En la celda número 1 se implementó electro-fitorremediación con *Brassica Rapa*. Esta celda tiene una pendiente lineal, acentuada en el primer 25%. En este primer tramo se aprecia como durante los primeros días va en aumento hasta llegar a los 14 V, y a medida que siguen pasando días comienza a descender hasta aproximarse a los valores iniciales. Los valores menores de este intervalo corresponden al primer y último día de experimento.

La parte restante de la celda muestra como a medida que nos alejamos del cátodo los valores diarios se concentran en intervalos menores. Siendo el intervalo de la segunda marca entre 13 V y 16,4 V. Y el tercer intervalo, propio a la tercera marca, entre 16,2 V y 17,7 V.

Los valores finales ánodo-cátodo, al ser medidos entre electrodos directamente, el margen de error es menor.

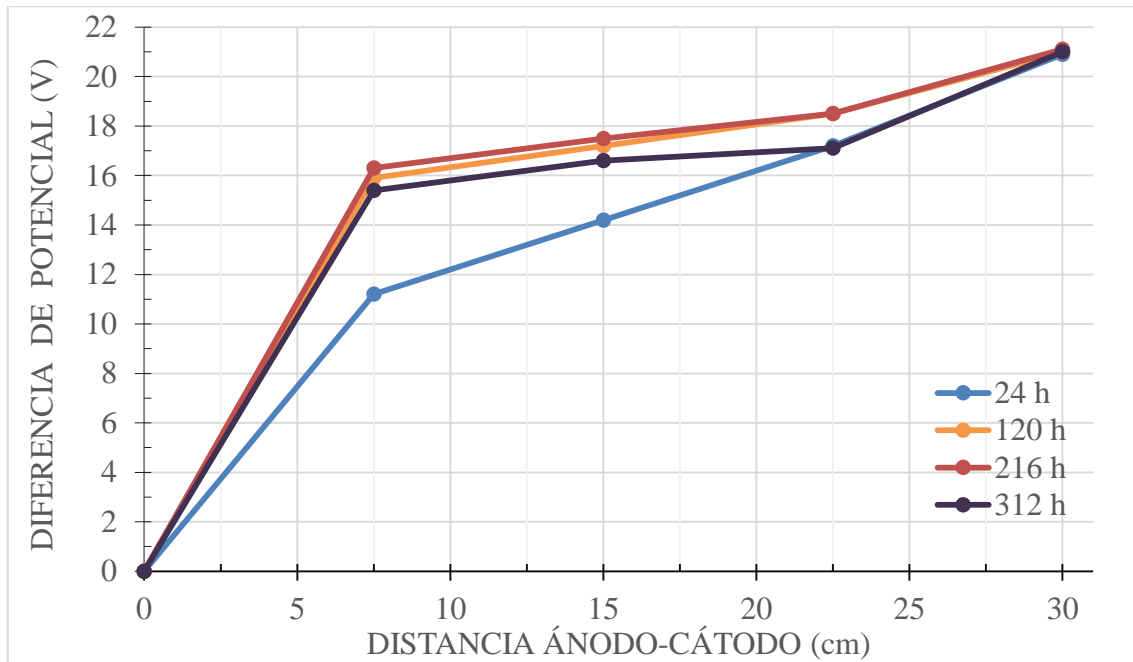


Tabla 8 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 3.

En la celda 3 tuvo lugar la electro-fitorremediación con *Lolium Perenne L.* El potencial a lo largo de esta celda se divide en dos tramos principales. El primero comprende los primeros 7,5 cm, es decir, el 25% inicial. Y el segundo el 75% restante. Situado entre la primera marca y el ánodo.

En el primer tramo, se observa como la pendiente aumenta considerablemente con el paso de los días hasta alcanzar los 16,3 V a las 216 horas del comienzo. Y los días restantes disminuye ligeramente quedando centrado en 15,4 V.

La parte restante de la celda, al igual que en la celda 1, muestra como a medida que nos alejamos del cátodo los valores diarios se concentran en intervalos menores. En este caso además esta reducción es proporcional.

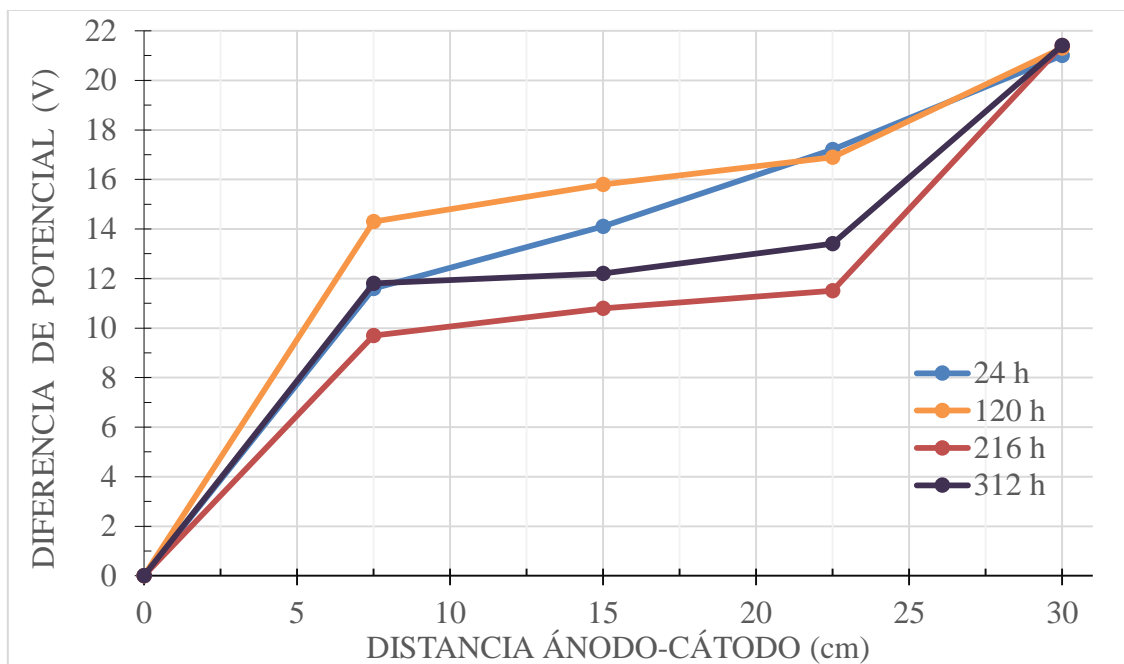


Tabla 9 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 5.

El potencial a lo largo de esta celda se divide claramente en tres tramos. El primero está entre el cátodo y la primera marca. El segundo se encuentra entre la primera y la tercera marca, por lo que abarca un 50% del total de la celda. Y el último tramo entre la tercera marca y el ánodo.

El primer y tercer tramo muestran una pendiente análoga, por lo que el campo eléctrico en este caso se concentra en el inicio y final de la celda.

El segundo tramo, comprendido entre los 7,5 cm y los 22,5 cm, tiene intervalos amplios y una pendiente aproximada de 0,15 V/cm. Otro factor a añadir es que, inversamente al resto de celdas, los valores mínimos se registran en el transcurso del experimento, y no al inicio y/o al final.

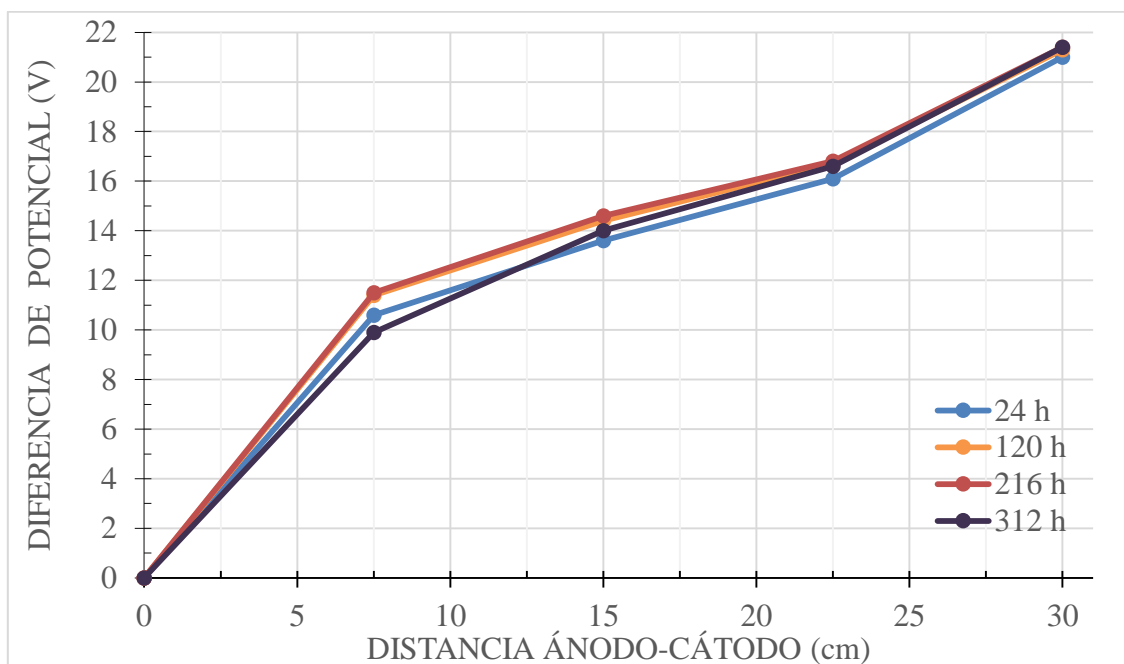


Tabla 10 Evolución de la diferencia de potencial en la celda 7.

En la última celda, en la que se llevó a cabo únicamente electrorremediación. Se observa como la diferencia de potencial sigue una tendencia más lineal. Al igual que las anteriores, el salto más grande de potencial se experimenta en el primer 25% de la celda. Este tramo, comprendido entre el cátodo y un segundo punto a 7,5 cm de este, sigue una pendiente de aproximadamente 1,5 V por cada centímetro. Punto donde disminuye la pendiente a 1 V por cada dos centímetros.

Al no contener especies de plantas remediadoras ni tierra vegetal esta celda desarrolló un análogo comportamiento en todos sus puntos con leve tendencia ascendente con el paso de los días. Y llegó a tener picos de 21,7 V en el electrodo negativo, conducta semejante a la de la celda 5.

