

Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Biochar de origen residual para la recuperación de los suelos dañados de los campos de tiro

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Ignacio López Huertas

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro

Leticia Pérez Rial

CURSO ACADÉMICO: 2023-2024

Universidade Vigo



Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Biochar de origen residual para la recuperación de los suelos dañados de los campos de tiro

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General / Infantería de Marina

Universidade Vigo

RESUMEN

A lo largo del último siglo y sobre todo durante las guerras mundiales, el mundo ha sufrido las consecuencias de las actividades humanas de manera descontrolada, siendo el suelo uno de los medios más damnificados. Sin embargo, al ser una contaminación más o menos desconocida, no se le ha prestado durante todos estos años la atención que se merece a nivel global. La salud y calidad de los suelos son clave para el adecuado mantenimiento de los ecosistemas y las especies de la naturaleza. Ante la creciente concienciación en este aspecto y los avances tecnológicos en la materia, han surgido diversas técnicas de descontaminación de suelos.

En este Trabajo de Fin de Grado se presenta una técnica que consiste en el uso de un biochar de origen vegetal junto con fitorremediación para extraer los contaminantes del suelo, en este caso específicamente, de campos de tiro. Tomando muestras de dos sitios distintos con características diferentes, se ha estudiado la influencia del biochar dependiendo de su manera de aplicación, así como de su cantidad para recuperar la salud en el terreno y que este pueda ser fértil de nuevo midiendo sobre las muestras una serie de características para demostrarlo. Además, se presenta la legislación vigente y en concreto en Galicia.

PALABRAS CLAVE

Remediación de suelos, Biochar, Metales pesados, Contaminación

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ignacio y Carima, por su ayuda a lo largo de estos 5 largos años, ya que sin ellos nada hubiera sido posible. Por su tiempo, sus visitas y su cariño aún más en la distancia, por ser mi lugar seguro y mi apoyo constante, porque nunca me hubiese imaginado que algún día sería ingeniero como lo son ellos.

A mi novia Nazaret, por su apoyo constante, sus horas interminables en llamada y su cariño cuando más la he necesitado.

A mis tutoras, Rocío Maceiras y Leticia Pérez, por ser mi guía y mi luz cuando he estado perdido. Su motivación y ayuda han sido fundamentales para alcanzar todos mis objetivos a lo largo de estos meses.

Por último, este Trabajo se lo dedico a mi abuelo Trini y mi tío Pedro, que me cuidan desde arriba, porque seguro estarían muy orgullosos de todo lo que he conseguido hasta ahora. Esto también es por vosotros.

CONTENIDO

Contenido 1
Índice de Figuras 4
Índice de Tablas....6
1 Introducción y objetivos....8
1.1 Justificación y motivación 8
1.2 Definición del problema....9
1.3 Objetivos 10
2 Estado del arte 11
2.1 Contaminación de suelos 11
2.1.1 Importancia del suelo....11
2.1.2 Degradación del suelo....12
2.1.3 Tipos de contaminación de suelos 12
2.1.4 Legislación....14
2.2 Técnicas de remediación de suelos 17
2.2.1 Biorremediación 17
2.2.2 Fitorremediación....18
2.2.3 Electrorremediación....19
2.2.4 Electrofitorremediación 20
2.2.5 Lavado de suelos....21
2.2.6 Nanotecnología....22
2.3 Biochar y sus aplicaciones 23
3 Desarrollo del TFG....25
3.1 Toma de muestras 26
3.1.1 Metodología....26
3.1.2 Galería de tiro 27
3.1.3 Poblado urbano 28
3.1.4 Munición encontrada 30
3.2 Ensayos realizados 30
3.2.1 Preparación de las muestras....31
3.2.1 Biochar utilizado....31
3.2.2 Ensayos de incubación....32
3.2.3 Ensayos de fitorremediación....33
3.3 Análisis....35

3.3.1 Humedad....35
3.3.2 pH y conductividad eléctrica....36
3.3.3 Análisis elemental del biochar por ICP....37
3.3.1 Análisis de Pb y S por ICP....38
4 Resultados y discusión....39
4.1 Análisis de las muestras....39
4.1.1 Suelo....39
4.1.2 Biochar....40
4.2 Ensayos de incubación y fitorremediación....41
4.2.1 pH y conductividad....41
4.2.2 Contenido de plomo y azufre....44
4.3 Germinación y crecimiento....47
4.3.1 Evolución visual de las muestras....47
4.3.2 Principales anomalías encontradas....51
4.3.3 Extracción de las plantas....52
4.4 Resultados obtenidos....54
4.5 Análisis estadístico de los resultados....56
4.5.1 Efecto de la incubación en la cantidad de plomo....56
4.5.2 Efecto de la incubación en la cantidad de azufre....57
4.5.3 Efecto de la fitorremediación en la cantidad de plomo....58
4.5.4 Efecto de la fitorremediación en la cantidad de azufre....58
4.5.5 Coeficiente de germinación (g)....59
4.5.6 Porcentaje de germinación (G)....60
4.5.7 Índice de germinación (IG)....60
4.5.8 Velocidad de crecimiento GS....61
4.5.9 Coeficiente de longitud del tallo (RLSTI)....62
4.5.10 Coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI)....62
5 Conclusiones y líneas futuras....64
5.1 Conclusiones....64
5.2 Líneas futuras....65
6 Bibliografía....66
Anexo I: Implicaciones Sociales y Ambientales....70
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales....71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Fuentes principales de contaminación del suelo....9

Figura 2-1 Efectos de la degradación del suelo....12

Figura 2-2 Tipos de contaminantes A) Contaminación endógena B) Contaminación antrópica C) Contaminación por químicos D) Contaminación por infiltración E) Contaminación por residuos E) Contaminación por escorrentía F) Contaminación por edificaciones abandonadas....14

Figura 2-3 Procesos de biorremediación A) Bioaumentación B) Compostaje biológico....18

Figura 2-4 Fitorremediación para la recuperación de suelos calcinados....19

Figura 2-5 Proceso de electrorremediación....20

Figura 2-6 Posibles configuraciones de electrododos en electrofitorremediación....21

Figura 2-7 Equipos de lavado de suelos....22

Figura 2-8 Estructura representativa de los posibles mecanismos para la eliminación de metales y compuestos clorados....23

Figura 2-9 Uso de biochar en la agricultura....23

Figura 2-10 Resumen de los principales efectos del biochar en la agricultura....24

Figura 3-1 Plan de trabajo seguido durante el TFG....25

Figura 3-2 Vista satélite de la Base General Morillo....26

Figura 3-3 Extracción y toma de muestras de los distintos tipos de suelo....26

Figura 3-4 Vista aérea de la galería de tiro....27

Figura 3-5 Galería de tiro de la Base General Morillo A) Vista general B) Zona final....28

Figura 3-6 A) Vista aérea del poblado urbano B) Edificios del poblado urbano....28

Figura 3-7 Comparativa de los diferentes tipos de suelo A) Zona 1 Galería de tiro B) Galería de tiro limpio C) Poblado contaminado D) Poblado limpio E) Zona 2 Galería de tiro....29

Figura 3-8 Armas reglamentarias del ejército español: A) Fusil de asalto HK G36E B) Pistola FN P9-17....30

Figura 3-9 Restos de óxido y metrallas encontrados B) Casquillos hallados en la galería de tiro....30

Figura 3-10 Balanza digital....31

Figura 3-11 Biochar LivingChar A) Saco de muestra B) Aspecto del biochar....32

Figura 3-12 Analizador de humedad....36

Figura 3-13 Ensayos de pH y conductividad eléctrica de las muestras....36

Figura 3-14 Equipo Fisons CHNS EA1108....37

Figura 3-15 Equipo ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher....38

Figura 4-1 Gráficas de dispersión de la granulometría de las muestras A) PB B) PBL C) GT1 D) GT E) GT2....40

Figura 4-2 Gráfico representativo de la cantidad de azufre en las muestras al inicio del cultivo....41

Figura 4-3 Gráfica de dispersión de la granulometría del biochar....41

Figura 4-4 Evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en la galería de tiro A) GT1 B) GT1 5S C) GT1 10S D) GT1 15S E) GT1 5M F) GT1 10M G) GT1 15M H) GT....43

Figura 4-5 Evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en el poblado urbano A) PB B) PB 5S C) PB 10S D) PB 15S E) PB 5M F) PB 10M G) PB 15M H) PBL....44

Figura 4-6 Gráficas de evolución de cantidad de plomo en las muestras A) PB M B) PB S C) GT1 M D) GT1 S E) GT2 M F) GT2 S....45

Figura 4-7 Gráficas de evolución de cantidad de azufre en las muestras A) PB M B) PB S C) GT1 M D) GT1 S E) GT2 M F) GT2 S....46

Figura 4-8 Visual del primer ensayo de fitorremediación en la galería de tiro....48

Figura 4-9 Visual del segundo ensayo de fitorremediación en la galería de tiro....49

Figura 4-10 Visual del primer ensayo de fitorremediación en el poblado urbano....50

Figura 4-11 Visual del segundo ensayo de fitorremediación en poblado urbano....51

Figura 4-12 Principales anomalías encontradas A) Plantas sin hojas B) Hojas amarillas C) Clorosis D) Hojas marchitas....52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Identificación general de las muestras 33
Tabla 4-1 Condiciones iniciales del suelo estudiado.....39
Tabla 4-2 Condiciones iniciales del biochar 40
Tabla 4-3 Extracciones de la primera plantación 53
Tabla 4-4 Extracciones de la segunda plantación 54
Tabla 4-5 Resultados de las variables medidas sobre la plantación 1 55
Tabla 4-6 Resultados de las variables medidas sobre la plantación 2 55
Tabla 4-7 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en la zona 1 de la galería de tiro 56
Tabla 4-8 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en la zona 2 de la galería de tiro 56
Tabla 4-9 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en el poblado urbano 57
Tabla 4-10 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en la zona 1 de la galería de tiro 57
Tabla 4-11 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en la zona 2 de la galería de tiro 57
Tabla 4-12 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en el poblado urbano 57
Tabla 4-13 Análisis de varianza de plomo al finalizar la fitorremediación en la zona 1 de la galería de tiro 58
Tabla 4-14 Análisis de varianza de plomo al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano...58
Tabla 4-15 Análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en la zona 1 de la galería de tiro 58
Tabla 4-16 Análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano ...59
Tabla 4-17 Segundo análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano.....59
Tabla 4-18 Análisis de varianza de g (%) en la zona 1 de la galería de tiro 59
Tabla 4-19 Análisis de varianza de g (%) en el poblado urbano.....59
Tabla 4-20 Análisis de varianza de G (%) en la zona 1 de la galería de tiro 60
Tabla 4-21 Análisis de varianza de G (%) en el poblado urbano.....60
Tabla 4-22 Análisis de varianza de IG (%) en la zona 1 de la galería de tiro 60
Tabla 4-23 Segundo análisis de varianza de IG (%) en la zona 1 de la galería de tiro 60
Tabla 4-24 Análisis de varianza de IG (%) en el poblado urbano 61
Tabla 4-25 Análisis de varianza de GS en la zona 1 de la galería de tiro 61
Tabla 4-26 Segundo análisis de de varianza de GS en la zona 1 de la galería de tiro 61
Tabla 4-27 Análisis de varianza de GS en el poblado urbano.....61
Tabla 4-28 Análisis de varianza de RLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro 62

Tabla 4-29 Segundo análisis de varianza de RLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro 62
Tabla 4-30 Análisis de varianza de RLSTI (%) en el poblado urbano.....62
Tabla 4-31 Análisis de varianza de SLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro.....62
Tabla 4-32 Análisis de varianza de SLSTI (%) en el poblado urbano 63

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación y motivación

Desde tiempos remotos, las actividades humanas han liberado gran cantidad de metales pesados al medio como consecuencia de trabajos como la agricultura, siderurgia, metalurgia y minería. Ya lo hacían los antiguos, sobre todo los romanos [1], que hace más de tres mil años explotaban los recursos que nos otorga la madre naturaleza sin preocupación por aquel entonces de los efectos negativos que podía tener sobre el medio sus grandes explotaciones y depósitos de carbón, plata o metales férricos. Pero fue sobre todo a raíz de la Revolución Industrial cuando se agravó el problema de la contaminación del suelo y que aún ha seguido creciendo en los últimos años.