En resumen, lo que se ve es que la distribución del campo eléctrico se concentra un poco más en el lado del cátodo, y esa distribución varía relativamente poco a lo largo de todo el experimento. Eso indica que las condiciones físico-químicas del suelo son bastante estables en todos estos suelos a lo largo del experimento.

Estas diferencias de potencial **no afectaron notablemente** al desarrollo de ambas especies. Los tallos de las plantas de estas celdas crecieron ligeramente más lentos que en las celdas sin electrodos. Esto es debido a que comenzaron a absorber contaminantes con mayor precocidad.

Donde sí se apreció un incorrecto crecimiento de plantas fue en las proximidades del ánodo. La especie *Brassica rapa* germinaba, pero encontraba dificultades de crecimiento. Este estancamiento en su crecimiento lo mostró mediante tallos que se doblaban y otros que directamente no superaban el centímetro de altura. Sin embargo, el césped, que en términos generales germinó más tarde, directamente no emergían tallos en las proximidades del ánodo.

4.3 Análisis y resultados finales

En este punto se evalúan y contrastan las características finales.

4.3.1 Humedad

En la tabla siguiente se pueden apreciar los cambios en la humedad en los distintos experimentos.

CELDA	POSICIÓN MUESTRA	HUMEDAD INICIAL	HUMEDAD FINAL
	Ánodo		15,14%
Celda 1	Centro	19,62%	6,18%
	Cátodo		8,05%
Celda 2	Centro	25%	4,68%
	Ánodo		9,64%
Celda 3	Centro	20,66%	12,33%
	Cátodo		10,79%
Celda 4	Centro	25,84%	2,93%

	Ánodo		2,3%
Celda 5	Centro	22,95%	2,83%
	Cátodo		3,16%
Celda 6	Centro	23,19%	3,12%
	Ánodo		1,9%
Celda 7	Centro	19,31%	1,86%
	Cátodo		1,9%

Tabla 11 Datos experimentales de humedad de las muestras.

En primer lugar se aprecia que la humedad final es claramente menor que la inicial en todas las celdas. Valores que, como se ve en las ilustraciones no impidieron el crecimiento de las especies. Cabe añadir que a pesar de humedecer con aproximadamente la misma cantidad de agua todas las celdas se dan valores muy distantes. La última celda, al no contener tierra vegetal, muestra los valores más bajos de humedad final.

4.3.2 pH y conductividad eléctrica

En las tablas siguientes se muestran los resultados promedios obtenidos al analizar los distintos fragmentos de los suelos tras el experimento. De cara a facilitar los análisis se dividieron las siete celdas en dos tablas. La primera tabla incluye los suelos que fueron expuestos al paso de corriente. Suelos que fueron muestreados, además de en su centro, en las proximidades del ánodo y del cátodo.

	Celda 1		Celda 3		Celda 5		Celda 7	
	pH	Conductividad	pH	Conductividad	pH	Conductividad	pH	Conductividad
DATOS INICIALES	5,08	282 $\mu\text{S/cm}$	4,75	634 $\mu\text{S/cm}$	4,84	293 $\mu\text{S/cm}$	4,88	475 $\mu\text{S/cm}$
MUESTRA ÁNODO	2,97	735 $\mu\text{S/cm}$	3,16	818 $\mu\text{S/cm}$	3,67	204 $\mu\text{S/cm}$	3,62	447 $\mu\text{S/cm}$
MUESTRA CENTRO	4,85	963 $\mu\text{S/cm}$	4,57	534 $\mu\text{S/cm}$	4,73	128,3 $\mu\text{S/cm}$	4,48	333 $\mu\text{S/cm}$
MUESTRA CÁTODO	5,42	117 $\mu\text{S/cm}$	9,55	490 $\mu\text{S/cm}$	6,97	74 $\mu\text{S/cm}$	6,42	380 $\mu\text{S/cm}$

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

Tabla 12 Datos experimentales de pH y conductividad de las celdas con electrodos.

El comportamiento de aquellos experimentos o celdas con corriente eléctrica es diferente. Se observa que el pH aumenta en el lado del cátodo y disminuye en el lado del ánodo debido a la electrólisis del agua, mientras que el pH permanece prácticamente igual en el centro de la celda. Es por esta razón por la que el pH en los cátodos tiene ligera acidez, y presenta una acidez muy fuerte en los ánodos.

De los perfiles de pH se concluye que la variación de este parámetro está acorde con las previsiones iniciales según la capacidad tampón de los suelos. La mezcla de ambos suelos, con poder de amortiguación elevados, muestra como el pH encuentra mayor facilidad para aumentar que para disminuir.

La zona del ánodo o lugar en el que se encuentran los protones, es la más ácida; esto implica la liberación de las sustancias que son nocivas y por tanto perjudiciales para los organismos y plantas que viven en el suelo; por otra parte, la zona del cátodo es la más básica de todas, ésta contribuye a la fijación de los contaminantes en el suelo [29]. Esto justifica que las especies plantadas en las celdas con electrodos encontraran dificultades para crecer en las zonas cercanas al ánodo, zonas en las que los valores de pH mostraban una acidez muy fuerte.

En cuanto a la conductividad eléctrica, lo que se puede ver es que la conductividad cae en el centro de la celda. Esto se traduce en un consumo de sustancias iónicas por parte de la planta, al disminuir la concentración de iones en el suelo la conductividad disminuye, pero en el lado del ánodo, si se acidifica mucho, la conductividad tiende a aumentar. Esto es una consecuencia directa de la caída de pH. En el lado del cátodo, el pH aumenta mucho y hay una caída de conductividad. Esto es consecuencia directa del aumento del pH. Es decir, con un pH muy ácido, se movilizan los iones metálicos y además hay mucho H⁺, que es muy móvil y hace que la conductividad sea alta. Cuando el pH sube, los iones metálicos tienden a inmovilizarse formando un precipitado del hidróxido correspondiente, por tanto habrá menos iones disponibles para conducir la corriente eléctrica y tendremos una conductividad menor.

La segunda tabla muestra el resto de celdas. Las celdas 2, 4 y 6 no presentan valores en el ánodo ni en el cátodo ya que al someterse a fitorremediación no eran necesarios.

	Celda 2		Celda 4		Celda 6	
	pH	Conductividad	pH	Conductividad	pH	Conductividad
DATOS INICIALES	5,22	347 μ S/cm	4,87	586 μ S/cm	5,02	537 μ S/cm
DATOS FINALES	4,87	387 μ S/cm	4,58	225 μ S/cm	4,81	190 μ S/cm

* μ S/cm=micro siemens/centímetro

Tabla 13 Datos experimentales de pH y conductividad de las celdas expuestas a fitorremediación.

Se puede ver que para aquellos experimentos sin corriente eléctrica el pH prácticamente no cambia, mientras que la conductividad es menor al final del experimento. Esto se traduce en un consumo de sustancias iónicas por parte de la planta.

En cuanto a la conductividad eléctrica, lo que se puede ver es que la conductividad cae en las celdas por el mismo motivo que en los experimentos sin corriente eléctrica. Sigue en valores intermedios-bajos por lo que este parámetro sustenta el buen desarrollo de estas especies a lo largo de estas celdas [30].

Los valores análogos de pH demuestran el rápido y abundante crecimiento de las plantas en estas celdas. Especies que mostraban un crecimiento uniforme a lo largo de toda la celda.

4.3.3 Cantidad en metales.

Para medir la cantidad en metales de los suelos iniciales se contó con el apoyo del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación, localizado en Vigo. Laboratorio el cual, tras analizar la espectrofotometría de absorción atómica a las digestiones de muestras sólidas enviadas, envió un

informe con los resultados obtenidos. Resultados que una vez operados se pasaron a mg/kg, es decir, miligramo de contaminante por kilogramo de tierra. Seguidamente se detallan por celdas estos valores citados:

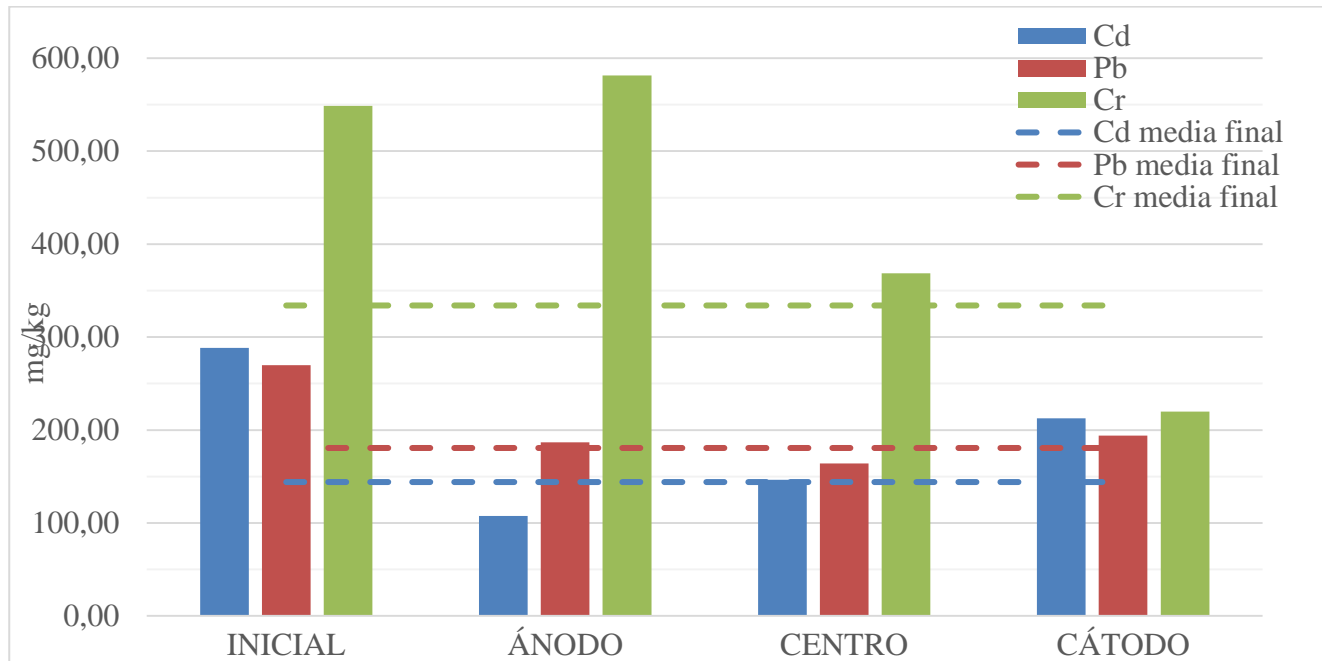


Tabla 14 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 1.