El suelo es la base de todas las actividades que realiza el ser humano y, por tanto, junto con el agua, uno de los bienes más preciados que nos proporciona el planeta, como se redacta en la Carta Europea del Suelo [2]. Este constituye la base donde se construye la vida y los diferentes ecosistemas, así como es también el hábitat de la gran mayoría de especies de animales y vegetales y el medio en el que se desarrollan los bosques y cultivos para el consumo. Es una fuente de nutrientes y también de alimentos y agua, recursos necesarios para el desarrollo de la vida humana. Sin embargo, junto con todo lo anterior, es también un recurso fácilmente alterable.

Los contaminantes, cuya procedencia puede ser diversa, a menudo se filtran con relativa facilidad en el suelo y por tanto se adentran en la cadena trófica. Esto es, son introducidos en el proceso de transferencia de sustancias nutritivas entre todos los seres vivos que habitan en un determinado ecosistema llegando finalmente hasta las personas. En cantidades excesivas y acumuladas por el organismo de manera prolongada, las consecuencias pueden ser muy graves: enfermedades cardiovasculares, cáncer, anemia o enfermedades del sistema nervioso, entre otras [3]. Algunos ejemplos de estos metales pesados bioacumulables son el arsénico (As), la plata (Ag), el zinc (Zn), el mercurio (Hg), el cadmio (Cd), el plomo (Pb), el cromo (Cr) y el níquel (Ni).

En la Figura 1-1 se muestran gráficamente las principales fuentes de contaminación de metales pesados en el suelo, siendo estas, de menor a mayor proporción [4]:

1. Residuos municipales
2. Aguas residuales
3. Residuos relacionados con la industria
4. Residuos procedentes de la agricultura
5. Residuos mineros

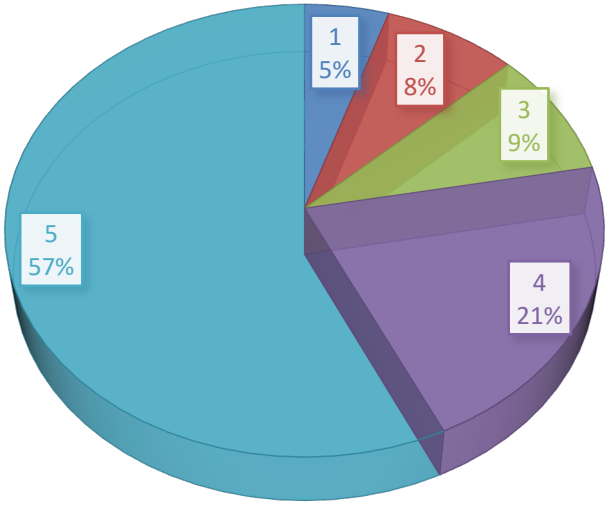


Figura 1-1 Fuentes principales de contaminación del suelo

Durante los últimos años, el creciente aumento de la concienciación global respecto al cuidado del medioambiente y también concretamente en materia de descontaminación de los suelos ha dado lugar a nuevas técnicas que permiten la eliminación de metales pesados de manera eficiente y económicamente viable.

Una de ellas y sobre la que tratará este Trabajo de Fin de Grado será la fitorremediación. En esta investigación se estudiará la adición de un biochar de origen residual a suelos contaminados, en concreto el escenario de estudio son 2 campos de tiro, analizando las proporciones necesarias para la rehabilitación de este según la cantidad de sustancias nocivas que contenga.

1.2 Definición del problema

La remediación de los suelos es el proceso por el cual se pretende purificar los terrenos contaminados. Durante los últimos años, se han llevado a cabo diferentes estudios y se han conseguido logros muy importantes en el ámbito de la investigación, dando lugar a técnicas contrastadas y con buenos resultados. Sin embargo, en la mayoría de los casos, estas requieren de infraestructuras de un gran coste material y económico junto con grandes obras de montaje [3]. Es por ello, que el uso de biochar residual para el saneamiento de los terrenos, ofrece una solución viable a un precio muy competitivo y sin la necesidad de grandes medios materiales para llevarse a cabo. Siendo esta una medida al alcance de cualquier ciudadano.

En cuanto a la problemática sobre la cual se fundamenta este trabajo de investigación, la "Guía Técnica de aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero por la que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados" [5] redacta las directrices y normativas vigentes en España a nivel nacional y respecto a las Comunidades Autónomas en relación con la contaminación de suelos. En la misma, se define el término de "suelo contaminado" de la siguiente manera:

"Aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa".

Que a su vez podemos contrastar con la definición dada por la Ley 7/2022 de 8 de abril [6] que dice así:

"Se define por suelo contaminado a todo aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno".

Por todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que resulta de interés para la sociedad en general y para la Armada de manera más específica, la recuperación de terrenos contaminados y concretamente aquellos que pueden tener una mayor presencia de metales pesado como son los campos de tiro.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar las condiciones idóneas bajo las cuales funciona el método de descontaminación de suelos elegido para este proyecto, el uso de biochar vegetal combinado con la fitorremediación, orientado específicamente a aquellas zonas afectadas por armas de fuego, tomando como referencia para el trabajo, campos de tiro. Al mismo tiempo, se pretenden alcanzar también los siguientes objetivos secundarios:

- Analizar la manera en la que afecta a la descontaminación de suelos por este método la disposición del biochar así como la cantidad empleada.
- Exponer otras técnicas alternativas de descontaminación de suelos.
- Realizar un análisis de la evolución de las concentraciones de plomo y azufre en las muestras durante las diferentes etapas del proyecto.
- Monitorizar el valor del pH y conductividad eléctrica de las muestras durante todo el proyecto.
- Contrastar los resultados obtenidos con un análisis estadístico de probabilidad.
- Presentar la legislación vigente en España y en Galicia en cuanto a contaminación de suelos se refiere.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Contaminación de suelos

2.1.1 Importancia del suelo

En términos ambientales, el suelo se define como la capa superficial de la Tierra que sustenta la vida, proporcionando un medio vital para el crecimiento de las plantas y sirviendo como hábitat para una diversidad de organismos. El suelo es un sistema dinámico y complejo, compuesto por minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos, interactuando de manera interdependiente para mantener el equilibrio ecológico [7]. Desde la perspectiva ambiental, el suelo desempeña funciones críticas, entre las cuales se incluyen [8]:

- Soporte para la vegetación

El suelo funciona como el medio físico para el crecimiento de las plantas y les proporciona soporte estructural y nutrientes básicos. Es fundamental para la producción de alimentos y la conservación del medio ambiente.

- Hábitat para organismos

En el suelo habitan una gran variedad de organismos, desde microorganismos como bacterias y hongos hasta otros de mayor tamaño como lombrices e insectos. Todos estos desempeñan un papel crucial en la descomposición de materia orgánica, la formación de suelos a la vez que son esenciales para mantener la buena fertilidad del suelo.

- Filtración y almacenamiento de agua

El suelo actúa como un filtro natural para el agua de la lluvia, permitiendo la infiltración a través de este y reduciendo la escorrentía. A su vez, sirve como un reservorio de agua clave en el mantenimiento e hidratación de las plantas y recarga de los acuíferos.

- Interacción con la atmósfera

El suelo interacciona con la atmósfera como por ejemplo mediante la absorción y liberación de gases, como dióxido de carbono y metano. Estas interacciones son muy importantes para la regulación del clima y la mitigación del cambio climático.

- Ciclo de nutrientes

El suelo es un componente esencial en el ciclo de nutrientes, almacenando y liberando elementos esenciales como el nitrógeno, fósforo y potasio que son esenciales para el crecimiento de las plantas. Este es un proceso clave en el funcionamiento adecuado de los ecosistemas terrestres.

2.1.2 Degradación del suelo

En función de los daños que afectan a los distintos tipos de suelo, se pueden distinguir diferentes tipos de factores de degradación de estos [9]:

- *Físicos*: son aquellos procesos que afectan a la estructura de los suelos, como pueden ser la variación de temperatura o la radiactividad.
- *Químicos*: son aquellos procesos que alteran la composición original del suelo y producen en estos efectos negativos como la acidificación o la pérdida de nutrientes.
- *Biológicos*: se refiere a los procesos culpables de destruir la materia orgánica presente en el suelo, al incluir bacterias o especies putrefactas.

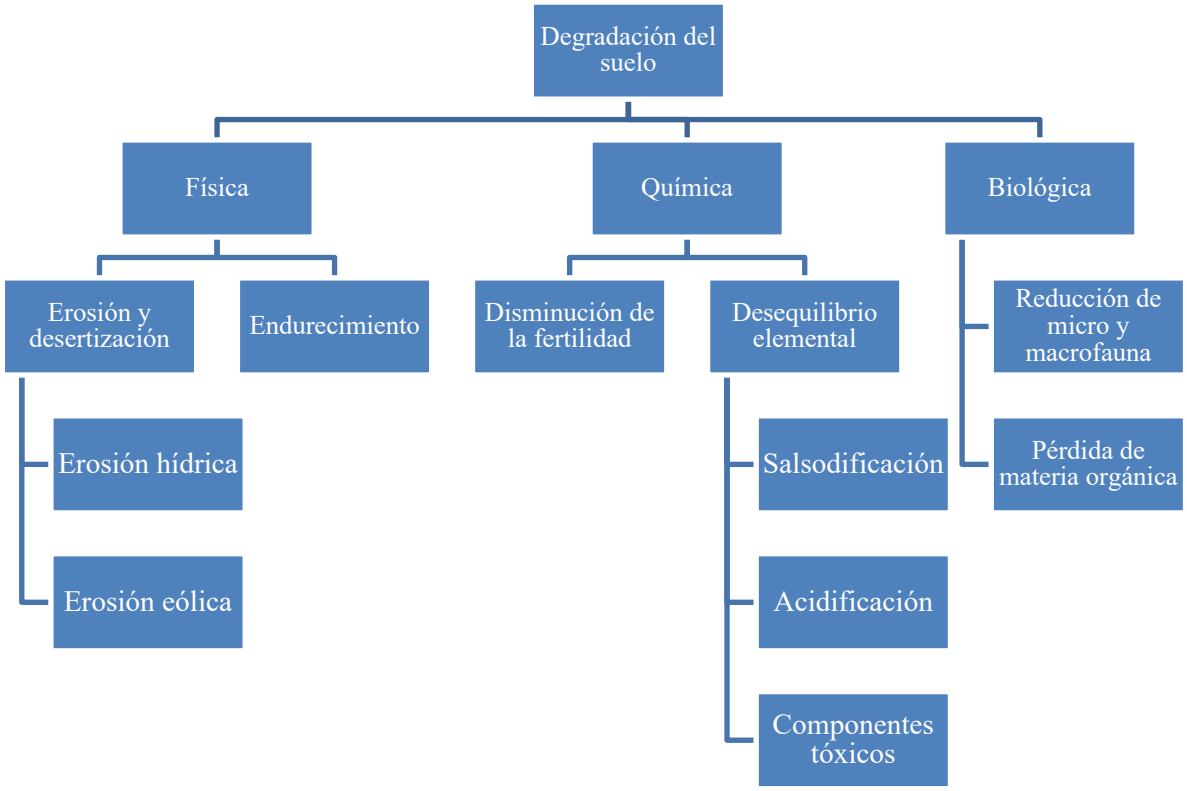


Figura 2-1 Efectos de la degradación del suelo

En la Figura 2-1 [10] se detallan las consecuencias de cada tipo de degradación del suelo. Como se puede apreciar en la misma, los efectos de erosión son el principal motivo de la degradación física ya sea esta realizada por el viento o el agua. En cuanto a las consecuencias biológicas, cabe resaltar que los grandes perjudicados son los seres vivos, mientas que, con las químicas, que es el caso concreto que se estudia en este trabajo, la contaminación es debida a componentes tóxicos.