La celda 1 desarrolló un experimento de electro-fitorremediación con grelos. En la tabla se aprecia como el cadmio tiende a concentrarse en el cátodo. Y desciende de forma lineal hasta llegar al ánodo. La media final de los tres puntos, con valor de 144 mg/kg, se encuentra por debajo de nivel inicial de concentración 288 mg/kg del contaminante. Este hecho evidencia que hubo descontaminación.

Respecto al plomo no se aprecia variación. Se mantiene constante en los tres puntos muestreados, con valores ligeramente superiores en el ánodo y el cátodo.

El cromo presenta mayores niveles de concentración ya que fue el contaminante principal. El comportamiento de este metal es opuesto al de el cadmio. La menor parte se encuentra en el cátodo y va aumentando su concentración a medida que avanzamos hacia el ánodo.

En esta primera celda se concluye que fue efectiva en tarea de eliminación de contaminantes.

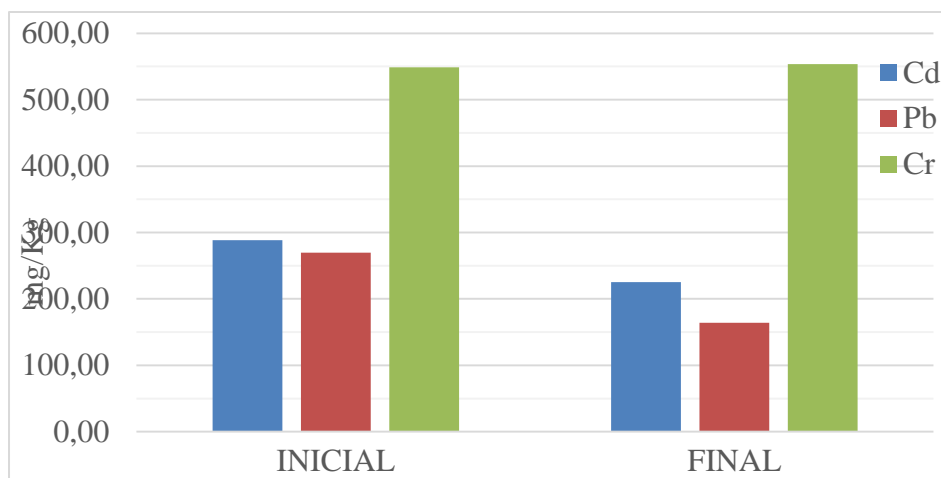


Tabla 15 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 2.

En la celda 2 la especie plantada era la misma que la celda anterior (*Brassica Rapa*), pero en este caso la técnica empleada fue fitorremediación. Sin electrodos en la celda, la muestra final fue tomada de la parte central.

En la tabla se puede ver como las concentraciones tanto de cadmio como de plomo son menores en el muestreo posterior al experimento. Siendo mayor la diferencia, y por tanto mayor asimismo la descontaminación, en el plomo. El último contaminante, el cromo, muestra mayor concentración el último día del experimento.

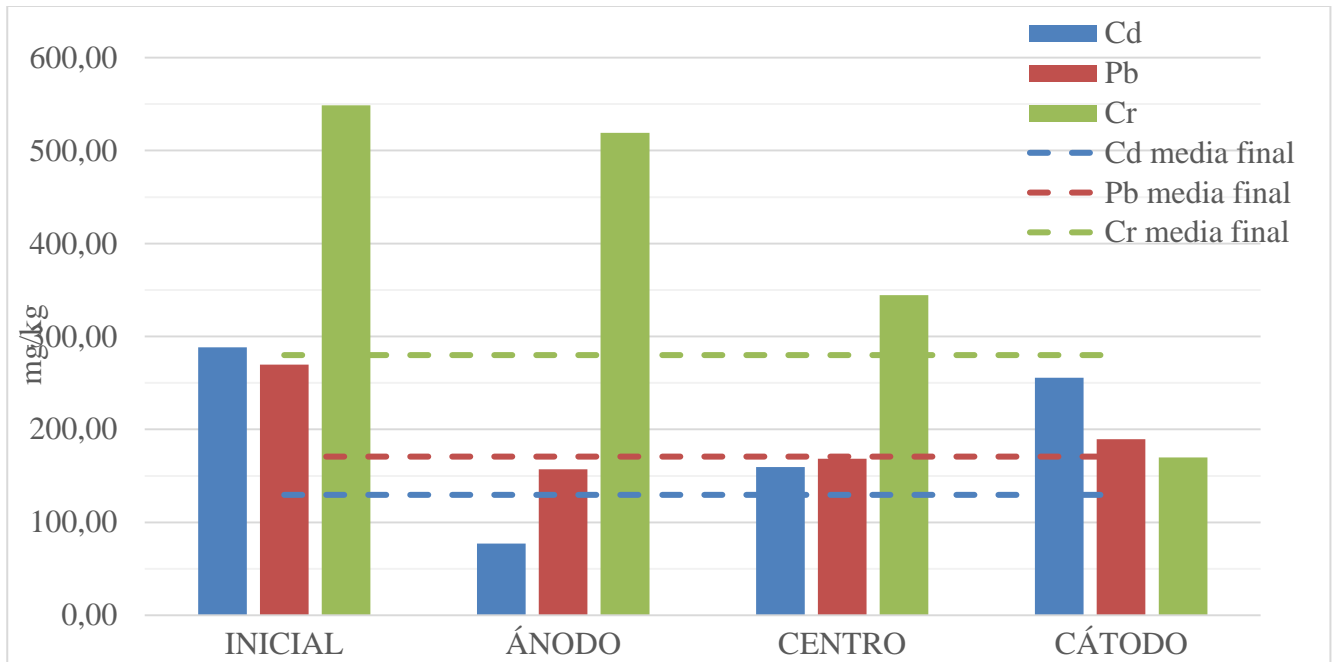


Tabla 16 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 3.

En la celda 3 la germinación de *Lolium Perenne L* fue tardía. Por lo que el suelo experimentó electrorremediación en un primer intervalo, y electro-fitorremediación en un segundo intervalo.

En el análisis de la tabla, el cadmio es directamente proporcional a la distancia. Es decir, a mayor distancia dirección ánodo-cátodo, mayor concentración del metal. El valor inicial de concentración es superior a la media final, lo que prueba que hubo extracción del metal.

Con concentraciones inferiores a la inicial en los tres puntos de la celda, el plomo muestra una tendencia similar a la del cadmio. Sin embargo, la diferencia de valores entre ánodo y cátodo en el plomo son más cercanas.

Los perfiles de concentración de cromo de la celda muestran un perfil decreciente desde el ánodo, el cual llega el máximo en este punto y luego decrece a un nivel parecido hasta el cátodo. La media final de cromo 279,97 mg/kg en esta celda prueba la limpieza del contaminante.

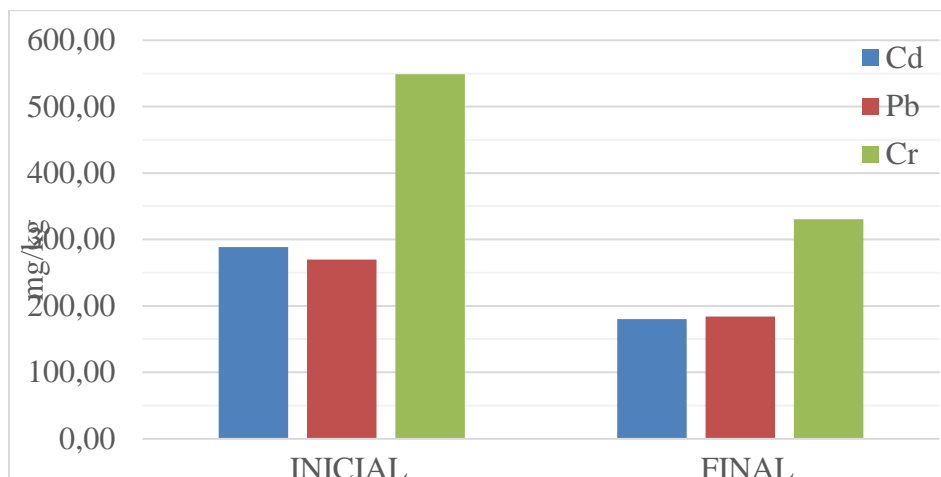


Tabla 17 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 4.

La celda número 4, al igual que su predecesora, tuvo una germinación lenta de semillas. Pese a ello las raíces del césped absorbieron los tres tipos de contaminantes.

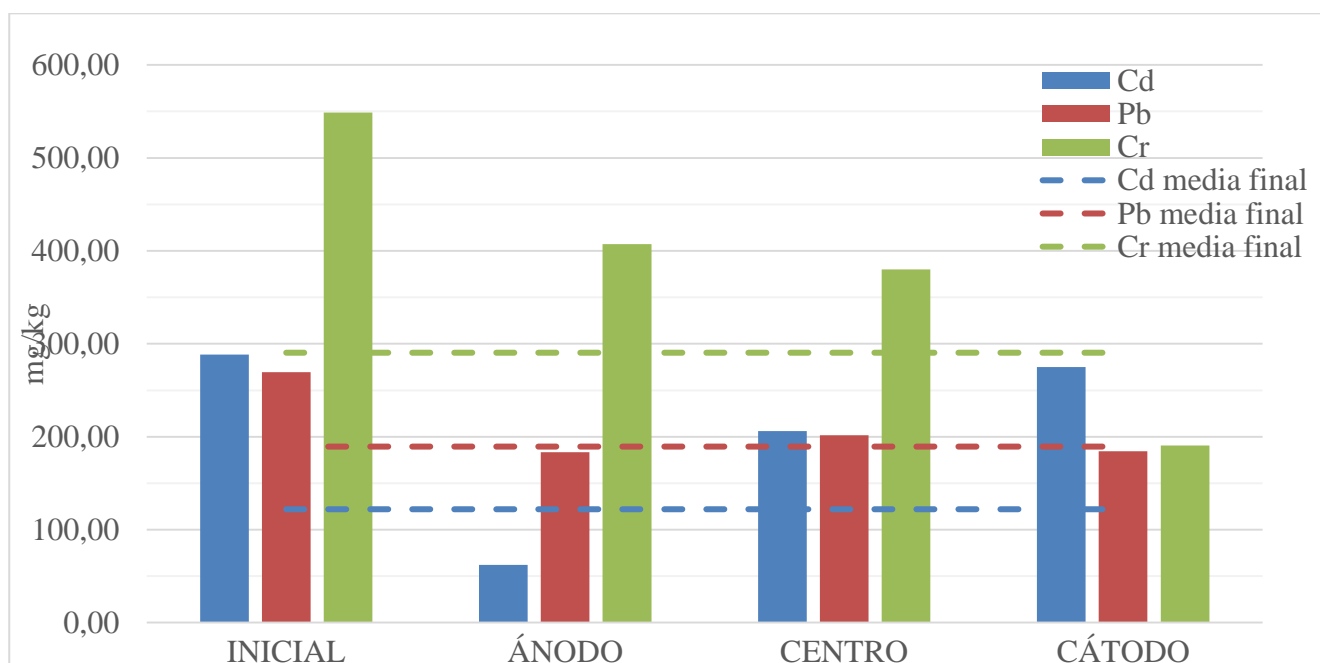


Tabla 18 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 5.

Ambas especies (*Brassica rapa* y *Lolium perenne* L) fueron plantadas en esta celda número 5. Esto debía facilitar la remediación de su suelo, y observando los resultados, así fue. Se concluye que, a mayor distancia en dirección al cátodo, mayor concentración de cadmio.

El plomo, al igual que ocurrió en la celda 1, muestra valores similares en las tres distancias. Pero esta vez las concentraciones en ánodo y cátodo eran inferiores a la concentración en el centro.

Aunque no es lineal, de estos datos también se deduce que el cromo es inversamente proporcional es decir a mayor distancia menor concentración de metal.

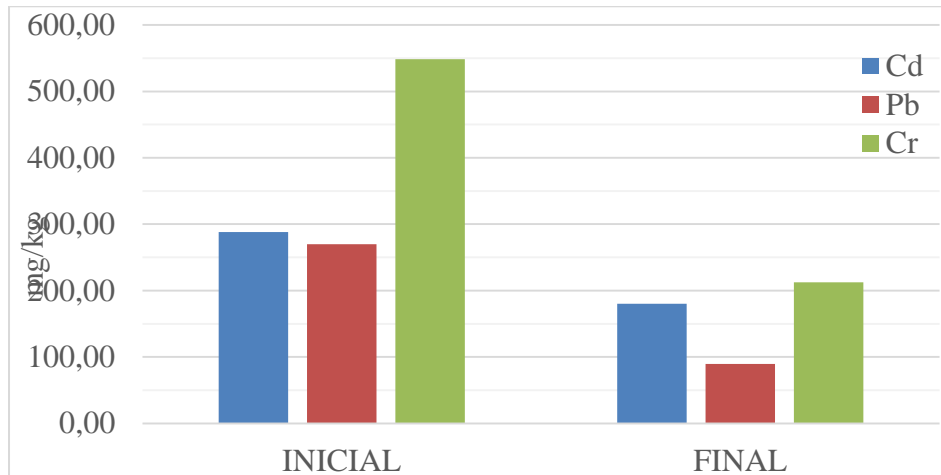


Tabla 19 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 6.

Entre las celdas de fitorremediación, la celda 6 es la que mejor limpió el suelo de contaminantes. Como se aprecia en la tabla los valores de concentración son claramente menores en las muestras finales. A destacar el valor final 89,46 mg/kg del plomo, único que bajo de los 100 mg/kg.

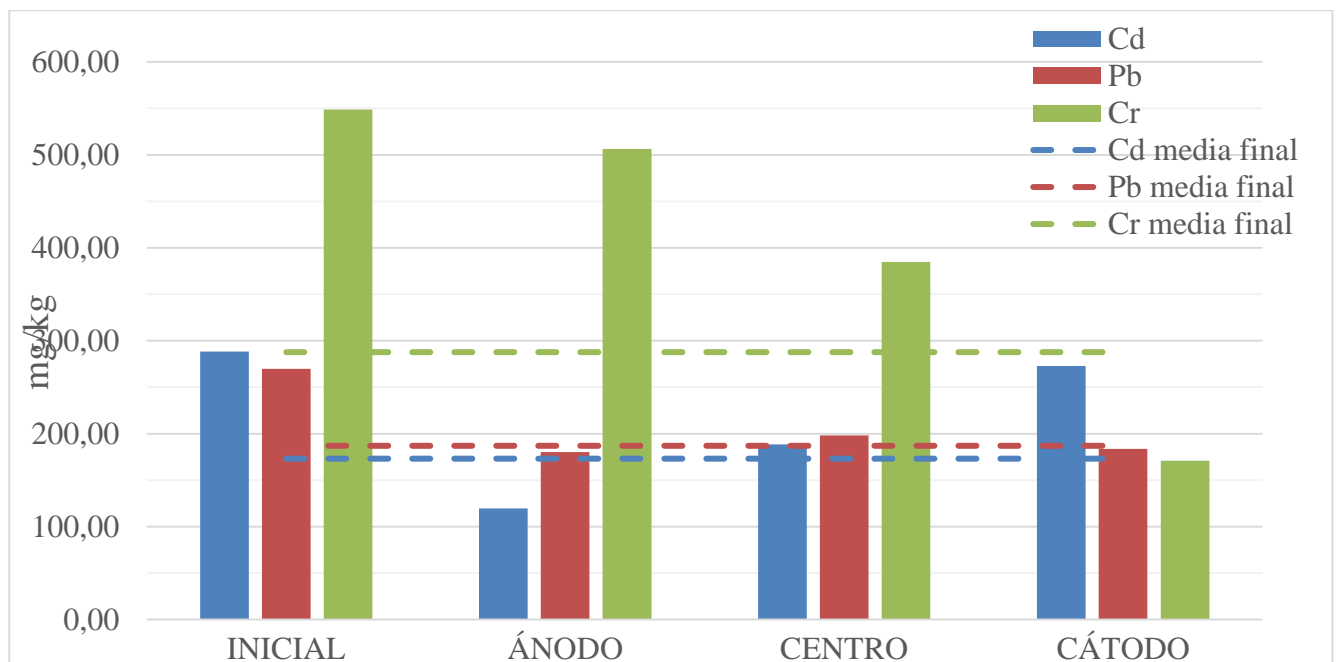


Tabla 20 Tabla comparativa de concentraciones de contaminantes en la celda 7.

La electrorremediación fue la tecnología experimentada en esta séptima celda. Por tanto fue la única celda sin vegetación. De sus datos finales se determina que el cadmio, al igual que con electro-fitorremediación sigue siendo proporcional a la distancia.

El comportamiento del plomo no sigue ningún patrón, conservándose en un pequeño intervalo en los tres puntos.

De la tabla se deduce que el cromo es inversamente proporcional, es decir, a medida que me separo del ánodo menor concentración de metal obtengo.

En resumen, el grado de contaminación de los suelos se ha reducido notablemente. En primer lugar, se concluye que el cadmio se transporta hacia el cátodo y experimenta mejor descontaminación con electro-fitorremediación. En segundo lugar el plomo es el contaminante que mayores problemas presenta a la hora de ser limpiado mediante estas tecnologías. Este contaminante es más fácil de extraer si no

existe presencia de un campo eléctrico. Por último, el cromo presenta valores cercanos en las tres tecnologías. Se deduce que el cromo es inversamente proporcional es decir a mayor distancia menor concentración de metal.

Ambos cultivos muestran buena capacidad remediadora, siendo la combinación de estos la situación más favorable. El cultivo mixto evidencia ventajas respecto a los monocultivos. La especie *Brassica rapa* fue la que creció más rápidamente mostrando niveles de descontaminación muy similares a la especie *Lolium perenne L.* Además esta última especie demostró ser más flexible ante humedades bajas. Por estas razones se concluye que la especie *Lolium perenne L* es la que mejor ha respondido al proceso experimental.

En conclusión, la electro-fitorremediación con corriente continua periódica de bajo voltaje y cultivo mixto, ha demostrado ser una tecnología factible en la absorción de metales pesados en un suelo arcilloso.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

El presente trabajo ha evaluado la eliminación de contaminantes asociados a campos de tiro mediante la combinación de electrorremediación y fitorremediación. Estas técnicas se han puesto en práctica a pequeña escala con dos especies de plantas conjunta e individualmente.

Debido a la toxicidad inicial se determina que no es viable la plantación de cultivos en suelos con alta concentración de metales pesados. La mejor opción es plantar con una pequeña porción de tierra vegetal de uso en horticultura, facilitando la germinación y posibilitando que posteriormente las raíces de las especies plantadas se introduzcan en el suelo contaminado.

La tecnología de electro-fitorremediación si es viable para suelos contaminados con contaminantes inorgánicos. Los tres contaminantes examinados fueron cadmio, plomo y cromo. Todos ellos metales pesados. El cadmio mostró una mejor tasa de extracción en aquellos experimentos donde se aplicó un campo eléctrico. Siendo mayor esta tasa en las celdas que combinaron fitorremediación y electrorremediación. El plomo, mostrando ligeros síntomas de su extracción en todas las celdas, demostró que es un elemento que se adhiere fuertemente al suelo. El cromo manifestó mejores resultados al final del proceso, acentuado en las celdas con electro-fitorremediación.

El cultivo mixto elimina más metales, principalmente cromo y plomo, que los cultivos individuales. Esto sugiere que es mejor usar varias especies simultáneamente en lugar de monocultivos. Básicamente es análogo a lo que sucede en la naturaleza, que crecen varias especies juntas.

Las dos especies de plantas seleccionadas (*Brassica rapa* y *Lolium perenne L*) intervinieron como medio principal en la extracción de contaminantes del suelo. Mostrando estas celdas mejor efectividad que el experimento de electrorremediación. Comparando ambas especies remediadoras, el césped elimina mayor cantidad de metales. Este resultado se dio tanto para el cadmio como para el cromo, pero no para el plomo. Respecto al plomo, metal que mostró mayor resistencia a ser extraído en todas las celdas, ambas especies mostraron una limpieza pobre.

La diferencia de potencial no fue un impedimento para el crecimiento de las plantas. Singularmente afectó de forma negativa en las proximidades del ánodo.