2.1.3 Tipos de contaminación de suelos

Una vez definido en el apartado de la introducción lo que es el suelo contaminado, se presentan a continuación los principales tipos de contaminación [11]:

- Contaminación endógena o natural

Es la que se da de forma natural, es debida a fenómenos naturales que arrastran y filtran en la tierra elementos químicos naturales. Por ejemplo, encontramos lluvias ácidas que arrastran consigo metales pesados y las erupciones volcánicas o los incendios, que emiten altas concentraciones de gases perjudiciales y de azufre.

- Contaminación antrópica, exógena o por el ser humano

Es aquella que es producida por los seres humanos, se da cuando a través de las actividades humanas se introducen agentes contaminantes en la naturaleza. Se da por ejemplo en el caso de la contaminación producida por los coches, las fábricas e industrias o la explotación descontrolada de recursos naturales.

- Contaminación por sustancias químicas

Forma parte de la contaminación antrópica, ya que esta se presenta cuando se introducen en la naturaleza productos químicos sintéticos. Es el caso de los pesticidas y plaguicidas, los hidrocarburos y los disolventes. Estas sustancias afectan negativamente a todo el medio ambiente, ya que no contaminan tan solo el suelo, sino también el aire y el agua.

- Contaminación del suelo por infiltración

El agua que hay en la superficie se infiltra en la tierra de manera natural pudiendo resultar perjudicial si esta agua o el suelo que atraviesa están contaminados resultando en una contaminación de los depósitos subterráneos.

- Contaminación de la tierra por residuos

La acumulación de nuestros residuos, ya sean del hogar o de grandes industrias, en un lugar concreto genera un nivel elevado de contaminación directa del suelo, pues los residuos se degradan por la exposición al ambiente y su lixiviación. Este es el caso de los vertederos de basuras.

- Contaminación por escorrentía

La contaminación por escorrentía se da debido al arrastre de ciertos agentes contaminantes por la superficie terrestre, como son fertilizantes, plaguicidas, petróleo, etc. Esto se debe al agua proveniente de las lluvias y nevadas que se filtra en el suelo y lo erosiona y contamina con los agentes que porta.

- Contaminación por edificaciones abandonadas

El abandono de edificios e instalaciones, o incluso, poblaciones, también produce contaminación ambiental, sobre todo en el suelo. Los terrenos baldíos quedan inservibles para que habiten en ellos animales y plantas durante un tiempo prolongado y en este periodo, además, no dejan de contaminar por la degradación de las estructuras, como podría ser la oxidación de metales y el almacenamiento inapropiado de residuos peligrosos.



A)



B)



C)



D)



E)



F)



G)

Figura 2-2 Tipos de contaminantes A) Contaminación endógena B) Contaminación antrópica C) Contaminación por químicos D) Contaminación por infiltración E) Contaminación por residuos E) Contaminación por escorrentía F) Contaminación por edificaciones abandonadas

2.1.4 Legislación

En cuanto a legislación, en lo que a descontaminación de suelos se refiere, en España existen varias normas, relacionadas entre sí, que tratan de legislar las buenas prácticas para el mantenimiento y la mejora de la calidad de los suelos españoles para no comprometer a las generaciones futuras. Las más importantes son las siguientes:

2.1.4.1 Ley 7/2022 de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular

En esta Ley se trata el tema de la gestión de residuos y la prevención y control de la contaminación del suelo. En ella se establecen las responsabilidades de las partes involucradas en la generación, gestión y eliminación de residuos. Algunos aspectos clave de esta Ley son los siguientes [6]:

- La Ley 7/2022 tiene como objetivo fundamental reducir y prevenir la generación de residuos.
- Aborda la gestión de suelos contaminados y establece medidas para prevenir y controlar la contaminación del suelo.
- Establece una serie de medidas para fomentar la reutilización, reciclaje y valorización de residuos, reduciendo así la dependencia de la eliminación en vertederos.
- La Ley promueve el uso de herramientas económicas, como tasas o impuestos, para fomentar la reducción de residuos y la adopción de prácticas más sostenibles.
- Define los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, así como las responsabilidades de las partes involucradas en la identificación y gestión de estos suelos.
- Introduce el principio de responsabilidad ampliada del productor (RAP) que implica que los productores asumen la responsabilidad financiera y organizativa de la gestión de los residuos de sus productos.
- La Ley fomenta la eficiencia en el uso de los recursos y la reducción de la generación de residuos basándose en el término de economía circular.
- La Ley de Residuos y Suelos Contaminados se integra con otras normativas ambientales, como la Ley de Responsabilidad Medioambiental y la normativa europea relacionada con residuos y suelos contaminados.

2.1.4.2 Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados

Este recoge la relación de aquellas actividades que son consideradas potencialmente contaminantes del suelo junto con los criterios establecidos para la declaración de suelos contaminados en España. El contenido de dicho Real Decreto es fundamental para poder identificar, evaluar y gestionar los suelos que puedan estar afectados por contaminantes. Estos son algunos de los aspectos clave [5]:

- Se establece un registro de actividades potencialmente contaminantes del suelo, en el que se recopilan los datos proporcionados por los responsables de estas actividades.
- El Real Decreto enumera actividades industriales y prácticas que, por sus características, podrían implicar la contaminación del suelo, incluyendo sectores como la industria química, la metalurgia y el tratamiento de residuos.
- Se establecen las obligaciones de los responsables de las actividades potencialmente contaminantes para llevar a cabo estudios de caracterización del suelo y, en caso de detectar contaminación, adoptar medidas correctoras y presentar la correspondiente declaración de suelos contaminados.
- Establece criterios para identificar suelos que puedan considerarse contaminados. La presencia de sustancias químicas específicas, en concentraciones que superen los límites establecidos, es uno de los principales indicadores.

2.1.4.3 Ley 26/2007, de 23 de octubre, de Responsabilidad Medioambiental

Es una normativa que establece un marco legal para la reparación y prevención de los daños ambientales, teniendo como objetivo principal responsabilizar a aquellos que causan daños al medio ambiente, garantizando que tomen medidas para prevenir, mitigar y reparar dichos daños. He aquí algunos aspectos a destacar de esta legislación [12]:

- La Ley de Responsabilidad Medioambiental se aplica a actividades industriales y comerciales que puedan causar daños significativos al medio ambiente, incluyendo además de la contaminación del suelo, también la del agua y el aire.
- Se establece el principio de "quien contamina paga", lo que significa que los responsables de actividades potencialmente dañinas son responsables de reparar los daños ambientales que puedan causar.

- Los operadores y organismos relacionados con actividades con un riesgo ambiental significativo deben tomar medidas preventivas y proporcionar garantías financieras para cubrir los costos de los hipotéticos daños. Además, deben obtener una autorización administrativa que establezca las condiciones y medidas necesarias para prevenir y reparar los posibles daños.
- Los operadores están en la obligación de informar a las autoridades pertinentes sobre cualquier daño ambiental que ocurra como resultado de sus actividades.
- Se establece un registro de operadores sujetos a esta Ley, que incluye información sobre las actividades que realizan.

2.1.4.4 Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.

Esta ley tiene como objetivo principal adaptar la legislación española a las directrices europeas en materia ambiental, específicamente en lo que respecta a la prevención y control de la contaminación, así como de residuos y suelos contaminados buscando garantizar una mayor protección del medio ambiente, la salud pública y fomentar la sostenibilidad en las actividades industriales. Algunos puntos principales de esta ley incluyen [13]:

- Introduce a la obligatoriedad de una autorización ambiental integrada que incluye el control de emisiones al aire, vertidos y residuos para el funcionamiento de instalaciones.
- Establece una serie de criterios para determinar valores límite de emisión basados en las mejores técnicas. A su vez, desarrolla un sistema de inspección medioambiental de las instalaciones para analizar los efectos ambientales relevantes.
- Incluye una serie de condiciones relacionadas con la declaración de impacto ambiental y medidas preventivas de accidentes graves, entre otros aspectos.
- Establece las condiciones para el cierre definitivo de instalaciones para asegurar el cumplimiento de normativas ambientales y la prevención de la contaminación que pudiesen ocasionar las mismas.

2.1.4.5 Ley 6//2021, de 17 de febrero, de residuos y suelos contaminados de Galicia

La Ley 6/2021 de residuos y suelos contaminados de Galicia [14] es una normativa que establece un marco jurídico completo y actualizado para la gestión de residuos y suelos contaminados en la comunidad autónoma. Esta ley tiene como objetivo regular la producción y gestión sostenible de los residuos mediante medidas que contribuyan a la prevención de su producción, para disminuir el impacto sobre el medio ambiente y la salud humana. A través de esta ley, Galicia pretende fomentar el uso sostenible de los recursos y facilitar la transición hacia una economía circular bajo el principio de jerarquía de residuos y el principio de "quien contamina paga".

En su título VI, el texto legislativo también desarrolla el régimen jurídico de suelos contaminados. En él, se introducen los principios de la política de suelos, aclarando algunos supuestos específicos de no aplicación de la normativa y regula:

- Los objetivos de la política de suelos.
- Relaciona las principales actividades contaminantes del suelo, así como los principales medios para la evaluación de los mismos.
- Hace referencia a los responsables de cada acción realizada sobre los suelos gallegos describiendo las sanciones legales y fomenta una concienciación pública en la materia.

En esta ley, destaca la definición que da de suelo alterado, en contraste con las mencionadas en el apartado 1.2 que se refieren a suelos contaminados. Este dice ser:

"suelo, sin la consideración de suelo contaminado, cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que superan los niveles genéricos de referencia establecidos por la normativa vigente o 50 mg/kg de hidrocarburos totales de petróleo".

Además, en el Decreto 60/2009 de 26 de febrero [15], sobre suelos contaminados y procedimiento para la declaración de suelos contaminados, en su anexo III, hace referencia a los niveles adecuados de referencia de metales pesados en suelos gallegos para la protección de los ecosistemas. Para el caso del plomo, que es objeto de estudio de este trabajo, fija su concentración en 80 mg/kg de peso seco.