La diferencia de potencial seleccionada fue de 20 V. Esta diferencia de potencial fue periódica, con dos intervalos de 4 horas cada 24 horas. Esto significaba a priori un gradiente medio de potencial de 0,67 V/cm a lo largo de cada celda. Pero se pudo verificar que no fue así gracias a la toma diaria de diferencias de potencial a lo largo de cada celda. Estas celdas desarrollaron una mayor extracción de

metales a través de sus plantas aumentando la efectividad en la fitorremediación y evidenciando que tanto la selección del gradiente de potencial eléctrico como su intervalo diario fueron los adecuados.

Experimentalmente se puede decir que se ha establecido una metodología para la aplicación de la electro-fitorremediación en campos de tiro.

“La ciencia es como la tierra, sólo se puede poseer un poco de ella”.

Voltaire (1694-1778, escritor y pensador francés)

5.2 Líneas futuras

En el presente proyecto se han utilizado parámetros previamente estudiados como el tipo de suelo, la diferencia de potencial a aplicar o la especie remediadora. Este estudio fue realizado por otro alumno y significó un primer avance hacia la recuperación de suelos contaminados mediante fitorremediación mejorada con corriente eléctrica.

Tras la realización del trabajo y con base a los resultados obtenidos, podemos decir que se ha encontrado una metodología que nos permite sacar unas conclusiones coherentes sobre técnicas de remediación de suelos contaminados. La principal es que la combinación de electroremediación y fitorremediación contribuye adecuadamente a la limpieza de suelos contaminados por sustancias inorgánicas.

Este trabajo es un segundo paso para el futuro empleo *in situ* de estas técnicas sobre campos de tiro militares. Entre los parámetros añadidos tras este estudio destaca la designación de la electro-fitorremediación como técnica que mejor se adapta a las necesidades de limpieza de suelos. Además de encontrar especies locales como el *Lolium perenne L* con capacidad remediadora.

Por lo tanto, se propone seguir investigando en la línea de los últimos ensayos explorando líneas de investigación que continúen el aporte científico iniciado en estos trabajos. Una vez probado sobre metales pesados, sería un avance probarlo con una contaminación producida por combinación de sustancias inorgánicas y orgánicas.

Esto sería posible implementando, a pequeña escala, estas tecnologías remediadoras a suelos de campos de tiro militares. Estudio que se haría previa caracterización de estos suelos contaminados y aprovechando los parámetros favorables acuñados entre estos dos trabajos realizados.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. A. Española, «Diccionario de la Lengua Española,» 16 01 2017. [En línea]. Available: <http://dle.rae.es/?id=AU1m1dd>.
- [2] I. Ortiz, J. Sanz y cols., «Técnicas de recuperación de suelos contaminados,» Circulo de Innovación en tecnologías Medioambientales y Energía, Madrid, 2007.
- [3] R. Ortiz, «Síntesis de la evolución del conocimiento en Edafología,» Revista Eubacteria. Universidad de Murcia, Murcia, 2015.
- [4] G. F., Evaluación de la técnica de electrorremediación de suelos contaminados por metales pesados., Loja, Ecuador: Universidad técnica particular de Loja, 2011.
- [5] E. Bellver, «Tendencias Media, S.L,» 04 Abril 2016. [En línea]. Available: <https://tendencias.com/eco/causas-principales-de-la-contaminacion-del-suelo/>. [Último acceso: 18 Enero 2017].
- [6] Universidad de Valencia, «Página del ministerio de educación cultura y deporte. Gobierno de España.,» 10 02 2011. [En línea]. Available: http://www.uv.es/gidprl/contaminacion_ambiental/index.html.
- [7] C. Cameselle Fernández y S. Gouveia, Métodos para el tratamiento de suelos contaminados, Vigo: Riartas.
- [8] T. Volke y J. Trejo, Tecnologías de remediación para suelos contaminados., Instituto Nacional de Ecología, 2002.
- [9] C. Sánchez, Evolución de la calidad del suelo, disponibilidad de metales pesados y vegetación en un depósito minero de la sierra minera de Cartagena-La unión tras su rehabilitación mediante fitoestabilización asistida., Murcia: Universidad Politécnica de Cartagena, 2015.
- [10] L. Barbaro y M. K. y cols, Importancia del pH y la conductividad eléctrica en los sustratos para plantas., Buenos Aires: INTA.

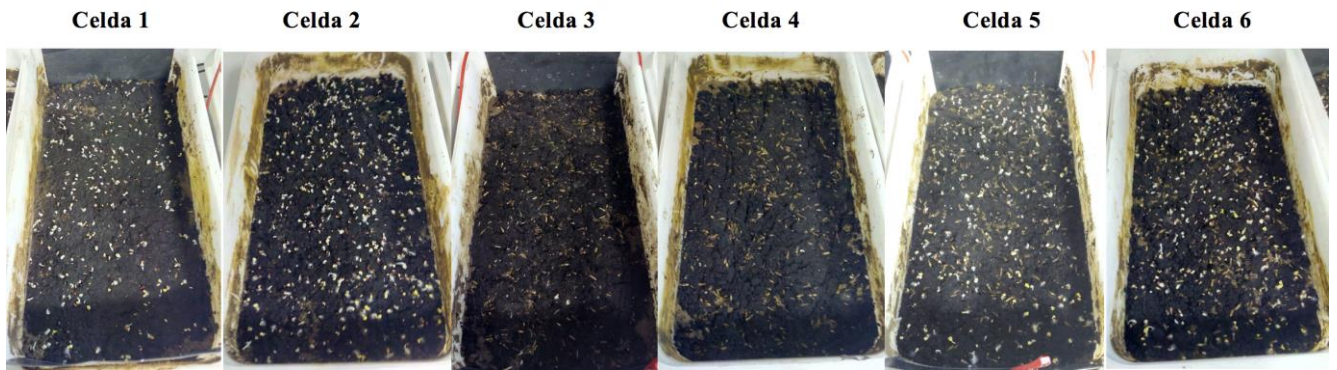
- [11] E. Galán y A. Romero, «Contaminación de suelos por metales pesados.,» *Revista de la sociedad española de mineralogía.*, pp. 48-59, 2008.
- [12] I. Rábago, Capacidad de amortiguación de la contaminación por plomo y por cadmio en suelos de la comunidad de madrid., Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [13] G. Fernández, «Botanipedia,» 29 Septiembre 2010. [En línea]. Available: http://www.botanipedia.org/index.php?title=PLANTAS_VASCULARES_Y_NO_VASCULARES.
- [14] 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>.
- [15] J. Ibañez, «Un universo invisible bajo nuestros pies.,» 9 abril 2006. [En línea]. Available: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2006/04/09/17916>.
- [16] A. C. G., Análisis y comparacion de tecnologías de remediacion para suelos contaminados con metales., Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2012.
- [17] S. Mosquera, Evaluación de procesos no convencionales de remediación de relaves sulfurados de minería contaminados con cobre,zinc y plomo., Quito: Escuela Politécnica Nacional, 2014.
- [18] D. de la Rosa y M. T.-L. y cols, «Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo.,» *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, pp. 129-138, 2007.
- [19] C. Cameselle Fernández y M. y. c. Vazquez, Acciones remediadoras del deterioro ambiental, Vigo: Nova Galicia Edicións, 2010.
- [20] K. Reddy y C. Cameselle, Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater, Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009.
- [21] A. Delgadillo-López y A. G.-R. y cols., Fitorremediación: Una alternativa para eliminar la contaminación., *Tropical and Subtropical agroecosystems*, 2011, pp. 597- 612.
- [22] V. Otones, Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por actividades mineras y evaluación de técnicas de estabilización para su recuperación, Salamanca: Universidad de Salamanca, 2014.
- [23] USEPA, «EPA,» 1996. [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>.
- [24] J. d. Paz, «Salinidad y sodicidad de las aguas y los suelos en la vega baja del Segura, factores a tener en cuenta en el manejo del riego.,» de *Jornadas riego S. Miguel de Salinas*, Valencia, 2010.
- [25] A. Guadalupe y G. Cruz, Evaluación de la toxicidad de cadmio en las semillas de huizache yóndiro(*Acacia farnesiana*) recolectadas en jales mineros., Guanajuato: Universidad de Guanajuato, 2012.
- [26] J. Prieto y C. G. y cols, Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua, *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 2009, pp. 29 - 44.

- [27] BOE-A-2015-8272, *Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo.*, Boletín Oficial del Estado, 2015, pp. 62274-62311.
- [28] C. M. d. Baños, *Evaluación de la fitorremediación mejorada con corriente eléctrica para la recuperación de suelos contaminados*, Vigo: Universidad de Vigo, 2016.
- [29] R. López-Vizcaíno, *Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos*, Ciudad Real: Universidad de Castilla La Mancha, 2013.
- [30] A. Torres y D. C. y cols, «Medición de pH y Conductividad Eléctrica en Sustratos,» *Produccion Comercial de Cultivos Bajo Invernadero Y Vivero*, pp. 1-6.
- [31] E. Bustos, «Rehabilitación electroquímica del suelo.,» *Ciencia y desarrollo*, 2014.

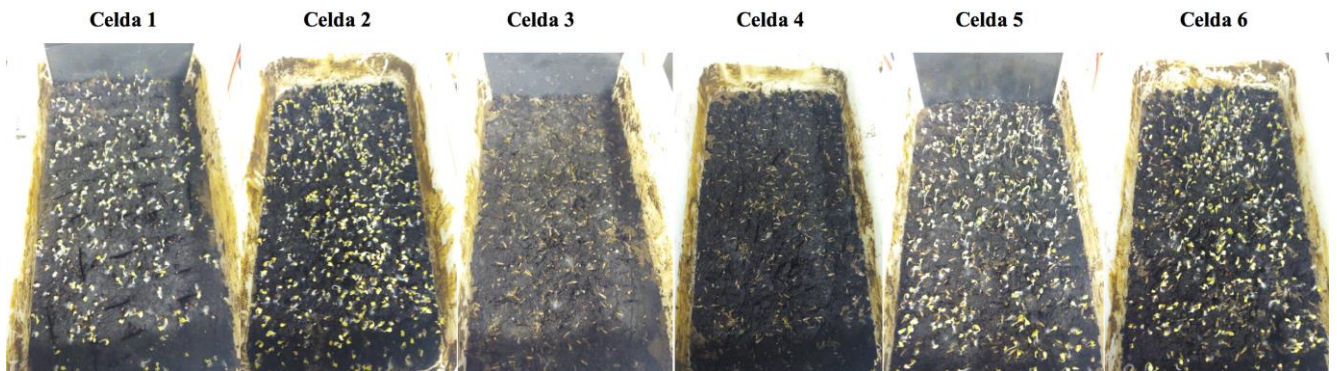
ANEXO I: EVOLUCIÓN DE LA VEGETACIÓN

En este anexo se adjuntan ilustraciones que reflejan el crecimiento de ambas especies en las diferentes celdas a lo largo de todo el estudio. Estas ilustraciones fueron tomadas diariamente alrededor de las 14:15, previo a la toma de datos de diferencias de potencial. La parte superior de las celdas impares muestra el cátodo, siendo el ánodo por tanto el de la parte inferior.