2.2 Técnicas de remediación de suelos

Es en la década de los 70 cuando se empieza a tener conciencia sobre la contaminación de los suelos, del agua y del aire. Uno de los factores clave que dio a conocer la gravedad de esta problemática fue la declaración de la "Carta Europea de Suelos" [2] en 1972.

Durante esos años, la manera de descontaminar el suelo era mediante su destrucción o traslado a una zona habilitada para que evitase su propagación. Desde entonces y hasta el día de hoy, debido a la gran cantidad de contaminantes que se conocen, se ha desarrollado una concienciación global que ha motivado la investigación de multitud de técnicas para el tratamiento de suelos. De todas ellas, el resultado más positivo ha sido una notable mejora en las tecnologías destinadas sobre todo a la remediación de terrenos afectados por metales pesados con el fin de minimizar su presencia en cultivos y organismos. A lo largo de los últimos 40 años, alcanzan ya más de 80.000 el número de terrenos en Europa que han sido tratados con estas técnicas, siendo este un dato que sirve como una referencia positiva en cómo de importante está siendo el cuidado de los suelos en el mundo actual [3].

En este contexto, se pueden distinguir tres grupos según el lugar en el que se lleve a cabo el tratamiento del suelo contaminado [9]:

- **Tratamientos *in situ***: los suelos se tratan en el lugar en el que se origina la contaminación.
- **Tratamientos *on site***: los suelos se excavan y se tratan en el sitio.
- **Tratamientos *ex situ***: los suelos contaminados son tratados en laboratorios. Se hace necesario el traslado del suelo, lo cual supone un inconveniente en términos de costes, pero se reducen los tiempos de operación y aumenta su eficiencia.

De cara a seleccionar un método u otro se tendrá en cuenta el tipo de suelo, el tipo de contaminantes a eliminar, el coste y el tiempo total que se pretenda emplear. Existen, por tanto, tres tipos de técnicas de remediación según el tipo de tratamiento y la tecnología en la que se basan:

- **Métodos químicos**: son aquellos que se centran en la adición de agentes químicos con el objetivo de que, al entrar en contacto con los contaminantes, reaccionen con ellos [9].
- **Métodos biológicos**: se consideran la mejor opción para restaurar las condiciones originarias de suelos contaminados. Consisten en el uso de microorganismos y/o plantas capaces de eliminar o inmovilizar metales pesados del suelo [9].
- **Métodos físicos**: su coste suele ser muy elevado, pero pueden ser aplicados a cantidades extensas de suelo. La mayoría de ellos se basan en el aislamiento de los terrenos para que la contaminación no se expanda a otras zonas y se agrave el problema, como por ejemplo a las aguas subterráneas [4].

Por otra parte, también existe la vitrificación, a veces considerado tratamiento térmico, mediante la cual se somete el suelo a elevadas temperaturas para fundir sus compuestos. Es un último recurso para los casos en los que el suelo está tan contaminado que es prácticamente irrecuperable.

2.2.1 Biorremediación

La biorremediación es un proceso que consiste en usar organismos vivos, como bacterias, hongos y plantas, para reducir o eliminar la contaminación en el medio ambiente. Este enfoque sostenible se basa

en aprovechar las capacidades naturales de los microorganismos para degradar o transformar contaminantes en formas menos tóxicas. Es importante destacar que la eficacia de esta técnica puede depender de diversos factores tales como la concentración y naturaleza de los contaminantes, las condiciones ambientales y la presencia de microorganismos adecuados en el suelo. Además, puede ser un proceso más lento en comparación con otras técnicas de remediación pero generalmente resulta ser más rentable a largo plazo [16]:

En el contexto de la biorremediación de suelos, hay varias estrategias y técnicas que se pueden aplicar:

2.2.1.1 Biorremediación mediante microorganismos

Existen ciertos hongos y bacterias específicos que pueden degradar contaminantes orgánicos presentes en el suelo (véase Figura 2-3). Concretamente, algunas bacterias tienen la capacidad de descomponer compuestos orgánicos peligrosos como hidrocarburos y pesticidas, convirtiéndolos en subproductos no tóxicos [17].

2.2.1.2 Bioaumentación

Consiste en el aumento de la capacidad de descontaminación mediante la adición deliberada de microorganismos específicos al suelo. Estos pueden ser seleccionados por su capacidad para mejorar la actividad de los organismos existentes en el suelo o para degradar contaminantes específicos [18].

2.2.1.3 Compostaje biológico

Se centra en la utilización de microorganismos para acelerar el proceso de descomposición de materiales orgánicos en el suelo (véase Figura 2-3). Con este proceso, se puede ayudar tanto a reducir la presencia de contaminantes orgánicos como a mejorar la calidad del suelo [19].



A) *B)*

Figura 2-3 Procesos de biorremediación A) Bioaumentación B) Compostaje biológico

2.2.2 Fitorremediación

La fitorremediación es una técnica que consiste en la recuperación de suelos contaminados a partir del uso de plantas y sus microorganismos. El fundamento de esta técnica se basa en los procesos naturales mediante los cuales las plantas a través de sus raíces degradan y/o captan los contaminantes del entorno, sobre todo metales pesados [20]:

La fitorremediación es una técnica a tener en cuenta de cara a la recuperación de suelos calcinados por incendios forestales. Las plantas que se utilicen en este caso deben ser capaces de vivir en suelos

pobres y con una alta concentración de metales pesados. Además, estas deben ser capaces de competir con las posibles especies invasoras que podrían aparecer en la zona quemada [21].



Figura 2-4 Fitorremediación para la recuperación de suelos calcinados

Hay en la actualidad cuatro técnicas de fitorremediación principales:

2.2.2.1 Fitoextracción

Las plantas absorben los contaminantes, principalmente metales, a través de las raíces y los acumula en grandes cantidades en la biomasa aérea siendo retirados los contaminantes del suelo a través de su cosecha [22]. En ciertos casos, cuando al recuperar estos metales se pretende extraer un beneficio de los metales extraídos de los vegetales se conoce con el término de fitominería [23].

2.2.2.2 Fitoestabilización

Mediante distintos procesos, la planta es capaz de retener los contaminantes en la raíz y/o en su zona de influencia. Así, se consigue reducir los posibles efectos adversos al medio en el que se encentran y la transferencia de estos elementos tóxicos a la cadena trófica, sirviendo entonces a modo de barrera para frenar estos efectos negativos perjudiciales. En ese caso, son las plantas que los absorben las que se contaminan y dejan de ser aptas para el consumo, teniendo que ser reemplazadas cada cierto tiempo siguiendo una serie de ciclos hasta que se estime conveniente que el suelo está libre de contaminantes [22].

2.2.2.3 Rizodegradación

Las raíces de las plantas liberan unos compuestos conocidos como exudados al suelo de su entorno, que estimulan la supervivencia, la actividad y el crecimiento de los microorganismos que degradan los contaminantes. A su vez, estos procesos se pueden hacer más eficientes mediante la adición de compuestos que estimulen estos procesos de simbiosis planta-microorganismo (bioestimulación) [20].

2.2.2.4 Fitovolatilización

Algunas plantas captan ciertos contaminantes como el selenio, los degradan y transforman y al final los liberan a la atmósfera de una manera menos tóxica gracias a la transpiración [20].

2.2.3 Electrorremediación

La electrorremediación es el nombre que recibe una técnica de descontaminación de suelos que consiste en aplicar una corriente 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 que tiene por objetivo expulsar contaminantes del suelo [24] (véase Figura 2-5). En general, los metales más tratados son cadmio, cobre, plomo, cobalto, cromo, arsénico y zinc.

Dicho tratamiento fisicoquímico se puede aplicar no solo a suelos sino también a lodos y sedimentos contaminados al ser eficiente para diversos compuestos orgánicos y muy eficiente para contaminantes inorgánicos. Puede llevarse a cabo mediante tratamientos tanto *ex situ* como *in situ*.

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 [25]:

- **Electromigración**: se trata del 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 en suspensión se encuentran cargadas mediante la aplicación de un campo eléctrico.
- **Difusión**: se trata del movimiento a nivel molecular de los contaminantes debido a gradientes de concentración.

En los últimos años, esta técnica ha recibido una enorme atención por parte de la sociedad, debido a sus ventajas sobre otras técnicas convencionales en el tratamiento de suelos contaminados. Entre sus principales ventajas destacan que es aplicable a suelos heterogéneos y de baja permeabilidad. Sin embargo, lo cierto es que la separación electrocinética precisa de un mayor nivel de vigilancia y mantenimiento que otras técnicas. Además, para poder implementar la electrorremediación en un campo se hace necesario evaluar diferentes parámetros como son las propiedades fisicoquímicas del suelo y la concentración de los contaminantes presentes en el mismo.

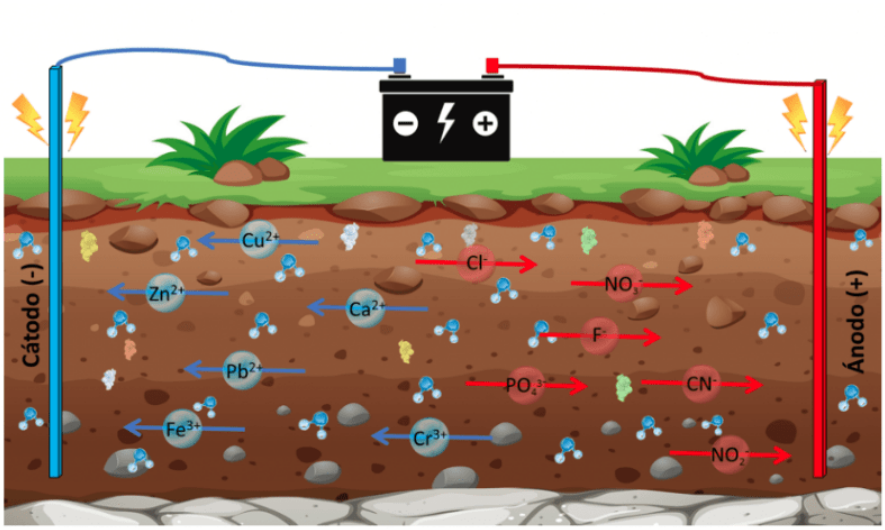


Figura 2-5 Proceso de electrorremediación

2.2.4 Electrofitorremediación

La electrofitorremediación surge de la combinación de los tratamientos de las dos técnicas anteriores. 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. Para llevarla a cabo, 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 se transportan por electromigración y/o electroósmosis hacia la zona de las raíces. De esta manera, las plantas serán el principal agente remediador de esta técnica [26].

Si se aplica un campo eléctrico de una intensidad no muy elevada sobre el suelo que se desea descontaminar se producirá una alteración de este que dará lugar a variaciones en el pH o en la

conductividad junto con el traslado de los contaminantes existentes hacia las plantas sobre las que se desea aplicar la fitorremediación para poder ser estos eliminados.

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 electromigración es 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 [27].

El principal inconveniente que existe con la combinación de ambas técnicas es que estas tienen que acoplarse de forma adecuada. Si se comienza a realizar la electrorremediación antes de que germine la especie plantada posiblemente imposibilite el crecimiento de esta y por tanto también la fitorremediación. Muchos estudios han mostrado que las plantas no se ven perjudicadas por la exposición a los campos eléctricos, aunque sí que es cierto que si este campo provoca fuertes cambios de pH en el suelo puede acabar por matar a la planta.

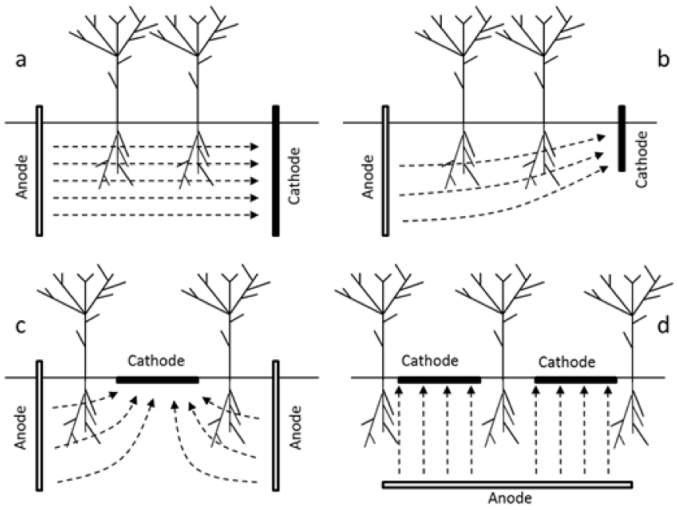


Figura 2-6 Posibles configuraciones de electrododos en electrofitorremediación

2.2.5 Lavado de suelos

El lavado de suelos es una técnica de limpieza de suelos contaminados mediante un proceso de separación física del contaminante y recuperación de la parte valiosa del material tratado. La técnica consiste en lavar suelos contaminados con agua, soluciones acuosas de tensioactivos, biotensioactivos o disolventes orgánicos. El lavado del suelo se utiliza en caso de contaminación del suelo por metales pesados, hidrocarburos y pesticidas.

La eliminación de contaminantes se produce a través de dos mecanismos:

- Mecánico: desintegración de aglomerados que puedan estar presentes en el suelo y liberación en suspensión en el líquido de extracción de partículas contaminantes.
- Fisicoquímico: concentración y posible dispersión de contaminantes en el líquido de extracción en forma de partículas en suspensión.

Dependiendo del tipo de contaminante, el lavado se realiza eligiendo entre los siguientes fluidos de extracción posibles, como son [28]:

- Agua caliente o fría.
- Agua con tensioactivos.
- Soluciones ácidas y alcalinas.
- Agentes complejantes.
- Disolventes orgánicos.



Figura 2-7 Equipos de lavado de suelos

2.2.5.1 Principales etapas del lavado de suelos

En el lavado de suelos se aprovecha el hecho de que los contaminantes tienden a adherirse más a las partículas finas. Debido a su elevada superficie específica tienden a absorber más contaminantes. Mediante el proceso de lavado con los diferentes fluidos de extracción las partículas finas impregnadas de contaminantes son separadas de las demás partículas, los diferentes tamaños de partículas de los materiales lavados son seleccionados y, finalmente, se filtra y se trata el fluido de lavado utilizado [28]. Para llevarse a cabo, son necesarias grandes instalaciones como las que se muestran en la Figura 2-7.

Las principales etapas del proceso de lavado de suelos son [29]:

- Pretratamiento de suelos contaminados (excavación, cribado y triturado).
- Lavado y extracción de contaminantes.
- Separación de fases (extracción de líquido/suelo).
- Tratamiento posterior del suelo.
- Purificación del agente extractor y su posterior reintroducción en el ciclo de extracción.

2.2.6 Nanotecnología

En los últimos años, la nanotecnología se ha postulado como una herramienta revolucionaria en el campo de la descontaminación de suelos. Su funcionamiento se basa en la aplicación de nanopartículas, como el hierro y el titanio, que resultan ser altamente efectivas en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el suelo. Estas actúan como catalizadores dando lugar a reacciones químicas que descomponen los compuestos tóxicos en otras formas menos perjudiciales. Asimismo, los nanotubos de carbono y otros nanomateriales también se han utilizado con éxito en la adsorción de contaminantes, proporcionando una capacidad de remoción mejorada debido a sus propiedades químicas únicas [30].

El método más avanzado es el de nanopartículas de hierro cerovalente, el cual aporta gran reactividad química y mucha superficie libre para inmovilizar los contaminantes. Según un estudio de la Universidad de Oviedo conjunto con el Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario (IMIDRA) [31] las nanopartículas reducen en gran medida el riesgo de que los contaminantes sean solubilizados por el agua, evitando en el caso concreto del arsénico más del 80 % de sus lixiviados. Además, el nanohierro favorece la recuperación del suelo y el crecimiento de plantas estabilizadoras que colaboran a reducir la contaminación del suelo.

Con todo ello, esta técnica resulta ser una técnica altamente competitiva en costes, aunque se encuentra aún en vías de desarrollo y la información que se tiene sobre su empleo en la actualidad es relativamente escasa. Además, es crucial tener en cuenta también los riesgos asociados con la nanotecnología en la descontaminación del suelo, considerando la posible toxicidad de los nanomateriales y sus efectos a largo plazo en los ecosistemas.

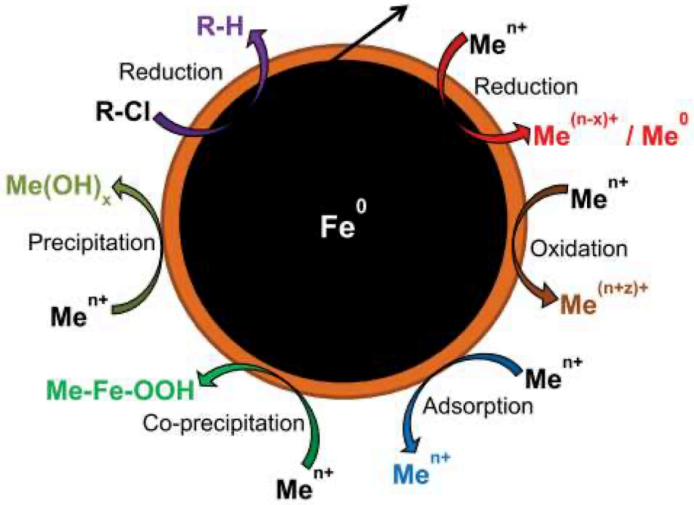


Figura 2-8 Estructura representativa de los posibles mecanismos para la eliminación de metales y compuestos clorados

2.3 Biochar y sus aplicaciones

El biochar o biocarbón es un producto orgánico que se origina mediante la pirolisis o la gasificación de materiales orgánicos, a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 700 °C) Según la iniciativa Internacional Biochar Initiative (IBI), este se define como " un material sólido obtenido de la conversión termoquímica de biomasa en un ambiente con poco oxígeno ", estableciéndose su aplicación en los suelos con el propósito de optimizar y fomentar el almacenamiento de carbono en el suelo [32]. Dado sus características físicas y químicas, el biochar cuenta con una excelente estabilidad y un elevado nivel de recalcitrancia química, aportándole de esta manera, una gran resistencia ante la degradación microbiana en el suelo.



Figura 2-9 Uso de biochar en la agricultura

Entre sus principales aplicaciones y beneficios se encuentran la mejora de las propiedades físicas y químicas del suelo, la generación de energía a partir de su producción, la mitigación del cambio climático mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero al contribuir a la retención del carbono, la mejora de la actividad microbiana del suelo, el reciclado de residuos y la prevención de la contaminación de aguas subterráneas debido a su poder de retención de materia tóxica. También se utiliza en otros procedimientos como la regulación de la humedad o como medida de descontaminación de suelos contra pesticidas, fertilizantes y metales pesados, entre otros, como es el objeto de este Trabajo de Fin de Grado.

El biochar es por sus propiedades un ejemplo a considerar de enmienda orgánica, ya que contribuye a la mejora de la fertilidad, productividad y contenido de la materia orgánica en el suelo [33]. También

desempeña un impacto positivo en la respiración microbiana, ayudando al intercambio de gases y a la oxigenación.

En la actualidad, se considera como una alternativa de cara a mejorar la calidad del suelo a modo de fertilizante, además de que se considera como una buena solución frente al cambio climático debido a sus propiedades de almacenamiento de carbono en los suelos agrícolas, pudiendo reducir hasta en un 12 % las emisiones de CO_2, sin comprometer la seguridad alimentaria, el entorno natural o la preservación del suelo.

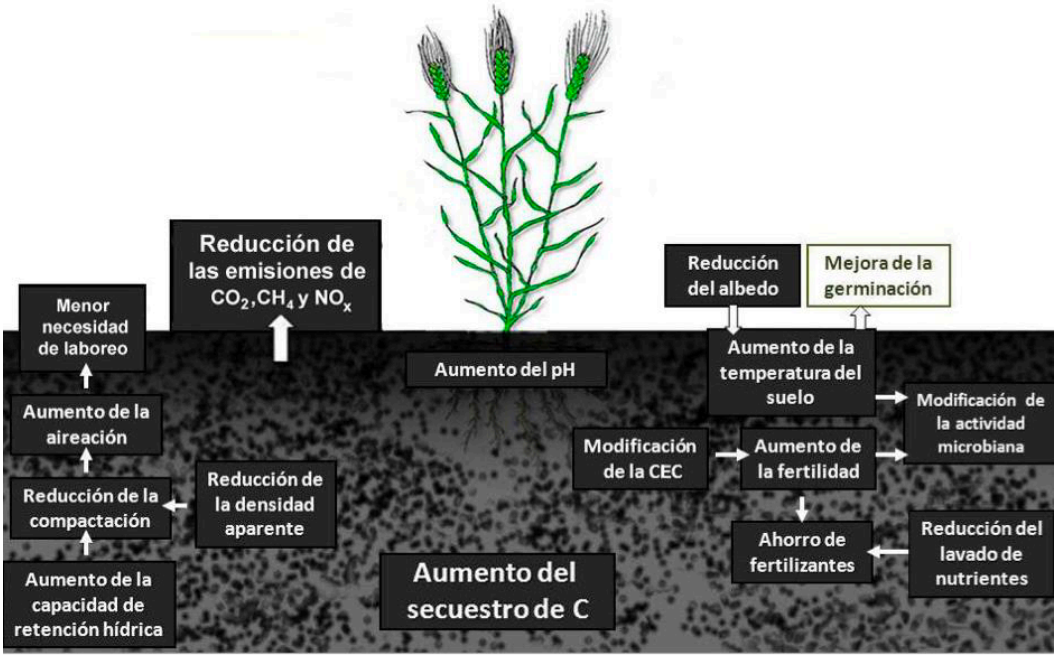


Figura 2-10 Resumen de los principales efectos del biochar en la agricultura

3 DESARROLLO DEL TFG

En el apartado que comienza se describe el procedimiento que se ha seguido en las diferentes etapas del proyecto, mencionando también el material y los equipos empleados para realizar este Trabajo de Fin de Grado. El trabajo ha consistido en la comprobación de que el empleo de biochar combinado con fitorremediación para recuperar suelos, es una de las mejores soluciones para descontaminar los terrenos de los campos de tiro, principalmente contaminados por pólvora y metales pesados como el plomo. Para ello, se ha ido realizando un seguimiento de varios valores obtenidos en el laboratorio para luego ponerlos en contraste con los datos de las analíticas recibidas por el CACTI de la Universidad de Vigo.