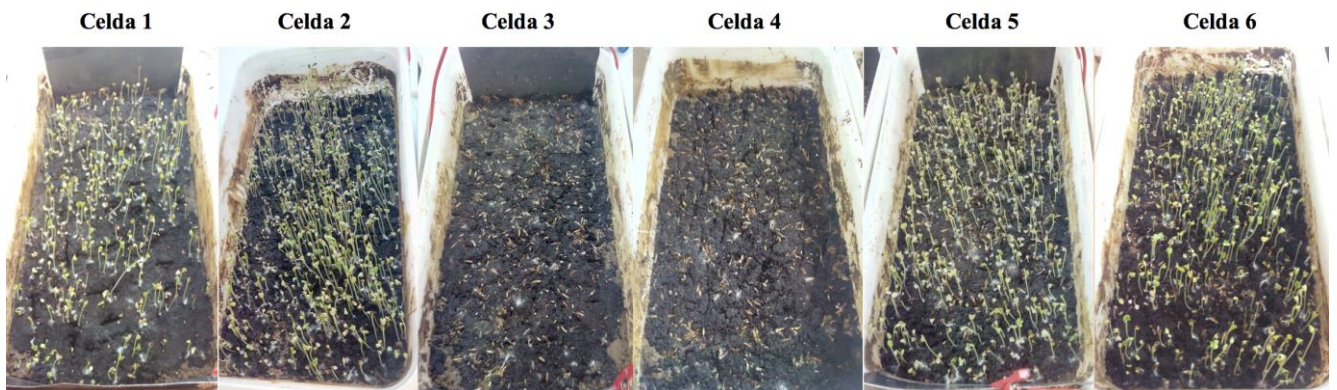
- DÍA 1



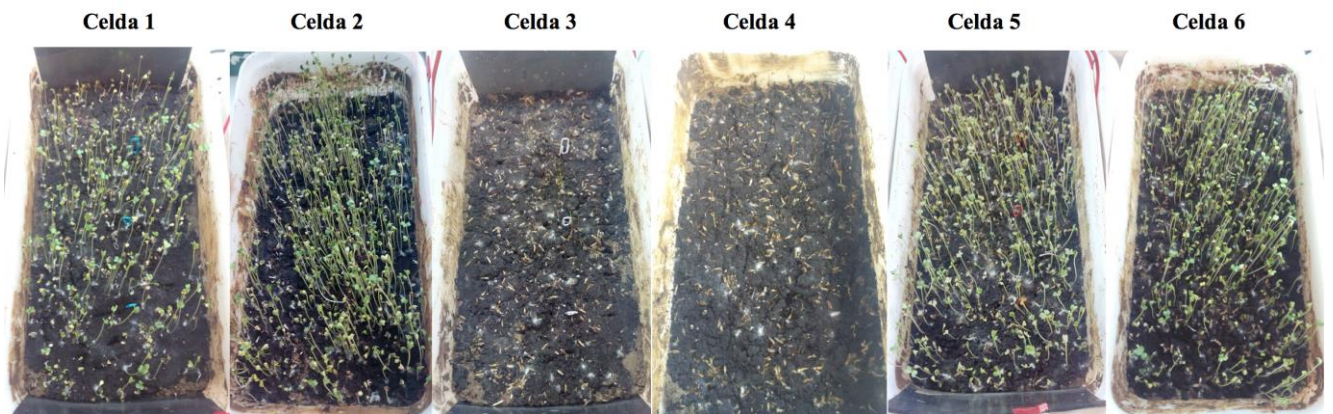
- DÍA 2



- DÍA 3



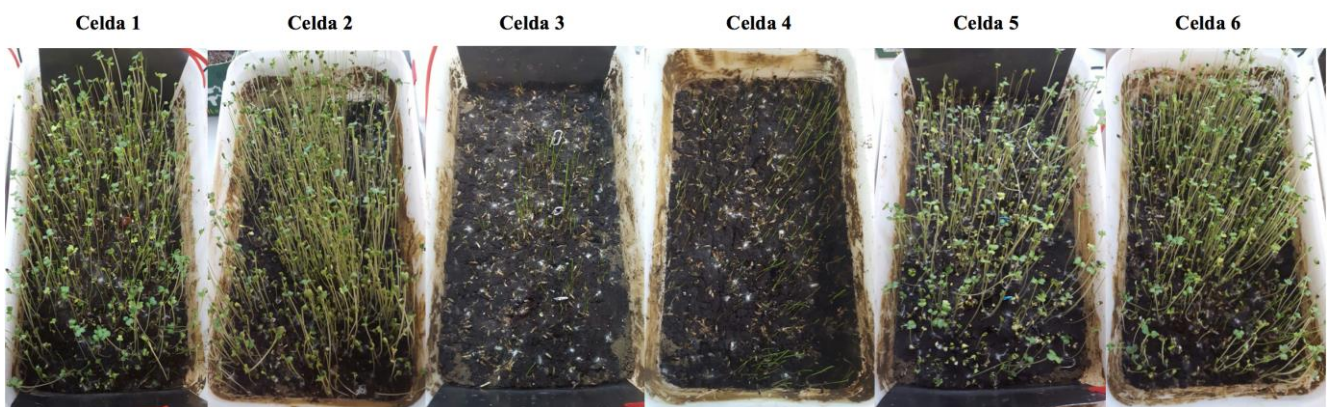
• DÍA 4



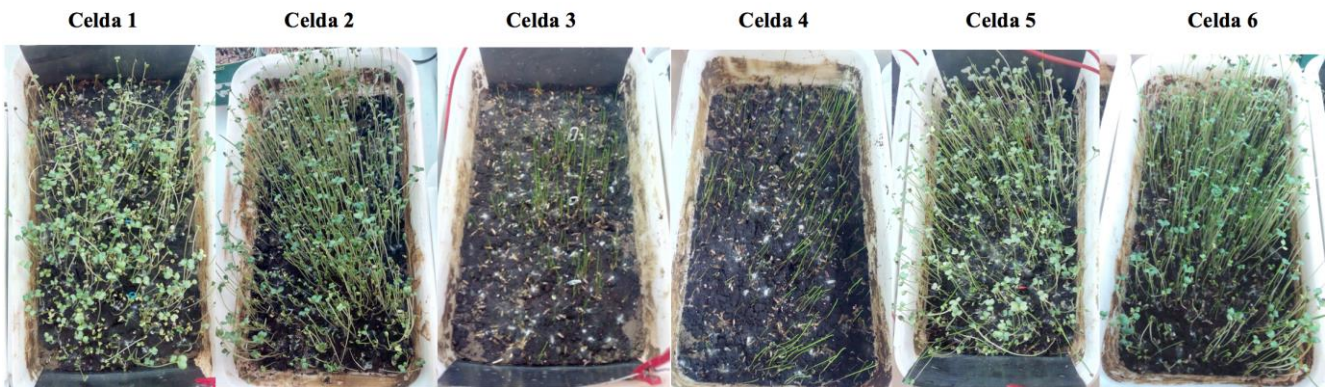
• DÍA 5



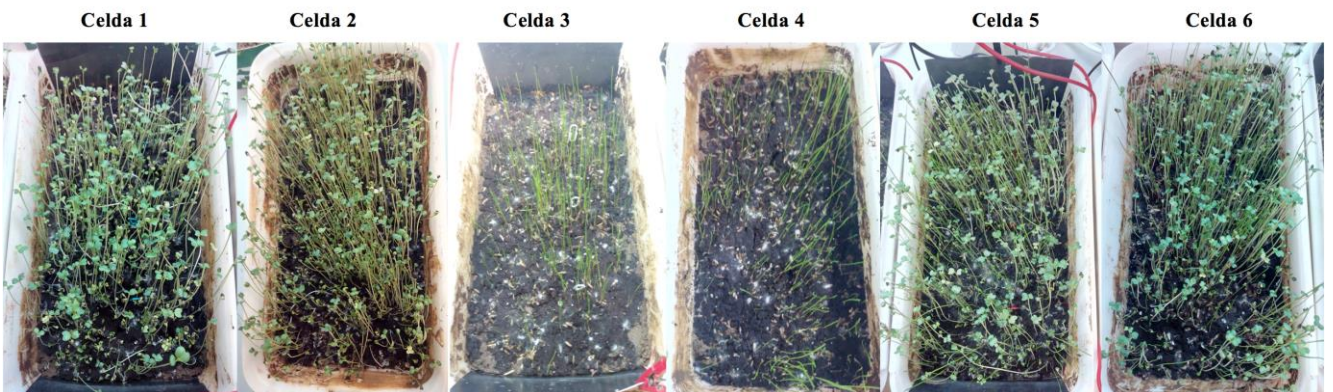
• DÍA 6



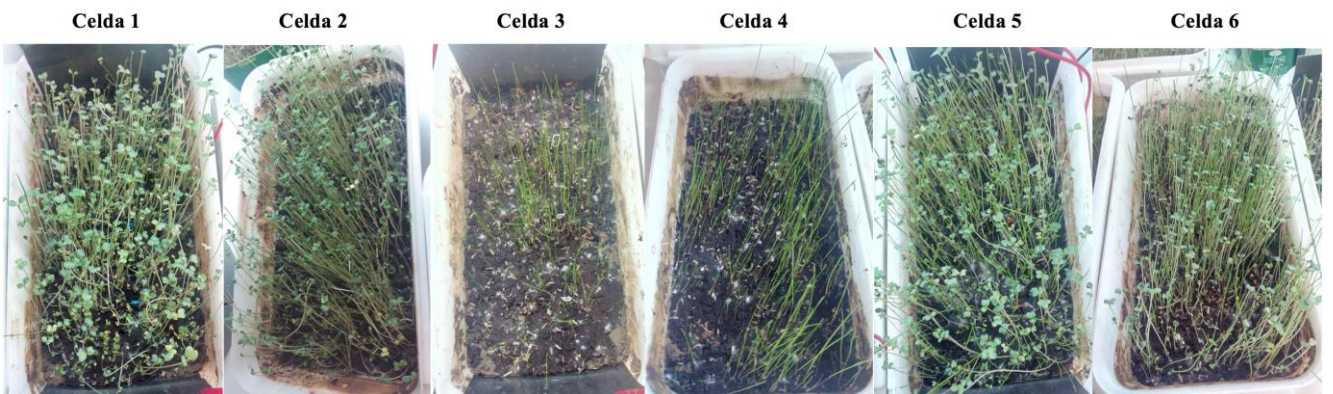
- DÍA 7



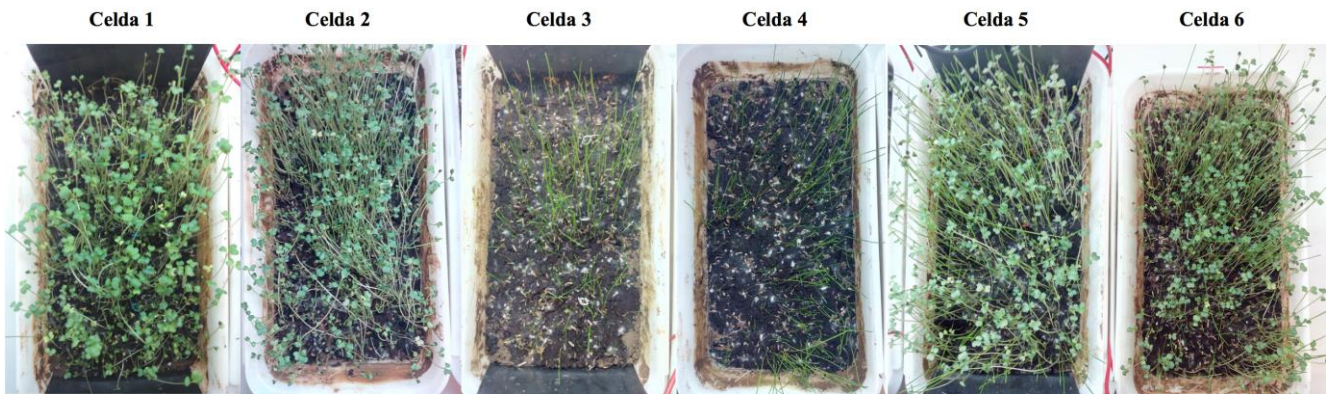
- DÍA 8



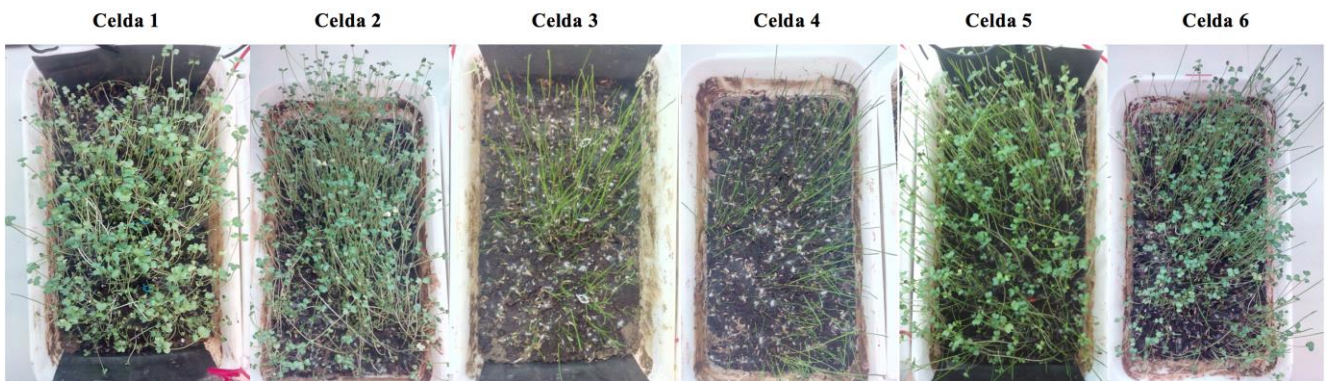
- DÍA 9



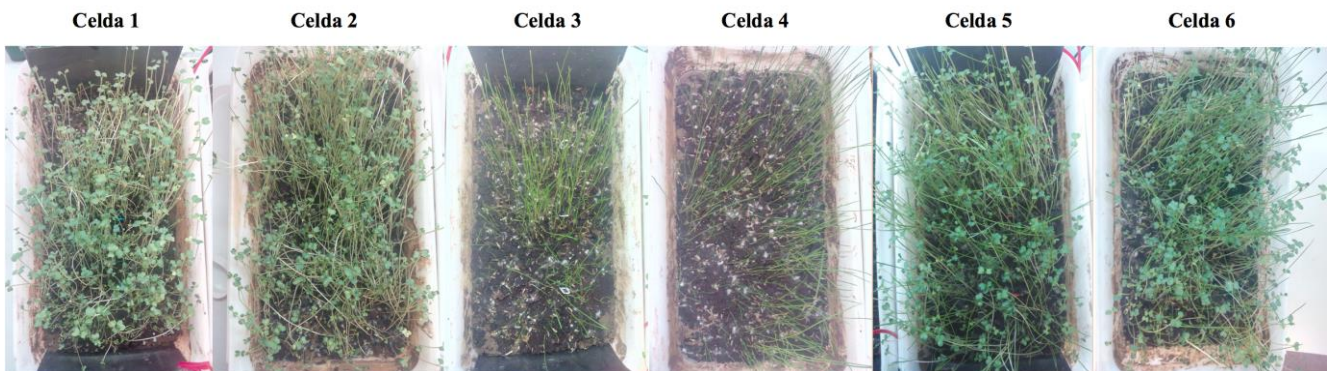
• DÍA 10



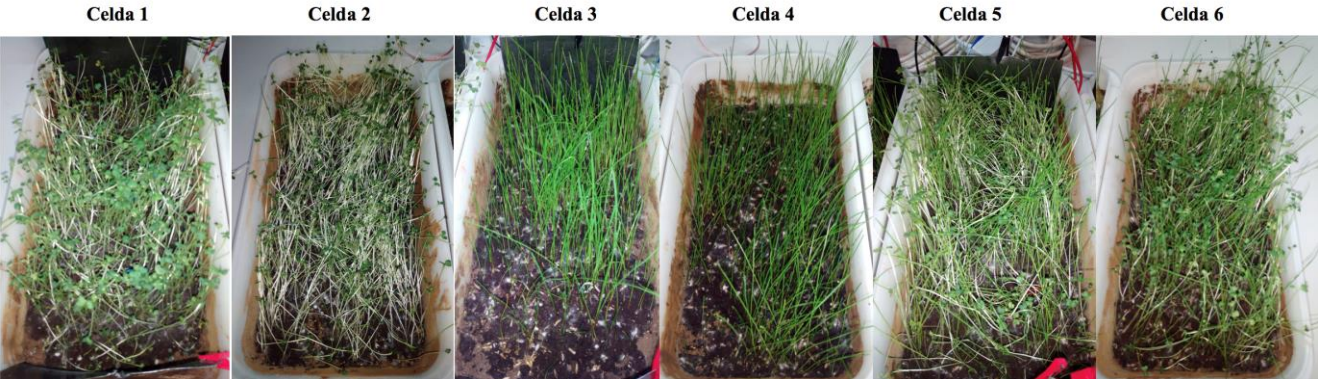
• DÍA 11



• DÍA 12



- DIA 13



ANEXO II: DIFERENCIAS DE POTENCIAL

En este anexo se adjuntan los datos diarios de diferencias de potencial en los distintos tramos de las celdas que experimentaron electro-fitorremediación o electrorremediación.

CELDA	TRAMO	24 H	48 H	72 H	96 H	120 H	144 H	168 H
Celda 1	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	9,2 V	11,2 V	13,2 V	13,8 V	14 V	13,9 V	13,5 V
	Cátodo -15cm	13 V	14,3 V	15,5 V	15,9 V	16,1 V	16,1 V	15,8 V
	Cátodo -22,5cm	16,2 V	17,1 V	17,7 V	17,7 V	17,8 V	17,7 V	17,5 V
	Cátodo - Ánodo	21 V	21,1 V	21,1 V	21,1 V	21 V	21,1 V	21,1 V
Celda 3	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	11,2 V	13,6 V	15 V	15,5 V	15,9 V	16 V	16 V
	Cátodo -15cm	14,2 V	15,9 V	16,7 V	17 V	17,2 V	17,3 V	17,2 V
	Cátodo -22,5cm	17,2 V	18,1 V	18,4 V	18,5 V	18,5 V	18,4 V	18,4 V
	Cátodo - Ánodo	20,9 V	21,1 V	21,1 V	21 V	21 V	21,1 V	21,1 V
Celda 5	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	11,6 V	13,8 V	14,9 V	14,7 V	14,3 V	13,8 V	12,9 V
	Cátodo -15cm	14,1 V	15,9 V	16,6 V	16,2 V	15,8 V	15,2 V	14,2 V
	Cátodo -22,5cm	17,2 V	18,1 V	18,4 V	17,7 V	16,9 V	16,3 V	15,1 V
	Cátodo - Ánodo	21 V	21,4 V	21,4 V	21,3 V	21,3 V	21,4 V	21,4 V