Tal y como se mencionó anteriormente, el presente Trabajo Fin de Grado estará basado en el uso de un biochar de origen residual como medio para la descontaminación de suelos contaminados de campos de tiro. Este biochar será aplicado utilizando diferentes técnicas a 2 escenarios distintos, el campo de tiro ubicado en la Base General Morillo de la brigada "GALICIA VII" en Pontevedra, y el poblado urbano ubicado en el mismo recinto. Además, dos cultivos diferentes, grelos "*Brassica rapa*" y césped "*Lolium perenne*" fueron realizados con el objetivo de lograr la fitorremediación. La Figura 3-1 muestra el plan de trabajo seguido para llevar a cabo este TFG:

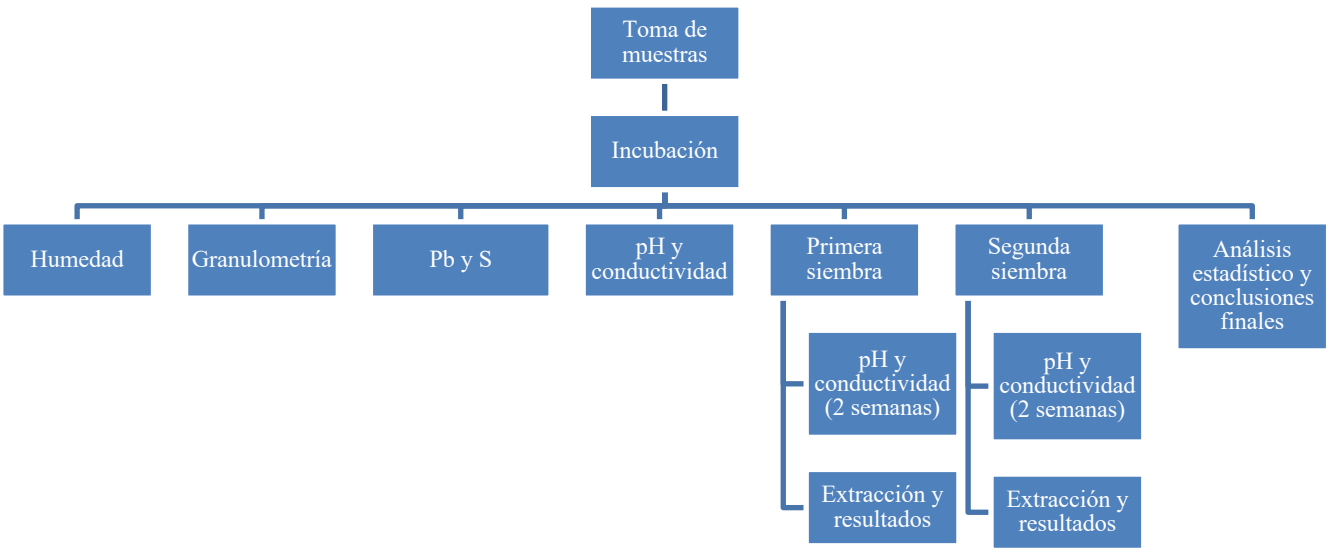


Figura 3-1 Plan de trabajo seguido durante el TFG

La metodología de la toma de muestras, así como la descripción del proceso llevado a cabo será descrito en este apartado. Asimismo, se analizaron una serie de parámetros de interés en el suelo tales como pH, conductividad o análisis de metales/nutrientes como el plomo o el azufre.

3.1 Toma de muestras

En este apartado se describe el proceso de cómo se tomaron las diferentes muestras de suelo que han sido objeto de estudio para este Trabajo de Fin de Grado. Todas ellas fueron recogidas dentro de la Base General Morillo de la brigada "GALICIA VII" en Pontevedra (Figura 3-2), tanto en una de las galerías de tiro existentes en su interior como un poblado que simula una zona urbana y en la que se realizan ejercicios de combate en población.



Figura 3-2 Vista satélite de la Base General Morillo

3.1.1 Metodología

El procedimiento para llevar a cabo la toma de muestras se realizó cavando, en sitios seleccionados como puntos clave, una serie de agujeros de unos 20 cm de diámetro y extrayendo de ellos tierra a unos 30 cm de profundidad (véase Figura 3-3). Estos puntos clave fueron seleccionados por las condiciones en las que se encontraban de cara al estudio posterior. La ubicación exacta de la toma de muestras fue registrada y es indicada mediante "chinchetas amarillas" sobre dos imágenes satélite de de Google Earth con fecha de 2022, ya que al ser una base militar esta imagen no se encuentra disponible a día de hoy. Dichas fotos se presentan en los apartados que siguen.



Figura 3-3 Extracción y toma de muestras de los distintos tipos de suelo

A continuación, se presentan las 2 zonas de estudio, la galería de tiro y el poblado urbano.

3.1.2 Galería de tiro

La galería de tiro tiene unas dimensiones de 200 x 20 metros, se encuentra en la meseta gallega a una altura de 300 metros sobre el nivel del mar, en la provincia de Pontevedra (véase Figura 3-4). Dichas muestras, han sido extraídas como se ha mencionado anteriormente. Una propiedad característica del suelo de esta zona es que, su totalidad, tiene una textura arenosa.



Figura 3-4 Vista aérea de la galería de tiro

Cabe destacar la presencia notable de casquillos de distintos calibres en la zona, tanto de munición de guerra como de fogueo.

En dicha zona, se han identificados aquellas áreas cuyo suelo podría contener un mayor grado de contaminación por lo que los puntos clave seleccionados han sido los siguientes:

- *Zona 1 Galería de tiro:* en la línea de tiro de la galería de 200 metros, se toma como referencia el punto más pegado a la zona de tiro a larga distancia, siendo este considerado un punto con alta concentración de metales pesados y contaminantes en la tierra debido al color verdoso del suelo de la zona.
- *Zona 1.1 Galería de tiro:* en la línea de tiro de la galería de 200 metros, se toma como referencia el punto 50 metros alejado hacia delante en la pista teniendo este, evidencias de disparos y contaminación por casquillos encontrados en dicha zona.
- *Zona 1.2 Galería de tiro:* en la línea de tiro de la galería, al seguir avanzando se vuelven a tomar muestras en el punto que se encuentra a 100 metros alejado más hacia delante de la línea principal, donde se hallan algunas vainas.
- *Zona limpia Galería de tiro:* a una distancia de 200 metros de la línea principal de la galería y sin haber llegado al final de esta, se encuentran evidencias de fertilidad y salud del suelo de dicha zona, sobre todo hacia los laterales de la pista, conteniendo esta abundancia de vegetación silvestre y ausencia de casquillos. Es por ello por lo que se considera esta zona como muestra de suelo limpio de la galería de tiro, al considerarse libre de metales pesados ya que los proyectiles no acaban su trayecto en dicha zona ni tampoco se realizan disparos que puedan saltar y oxidarse en el suelo.
- *Zona 2 Galería de tiro:* al final de la pista, se encuentra un montículo final de arena similar a la de la superficie de la galería que se asume que es la zona más contaminada de todo el recinto ya que es el lugar donde van a parar todos los proyectiles que han impactado, así como las balas perdidas. En esta tierra, hay evidencias de metales oxidándose además de metralla. Cabe destacar también que esta zona final se encuentra parcialmente cubierta y, debido a las lluvias, la zona inferior del montículo se encontraba aún húmeda (véase Figura 3-5). Tras la inspección visual de esta zona se observó que es precisamente en esta parte

inferior del montículo donde se registra el mayor grado de contaminación. Es por ello que las muestras extraídas de este punto han sido de la zona inferior de la misma.

Durante la realización de los ensayos, se descartaron las muestras de las zonas 1.1 y 1.2 de la galería de tiro, ya que se consideró que la cantidad de contaminante que tendrían ambas sería casi la misma y esta presentaría un valor inferior de contaminación respecto a la de la zona 1 y a la de la zona 2, siendo éstas las más críticas por sus características y ubicación.



A) *B)*

Figura 3-5 Galería de tiro de la Base General Morillo A) Vista general B) Zona final

3.1.3 Poblado urbano

La otra región en la que se han tomado muestras para analizar sus propiedades ha sido en una zona constituida por bloques de edificios que simulan un poblado para ejercicios de combate en población (véase Figura 3-6). Se trata de una serie de edificios vacíos en los que las unidades de infantería del ejército se adiestran en procedimientos de entrada y seguridad de zonas habitadas enemigas, realizando asimismo ejercicios de evacuación de rehenes. Cuenta con un total de 46 edificios y el suelo es notablemente distinto al de la galería de tiro, siendo este el suelo típico del monte gallego junto con las zonas asfaltadas para el paso de vehículos. El procedimiento de extracción ha sido exactamente el mismo que el explicado anteriormente.



A) *B)*

Figura 3-6 A) Vista aérea del poblado urbano B) Edificios del poblado urbano

En el poblado urbano, los puntos clave han sido dos:

- *Poblado contaminado:* se ha considerado la zona principal del poblado debido a que debería estar notablemente contaminada debido a la presencia de casquillos y munición de fogueo en la zona. El suelo era de tipo arenoso mezclado con tierra y gran cantidad de roca, completamente distinto de los suelos arenosos del campo de tiro, por lo que fue muy difícil y laborioso extraer las muestras de este.

- *Poblado limpio:* en la misma zona, se ha seleccionado como muestra limpia a otra zona a priori descontaminada para su posterior comparativa. Destaca la presencia de gran cantidad de árboles y vegetación, así como de lombrices al excavar el suelo.



A)



B)



C)



D)

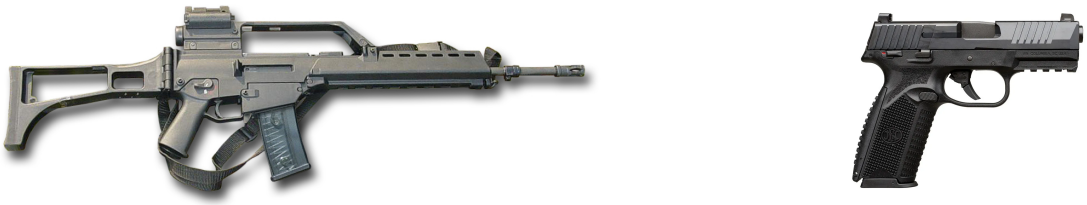


E)

Figura 3-7 Comparativa de los diferentes tipos de suelo A) Zona 1 Galería de tiro B) Galería de tiro limpio C) Poblado contaminado D) Poblado limpio E) Zona 2 Galería de tiro

3.1.4 Munición encontrada

En las muestras de suelo, tanto en las de la galería de tiro como en las del poblado urbano, se han encontrado restos de metralla, proyectiles y vainas de munición de distintos tipos de armas (Figura 3-8), en especial de los calibres 9 mm y 7/62 mm pertenecientes a las armas reglamentarias del ejército español. Estas son, respectivamente, la pistola FN P9 17 y el fusil de asalto HK G36.



A) *B)*

Figura 3-8 Armas reglamentarias del ejército español: A) Fusil de asalto HK G36E B) Pistola FN P9-17

Dichas balas, están por lo general fabricadas de una aleación de plomo, que a menudo contiene estaño y antimonio. Algunas de ellas, cuentan con una carcasa exterior para mejorar su rendimiento. Dicha carcasa puede estar hecha de latón, cobre, acero o aluminio siendo el latón el más común [34]. Algunos restos metálicos de metralla así como restos de casquillos encontrados se muestran en la Figura 3-9.

Aunque en los últimos años está habiendo una mayor concienciación y hay marcas que están siguiendo tendencias hacia la elaboración de munición sin plomo ni metales pesados [35], estos son componentes habituales en los proyectiles que se usan de manera cotidiana en las Fuerzas Armadas. Además, los proyectiles contienen pólvora, que es una mezcla de tres componentes que dan lugar a la combustión, que son el nitrato de potasio (KNO_3, 75 %), el carbón (C, 15 %) y el azufre (S, 10 %) [36]. La reacción con la que actúan es la siguiente:

$$10KNO_3 + 8C + 3S \rightarrow 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2$$



A) *B)*

Figura 3-9 Restos de óxido y metrallas encontrados B) Casquillos hallados en la galería de tiro

3.2 Ensayos realizados

A continuación, se presenta como fue el proceso de preparación de los ensayos para el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado, una vez recogidas las muestras de suelo correspondientes al campo de tiro y poblado urbano, abarcando en los siguientes subapartados todo el trabajo realizado en el laboratorio.

3.2.1 Preparación de las muestras

Una vez recogidas las muestras de suelo fue necesario el secado de las mismas. Todas las muestras presentaban evidencias de contener gran cantidad de agua en su estado original. Para ello, se procedió al secado natural de las mismas extendiendo las muestras en un recinto cubierto y climatizado, dejándolas así durante aproximadamente 4 días a 25 ºC.

Por otro lado, se analizó la granulometría de los distintos suelos recogidos de tal manera que, una vez secas, estas se hicieron pasar a través de una serie de tamices con diferentes tamaños de malla, siendo el menor de 2 mm [37]. Todo aquel material que pasó dicho tamiz fue recogido para posteriormente llevar a cabo los ensayos. Por otra parte, para sacar el máximo provecho a las propiedades del biochar procedente de biomasa residual adquirido para llevar a cabo el estudio, este se tamizó a 0,5 mm, siendo la fracción inferior a este tamaño la utilizada en los ensayos.

A la hora de pesar los distintos tipos de suelo para preparar las muestras para los ensayos que se llevarían a cabo se empleó una balanza digital HENS EH-1000 (véase Figura 3-10). Este equipo proporciona una precisión de 0,01 g.



Figura 3-10 Balanza digital

3.2.1 Biochar utilizado

El biochar empleado para este Trabajo de Fin de Grado, de la marca LivingChar (véase Figura 3-11) está producido a partir de maderas de origen natural procedente de gestión sostenible de bosques. Es 100 % orgánico y ecológico y cuenta con un alto contenido en carbono orgánico estable (85 %), además de que tiene un precio asequible para todo tipo de usuarios [38]. Su alto contenido en materia orgánica estable y elevada porosidad lo convierten en una solución ideal para:

- Mejorar la capacidad de retención de agua y nutrientes de todo tipo de suelos y, especialmente, de los arenosos, siendo muy útil en este caso con el suelo de la galería de tiro.
- Reducir la compactación de suelos arcillosos gracias a su reducida densidad y gran durabilidad (>700 años).
- Incrementar de forma inmediata y prolongada en el tiempo el contenido de humus de los suelos.
- Estimular la actividad de los microorganismos bioestimulantes.

El biochar está reconocido por el IPCC (Panel Intergubernamental de Estudio del Cambio Climático de la ONU) como una tecnología de emisiones de carbono negativas que nos ayuda a mitigar el cambio climático [38].



A) *B)*

Figura 3-11 Biochar LivingChar A) Saco de muestra B) Aspecto del biochar

3.2.2 Ensayos de incubación

Para comenzar el estudio, se realizó una fase previa de incubación de las muestras. Para ello, se cogieron diferentes recipientes individuales de plástico de 800 ml de capacidad máxima, con unas dimensiones aproximadas de 12,5 cm de ancho por 19 cm de largo y 4,5 cm de altura y en cada uno de ellos se introdujo 500 g de la muestra de suelo a ensayar. Seguidamente se aplicó el biochar en dos modalidades diferentes y en distintas proporciones. Esto es, se aplicó por un lado mezclado con las muestras de suelo y por otro, de forma superficial sobre las mismas.

El objetivo es poder analizar qué modalidad resulta más efectiva a la hora de eliminar metales pesados y nutrientes del suelo. Las concentraciones de biochar elegidas para llevar a cabo los ensayos, tanto en la modalidad mezclada como en la superficial, fueron: 5 %, 10 % y 15 % sobre el peso de la muestra seca de suelo contenida en cada recipiente. A su vez, se prepararon muestras de control y blanco consistentes en otro recipiente que contenía el suelo contaminado con un 0 % de biochar, otro recipiente únicamente con la muestra de suelo limpia y un último recipiente con un 100 % de biochar (sin suelo). Estas muestras nos permitirán posteriormente evaluar el efecto del uso de biochar y de la fitorremediación.

Tras la preparación de las muestras se llevaron todas ellas a niveles de humedad comprendidos entre un 20 % y un 30%, se taparon los recipientes y se dejaron incubar durante 1 semana antes de comenzar los ensayos de fitorremediación. Cabe resaltar que lo que figura en dichs tabla bajo la denominación de “Zona 2” de la galería de tiro se corresponde con la zona final de esta ubicación donde se encuentra el montículo que registraba, a simple vista, un mayor grado de contaminación.

En la Tabla 3-1 se presentan los diferentes ensayos realizados, en ella aparecen en detalle la descripción de cada uno, junto con la numeración y nomenclatura que se ha usado en cada uno de ellos, así como la zona a la que corresponden.

Identificadores de las muestras			
Zona	**Numeración**	**Abreviatura**	**Descripción**
Biochar (B)	6	**B**	100 % Biochar
Galería de tiro (GT)	7	**GT**	Limpio
	8	**GT1**	Zona 1 0 % Biochar
	9	**GT1 5S**	Zona 1 5 % Biochar superficial
	10	**GT1 10S**	Zona 1 10 % Biochar superficial
	11	**GT1 15S**	Zona 1 15 % Biochar superficial
	12	**GT1 5M**	Zona 1 5 % Biochar mezclado
	13	**GT1 10M**	Zona 1 10 % Biochar mezclado
	14	**GT1 15M**	Zona 1 15 % Biochar mezclado
	24	**GT2**	Zona 2 0 % Biochar
	25	**GT2 5S**	Zona 2 5 % Biochar superficial
	26	**GT2 10S**	Zona 2 10 % Biochar superficial
	27	**GT2 15S**	Zona 2 15 % Biochar superficial
	28	**GT2 5M**	Zona 2 5 % Biochar mezclado
	29	**GT2 10M**	Zona 2 10 % Biochar mezclado
	30	**GT2 15M**	Zona 2 15 % Biochar mezclado
Poblado urbano (P)	23	**PBL**	Limpio
	16	**PB**	0 % Biochar
	17	**PB 5S**	5 % Biochar superficial
	18	**PB 10S**	10 % Biochar superficial
	19	**PB 15S**	15 % Biochar superficial
	20	**PB 5M**	5 % Biochar mezclado
	21	**PB 10M**	10 % Biochar mezclado
	22	**PB 15M**	15 % Biochar mezclado

Tabla 3-1 Identificación general de las muestras

3.2.3 Ensayos de fitorremediación

Para llevar a cabo la descontaminación de los suelos correspondientes a la galería de tiro y al poblado urbano se buscó el efecto combinado de la fitorremediación con el uso del biochar vegetal mencionado anteriormente. En la búsqueda de una sinergia, se ha querido aprovechar, por un lado, las previsibles propiedades beneficiosas del biochar para eliminar contaminantes presentes en el suelo con los beneficios que puede reportar la fitorremediación en la mejora funcional y recuperación de suelos contaminados.

Cabe recordar que las 2 variedades escogidas para llevar a cabo los ensayos de fitorremediación han sido "*Brassica rapa*" (grelos) y "*Lolium perenne*" (césped). Dichas especies han sido seleccionadas, en el primer caso, debido al rápido crecimiento de los grelos, aspecto muy conveniente teniendo en cuenta el escaso tiempo disponible para la realización del Trabajo Fin de Grado, además de ser una especie abundante y perfectamente adaptada al clima existente en Galicia y en el caso del césped, por ser una de las especies más adecuadas para rehabilitar los terrenos objeto de estudio ubicados en mitad del monte gallego.

Una vez finalizado el periodo de incubación, se procedió al sembrado de las semillas de las 2 variedades escogidas. Para ello se dividió el recipiente usado en 2 mitades destinando una mitad al

cultivo de grelos mientras que la otra mitad se destinó al cultivo de césped. Se sembraron el mismo número de semillas para cada una de las 2 variedades escogidas, un total de 12 semillas de grelos y 12 semillas de césped distribuyéndolas en 3 filas de 4 unidades cada una, separadas aproximadamente 2 cm a lo largo y ancho.

Los ensayos de fitorremediación tuvieron una duración de 15 días, es decir, transcurrieron 2 semanas desde que se plantaron las semillas hasta que se retiraron las plantas que habían crecido. Una vez retiradas dichas plantas se procedió a un nuevo sembrado de semillas (mismo número y distribución que en el primer cultivo) realizando un segundo ensayo de fitorremediación teniendo este la misma duración que el primero (otros 15 días). Con el objetivo de realizar un seguimiento y control exhaustivo tanto del suelo como del crecimiento de las plantas, se monitoreó la evolución del pH y la conductividad eléctrica cada 3 días, documentando asimismo la longitud de los tallos crecidos, así como diferentes anomalías detectadas en el crecimiento de las plántulas. Igualmente, cada 3 días se aportó a las muestras la dosis necesaria de agua para mantener el porcentaje de humedad seleccionado al inicio.

Una vez finalizados cada uno de los ensayos de fitorremediación y a fin de realizar el estudio fitotóxico se determinaron los siguientes coeficientes: el porcentaje de germinación (G), el coeficiente de germinación (g), el coeficiente de longitud del tallo (RLSTI), el coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI), el índice de germinación (IG) y la tasa de crecimiento (GS). Para poder realizar estos cálculos las plantas fueron extraídas cuidadosamente de la muestra de suelo y sobre ellas se realizaron las mediciones oportunas. Las fórmulas utilizadas para el cálculo de dichos coeficientes se presentan a continuación:

Porcentaje de germinación (G):

Se trata de un porcentaje que expresa el ratio de semillas germinadas de cada muestra con respecto al número de semillas plantadas.

$$G\ (\%) = \frac{S_G}{S_P} \times 100 \qquad \textit{(ec-4.4.1)}$$

Donde:

- S_G = número de semillas germinadas en cada muestra
- S_P = número de semillas plantadas en cada muestra

Coeficiente de germinación (g):

Se trata de un porcentaje que expresa el ratio de semillas germinadas de cada muestra respecto al número de semillas que se plantaron en la muestra de tierra considerada como muestra de control (muestra limpia).

$$g\ (\%) = \frac{G_e}{P_e} \times 100 \qquad \textit{(ec-4.4.2)}$$

Donde:

- G_e = Número de semillas germinadas en la tierra de estudio
- P_e = Número de semillas plantadas en la tierra sin contaminar

Coeficiente de longitud del tallo (RLSTI):

Se trata de un porcentaje que se utiliza para relacionar la longitud media de los tallos de las plantas que germinaron en una determinada muestra con la longitud media de los tallos de las plantas de la muestra control.