Celda 7	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	10,6 V	10,8 V	11,3 V	11,1 V	11,4 V	11,7 V	11,2 V
	Cátodo -15cm	13,6 V	14 V	14,5 V	14,5 V	14,4 V	14,7 V	14,3 V
	Cátodo -22,5cm	16,1 V	16,6 V	16,7 V	16,5 V	16,7 V	16,9 V	16,7 V
	Cátodo - Ánodo	21 V	21,4 V	21,7 V	21,3 V	21,3 V	21,4 V	21,4 V

CELDA	TRAMO	192 H	216 H	240 H	264 H	288 H	312 H
Celda 1	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	-	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	13,5 V	13 V	12,6 V	-	11,3 V	10,5 V
	Cátodo -15cm	15,6 V	15,5 V	16,4 V	-	15,5 V	14,9 V
	Cátodo -22,5cm	17,5 V	16,8 V	17,7 V	-	17,3 V	17 V
	Cátodo - Ánodo	21,1 V	21,1 V	21,2 V	-	21,1 V	21 V
Celda 3	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	-	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	16 V	16,3 V	17,1 V	-	15,7 V	15,4 V
	Cátodo -15cm	17,3 V	17,5 V	18,4 V	-	17,2 V	16,6 V
	Cátodo -22,5cm	18,5 V	18,5 V	19,5 V	-	18,4 V	17,1 V
	Cátodo - Ánodo	21,1 V	21,1 V	21,2 V	-	21,1 V	21 V
Celda 5	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	-	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	11,3 V	9,7 V	10,3 V	-	11 V	11,8 V
	Cátodo -15cm	12,5 V	10,8 V	11,3 V	-	11,5 V	12,2 V
	Cátodo -22,5cm	13,3 V	11,5 V	12,4 V	-	12,6 V	13,4 V
	Cátodo - Ánodo	21,4 V	21,4 V	21,5 V	-	21,4 V	21,4 V
Celda 7	Cátodo - Cátodo	0 V	0 V	0 V	-	0 V	0 V
	Cátodo -7,5cm	11,4 V	11,5 V	11,3 V	-	10,6 V	9,9 V
	Cátodo -15cm	14,5 V	14,6 V	15,4 V	-	14,5 V	16 V
	Cátodo -22,5cm	17,3 V	16,8 V	18 V	-	16,8 V	16,6 V
	Cátodo - Ánodo	21,4 V	21,4 V	21,5 V	-	21,4 V	21,4 V

ANEXO III: FICHA TÉCNICA METTLER TOLEDO SG78

En este anexo se adjuntan las especificaciones técnicas del medidor de pH y conductividad utilizado. Este medidor multiparámetro SevenGo Duo pro cuenta con dos sensores. Uno para medir pH y otro para medir conductividad.

SevenGo Duo pro™ – SG78 Medidor de pH/iones/conductividad (IP67) para máximas exigencias

- Medidor bicanal para la determinación de pH, mV, mV rel., concentración iónica, conductividad, TDS (total de sólidos disueltos), salinidad y resistividad
- Calibración de pH en 5 puntos con grupo de tampones a elegir entre 7 predefinidos y uno definido por el usuario
- Memoria de datos para 500 conjuntos de datos GLP con fecha/hora, ID de sensores y n.º de serie, ID de usuario y de muestras
- Comunicación IR
- Intelligent Sensor Management (ISM®)

SevenGo Duo pro™ SG68	Rango de medición	Resolución	Precisión
pH	-2000 a 19 999	0,001	±0,002
mV (rel. mV)	-1999 ... 1999	0,1	±0,1
Iones			
Conductividad	0,01 µS/cm ... 1000 mS/cm	0,01	±0,5 %
TDS	0,01 mg/L a 600 g/l	0,01 ... 1	±0,5 %
Resistividad	0,00 ... 100,00 MΩcm		
Salinidad	0,00 ... 80,00 ppt		
Temperatura	-5,0 ... 130,0 °C (ATC) -30,0 ... 130,0 °C (MTC)	0,1 °C	±0,2 °C
Entradas de sensor de pH	BNC, RCA/cinch (ambos IP67)		
Entrada de sensor de cond.	LTW 7 pines (IP67)		
Salidas	IR a impresora o PC, vía RS232 o USB		
Alimentación	4 pilas AA 1,5 V o 1,3 V NiMH acumuladores		
Condiciones de servicio	0 ... 40 °C, 5 ... 85 % humedad rel. (sin cond.)		
Tamaño/peso	220 x 90 x 45 mm/325 g (sin pilas)		

Info. pedido	Descripción y sensores	Referencia
SG78-B	Medidor	51302620
SG78-ELK	Kit con electrodo con InLab® Expert Pro-ISM e InLab®738-ISM (ambos IP67, cable 1,8 m)	51302621
SG78-FK2	Kit de campo con InLab®Expert Pro-ISM, InLab®738-ISM (ambos IP67, cable 1,8 m) e uGo™	51302622
SG78-FK5	Kit de campo con InLab®Expert Pro-ISM, InLab®738-ISM (ambos IP67, cable 5 m) e uGo™	51302623
SG78-USP/EP	Como SG78-ELK, pero con sensores distintos: InLab® Pure Pro-ISM, cable de electrodo ISM de 2 m e InLab® 742-ISM	51302625

El electrodo de pH empleado fue el modelo Pure Pro.



InLab®	Science Pro	Routine Pro	Power Pro	Pure Pro	Solids Pro	Micro Pro
Referencia con ISM	51344072	51344055	51344211	51344172	51344155	51344163
Referencia sin ISM	51343071	51343054	51343111	51343171	51343154	51343162
Intervalo de pH	0 ... 12	0 ... 14	0 ... 12	1 ... 11	1 ... 11	0 ... 14
Rango de temperatura	0 ... 100 °C	0 ... 100 °C	0 ... 100 °C	0 ... 80 °C	0 ... 80 °C	0 ... 100 °C
Sonda de temperatura	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ
Vidrio de membrana	A41	HA	A41	LoT	LoT	U
Resistencia de membrana (25 °C)	<600 MΩcm	<600 MΩcm	<600 MΩcm	<50 MΩcm	<250 MΩcm	<300 MΩcm
Tipo de diafragma	Junta de vidrio móvil	Cerámica	Cerámica	Junta de vidrio fijo	Conexión abierta	Cerámica
Sistema de referencia	ARGENTHAL™ con bloqueo Ag ⁺	ARGENTHAL™ con bloqueo Ag ⁺	SteadyForce™	ARGENTHAL™ con bloqueo Ag ⁺	ARGENTHAL™	ARGENTHAL™ con bloqueo Ag ⁺
Electrolito de referencia	3 mol/L KCl	3 mol/L KCl	Gel DPA	3 mol/L KCl	Polímero XEROLYT™PLUS	3 mol/L KCl
Material del vástago	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Longitud del vástago	170 mm	120 mm	170 mm	170 mm	25 mm	130 mm
Diámetro del vástago	12 mm	12 mm	12 mm	12 mm	6 mm	12 mm
Almacenamiento	3 mol/L KCl	3 mol/L KCl	3 mol/L KCl	3 mol/L KCl	FRISCOLYT-B®	3 mol/L KCl
IP67	No	No	No	No	No	No
Cables de electrodos	Con ISM® deben usarse los cables para electrodos 51344291 (2 m) o 51344292 (5 m); sin ISM® se deben usar cables para electrodos 52300009 (1,2 m) o 51340290 (2,5 m).					

Y el otro sensor, esta vez de vidrio, fue el instrumento utilizado para medir la conductividad. Cuyo modelo es el 742-ISM.



InLab®	pH		Conductividad		Oxígeno disuelto	
	Expert Pro-ISM IP67	738-ISM	742-ISM	605-ISM	OptiOx	
Referencia	cable 1,8 m	51344102	51344110	51344116	51344611	51344621
	cable 5 m	51344103	51344112	51344118	51344612	51344622
	cable 10 m	51344104	51344114		51344613	51344623
Rango de medición	0 ... 14 pH	0,01 ... 1000 mS/cm	0,001 ... 500 µS/cm	0 ... 200 %, 0 ... 20 mg/L	0 ... 500 %, 0 ... 50 mg/L	
Rango de T°	0 ... 100 °C	0 ... 100 °C	0 ... 100 °C	0 ... 60 °C	0 ... 50 °C	
Sonde de T°	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 30 kΩ	NTC 22 kΩ	NTC 30 kΩ	
Tipo de vidrio de membrana	U				Luminóforo	
Resistencia de la membrana (25 °C)	<250 MΩ					
Tipo de diafragma/celda	Conexión abierta	4 pins de grafito	2 pins de acero			
Sistema/electrolito de referencia	Polímero ARGENTHAL™/XEROLYT®					
Cte de celda		0,57 cm ⁻¹	0,105 cm ⁻¹			
Material del vástago	PEEK	Epoxy	Acero V4A	PPS	PC/ABS	
Longitud del vástago	120 mm	120 mm	120 mm	120 mm	65 mm	
Diámetro del vástago	12 mm	12 mm	12 mm	12 mm	16 mm	
Almacenamiento	FRISCOLYT-B®	Seco	Seco	Seco	Seco	
IP67	Si	Si	Si	Si	Si	
Conexiones	Cable fijo: BNC/RCA (Cinch)	Cable fijo: LTW	Cable fijo: LTW	Cable fijo: BNC/RCA (cinch)	Cable fijo: mini LTW	

ANEXO IV: FICHA TÉCNICA FUENTE DE ALIMENTACIÓN TPR3003-3D

Modelo	Rango Tensión de salida	Rango Corriente de salida	Visualización de tensión/corriente	Precisión de la pantalla
TPR3003-3D	Dual 0-30V ajustable	Dual 0-3A ajustable	Pantalla digital	$\pm 1\% \pm 1$

Características de tensión

Modelo	Estabilidad de tensión	Estabilidad de carga	Rizado y ruido
Serie TPR-3D	$\leq 0,01\% \pm 2\text{mV}$	$\leq 0,01\% \pm 2\text{mV}$	$\leq 0,5\text{mV}_{\text{rms}}$ (valor eficaz)

Características de corriente

Modelo	Estabilidad de corriente	Rizado y ruido
Serie TPR-3D	$\leq 0,2\% \pm 3\text{mA}$	$\leq 1\text{mA}_{\text{rms}}$

ANEXO IV: FICHA TÉCNICA DEL ANALIZADOR DE HUMEDAD MA 110R

DATOS TECNICOS

Maxima capacidad	110 g
Exactitud [d]	1 mg
Rango de tara	-110 g
Masa máxima de prueba	110 g
Rango de la temperatura del secado	max 160 °C
Exactitud de lectura de humedad	0,001 %
Repetibilidad de humedad	+/-0,05% (muestra ~ 2g), +/-0,01% (muestra ~ 10g)
Pantalla	LCD (con retroiluminación)
Elemento de calentamiento	radiador de infrarrojos
Modo de secado	4 perfil del secado (estandar, rapido, escalonado, suave)
Opciones de terminación de secado	4 modo (temporal, definido, automatico, manual)
Funciones adicionales	identificación de la muestra
Alimentacion	230V 50Hz AC
Potencia consumida por el dispositivo	4 W
Potencia de radiador de calor	450 W
Dimensión de platillo	∅ 90, h = 8 mm
Masa neto	4,9 kg
Dimensiones de embalaje	470×380×336 mm
Interface	1×RS 232, USB-A, USB-B, Wireless Connection (Opcional)
Masa bruto	6,4 kg
Altura máxima de la muestra analizada	h = 20 mm