$$RLSTI\ (\%) = \frac{L_e}{L_c} \times 100 \qquad \textit{(ec-4.4.3)}$$

Donde:

- L_e = Longitud de la planta de estudio
- L_c = Longitud de la planta control

Coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI):

Se trata de un porcentaje que se utiliza para relacionar la longitud media de las raíces de las plantas que germinaron en una determinada muestra con la longitud media de las raíces de las plantas de la muestra control. Tiene cierto error debido a que, a causa de la fragilidad de las raíces en la extracción, algunas pudieron partir en algún tramo.

$$SLSTI\ (\%) = \frac{LR_e}{LR_c} \times 100 \qquad (ec\text{-}4.4.4)$$

Donde:

- LR_e = Longitud de la raíz de la planta de estudio
- LR_c = Longitud de la raíz de la planta control

Índice de germinación (IG):

Se trata de un porcentaje que se utiliza para relacionar la germinación y la longitud media de cada una de las diferentes muestras con respecto a sus valores en la muestra control.

$$IG\ (\%) = \left(\frac{G_m}{G_b} \times \frac{Lm_m}{Lm_b}\right) \times 100 \qquad (ec\text{-}4.4.5)$$

Donde:

- G_m = porcentaje de germinación de cada muestra (%)
- G_b = porcentaje de germinación en el blanco (%)
- Lm_m = longitud media de las raíces de cada muestra (cm)
- Lm_b = longitud media de las raíces en el blanco (cm)

Tasa de crecimiento (GS):

Se trata de un número entero que expresa la velocidad media del desarrollo de las semillas cultivadas durante todos los días que duró la plantación. Se mide en semillas/día.

$$GS\ (semillas/día) = \frac{S_1}{D_1} + \frac{S_2 - S_1}{D_2} + \cdots + \frac{S_n - S_{n-1}}{D_n} \qquad (ec\text{-}4.4.6)$$

Donde:

- S_n = número de semillas germinadas en el día n
- D_n = día n

3.3 Análisis

Durante el proceso de realización de los ensayos, se han analizado una serie de variables en cada una de las muestras que a continuación se relacionan.

3.3.1 Humedad

Para registrar y documentar la humedad tanto de las muestras de suelo originales como de las diferentes mezclas realizadas, se ha utilizado el analizador de humedad 'RADWAG' modelo 'MA 110 R' que se muestra en la Figura 3-12 y que posee una precisión de 0,001 g. Durante todo el trabajo, la humedad de las muestras será un dato clave a la hora de realizar los ensayos, pues durante la fase de incubación y de plantación será necesario mantener la humedad idónea para que los terrenos sean fértiles. Para cada medición se han tomado muestras de aproximadamente 1 g de suelo para el análisis de la

humedad, las cuales, una vez introducidas en la bandeja del equipo, estas pasan a ser calentadas mediante un halógeno y un radiador infrarrojo para retirarles toda humedad y dejarlas completamente secas. Al finalizar el proceso, el dato que se muestra en pantalla es el porcentaje de humedad que contiene una determinada muestra de suelo.

El uso del equipo analizador de humedad (véase Figura 3-12) se ha efectuado al inicio y al final de cada uno de los procesos que se han mencionado previamente. Durante los mismos, la humedad se ha mantenido en base a la diferencia de peso de las muestras entre los diferentes días de medición, tomando como referencia el peso inicial en el cual se fijó la humedad en los límites deseados. Es decir, se ha compensado la pérdida de peso por evaporación del agua contenida en las muestras, aportándoles la cantidad de agua necesaria para alcanzar el valor referencia de cada una de ellas.



Figura 3-12 Analizador de humedad

3.3.2 pH y conductividad eléctrica

Para medir los valores de pH y conductividad eléctrica de las muestras de suelo de los distintos escenarios se han usado dispositivos convencionales de medición, pHmetro/conductivímetro (véase Figura 3-13). Estos equipos funcionan mediante una sonda que proporciona los valores de pH y conductividad eléctrica (µs/cm) de las disoluciones efectuadas para llevar a cabo dichas mediciones. Para medir estos valores, se han preparado muestras de 5 g de tierra junto con 12,5 ml de agua, a excepción de la muestra de solo biochar en la que la proporción era de 1,25 g de biochar por cada 12,5 ml, es decir, relación 1:10 masa:volumen. Estos parámetros han sido registrados con una frecuencia aproximada de cada 3 días para finalmente observar su evolución a lo largo de 3 fases (incubación, cultivo 1 y cultivo 2).



Figura 3-13 Ensayos de pH y conductividad eléctrica de las muestras

3.3.3 Análisis elemental del biochar por ICP

Para llevar a cabo el análisis elemental del biochar, ha sido necesario recurrir al laboratorio del CACTI, perteneciente a la Universidad de Vigo, al no disponer en las instalaciones del CUD del equipamiento necesario para realizar dicha analítica. Para la realización de este análisis el CACTI ha empleado una microbalanza analítica Metler Toledo Modelo MX5 con sensibilidad de 1,5 x 10^{-6} y han pesado en torno a 2 mg de muestra usando cápsulas de estaño de tamaño 5 x3,5 mm.

La composición de las muestras se ha determinado mediante un analizador elemental CHNS de la marca Fisons EA 1108 (véase Figura 3-14), el cual pertenece al Servicio de Seguridad Alimentaria y Desarrollo Sostenible del CACTI de la Universidad de Vigo. Los flujos de gases utilizados en el proceso han sido de 100 ml/min de He y 15 ml/min de O_2.

El fundamento de la técnica está basado en la oxidación completa e instantánea de la muestra por una combustión "flash" que convierte todos los compuestos orgánicos e inorgánicos en productos de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante el gas portador (He) a través del horno de reducción y posteriormente de una columna cromatográfica, donde son separados los distintos elementos. Por último, pasan por un detector de conductividad térmica (T.C.D.) que da una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra.

De manera más detallada, esta técnica analítica está basada en una oxidación completa e instantánea de la muestra por "combustión flash" dando lugar a una serie de gases de combustión, tal y como se mencionó en el párrafo anterior. La muestra es introducida en una cápsula de estaño o plata, se cierra, y se coloca en un automuestreador donde existe una purga con un flujo continuo de Helio. Se deja caer en un tubo de cuarzo que se mantiene a una temperatura constante de 1020 ºC (reactor de combustión). En este momento el flujo de Helio se enriquece temporalmente con oxígeno puro y, tanto la muestra como la cápsula, sufren una reacción violenta "combustión flash dinámica" elevándose la temperatura a 1800 ºC (para el caso de muestras en cápsulas de Sn). De esta forma se asegura incluso la oxidación de los materiales más refractarios. Los gases de combustión: SnO_2, N_2 + N_XO_y, CO_2, H_2O y SO_2+SO_3 arrastrados por el flujo de He pasan a través de una capa de cobre donde se produce la reducción a N_2, CO_2, H_2O y SO_2 junto con la eliminación del exceso de oxígeno. Después estos gases de reducción se dirigen a una columna cromatográfica, que se encuentra en el interior de un horno a una temperatura controlada a 80 ºC, donde tiene lugar la separación de los gases. La identificación posterior se hace en un detector de conductividad térmica (TCD), que nos da una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra.



Figura 3-14 Equipo Fisons CHNS EA1108

3.3.1 Análisis de Pb y S por ICP

Al igual que en el apartado anterior, para la determinación de la cantidad de plomo (Pb) y azufre (S) existente en las muestras objeto de estudio, estas fueron enviadas al laboratorio del CACTI ubicado en el Campus de la Universidad de Vigo para su análisis. Este proceso se llevó a cabo de la siguiente manera: para preparar las muestras, se tomaron 0,20 g de tierra mezclados con 3 ml de ácido nítrico (HNO_3), 3 ml de agua oxigenada (H_2O_2) y 1 ml de ácido clorhídrico (HCl) en digestores cerrados de teflón empleando el equipo microondas SYNTHOS 3000 de Anton Paar. Después de esto, las muestras se diluyeron hasta 50 ml con agua.

La determinación de los resultados se hizo con el equipo ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher [39] (véase Figura 3-15). ICP-OES significa Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente. Este instrumento permite la determinación cuantitativa de casi todos los elementos de la tabla periódica. La muestra en solución acuosa se mezcla con una corriente de argón y se rompe con ayuda del nebulizador en pequeñas gotas formando un aerosol. Los elementos presentes en el aerosol son impulsados al seno de un plasma de argón generado por la ionización del propio argón sometido a un campo de radiofrecuencia. La temperatura del plasma es de 10000 ºC, a estas altas temperaturas la mayoría de los elementos emiten luz en una longitud de onda característica. Un sistema de lentes, rejillas de difracción y prismas separa la luz en las diferentes longitudes de onda que son detectadas por una matriz de diodos, este tipo de detector permite la detección de muchos analitos simultáneamente. El número de fotones que llegan al detector es proporcional a la concentración del analito.

En términos de sensibilidad, se puede comparar con la absorción atómica de la llama, aunque los límites de detección generalmente se encuentran en soluciones acuosas a niveles de µg/L.

Es importante hacer mención que se decidió analizar la cantidad de plomo y azufre presente en las muestras de terreno por ser, en el primero de los casos, uno de los metales pesados que se encuentra en mayor proporción en la munición encontrada y además con peores consecuencias para un suelo y, en el segundo de los casos, por ser el azufre uno de los elementos predominantes en la pólvora. Es importante recordar que, pese a que el S es un nutriente, una presencia excesiva del mismo podría resultar no beneficiosa inhibiendo el crecimiento de la vegetación.



Figura 3-15 Equipo ICP-OES iCAP-pro ThermoFisher

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado del Trabajo Fin de Grado se exponen y contrastan los resultados obtenidos en los ensayos realizados en el laboratorio de las diferentes muestras de suelo, para comparar los efectos tanto de la adición de biochar como de la fitorremediación en cada una de ellas. Además, se incluyen las mediciones realizadas por el CACTI de la Universidade de Vigo, al que se le enviaron muestras para su análisis.

4.1 Análisis de las muestras

A continuación, se presentan las condiciones iniciales en las que se encontraban tanto el suelo como el biochar utilizado para este trabajo.

4.1.1 Suelo

En la Tabla 4-1 se recogen los valores iniciales de cada uno de los suelos utilizados, en cuanto a humedad, pH y conductividad eléctrica y cantidad de plomo y azufre

	Humedad (%)	pH	Conductividad eléctrica (µs/cm)	Pb (mg/kg)	S (mg/kg)
PBL	0,53 %	4,8	60	24,0	539,0
PB	0,46 %	5,7	120	11,3	205,0
GT	0,44 %	5,5	110	46,2	85,7
GT1	0,44 %	8,2	50	171,0	132,0
GT2	0,44 %	8,1	120	32444,0	42,9

Tabla 4-1 Condiciones iniciales del suelo estudiado

Como se ha mencionado anteriormente en el apartado 3.2.1, las muestras se han pasado por diferentes tamices, descartando para la preparación de las muestras, toda la fase con tamaño superior a 2 mm. Sobre la fase restante, se ha realizado la granulometría de los suelos, siendo estos:

A) Poblado contaminado

B) Poblado limpio

C) Zona 1 galería de tiro contaminado

D) Galería de tiro limpio

E) Zona 2 galería de tiro

Como se puede comprobar en la Figura 4-1, todas las muestras presentan una distribución de granos similar, con un tamaño comprendido entre 0,05-2 mm:

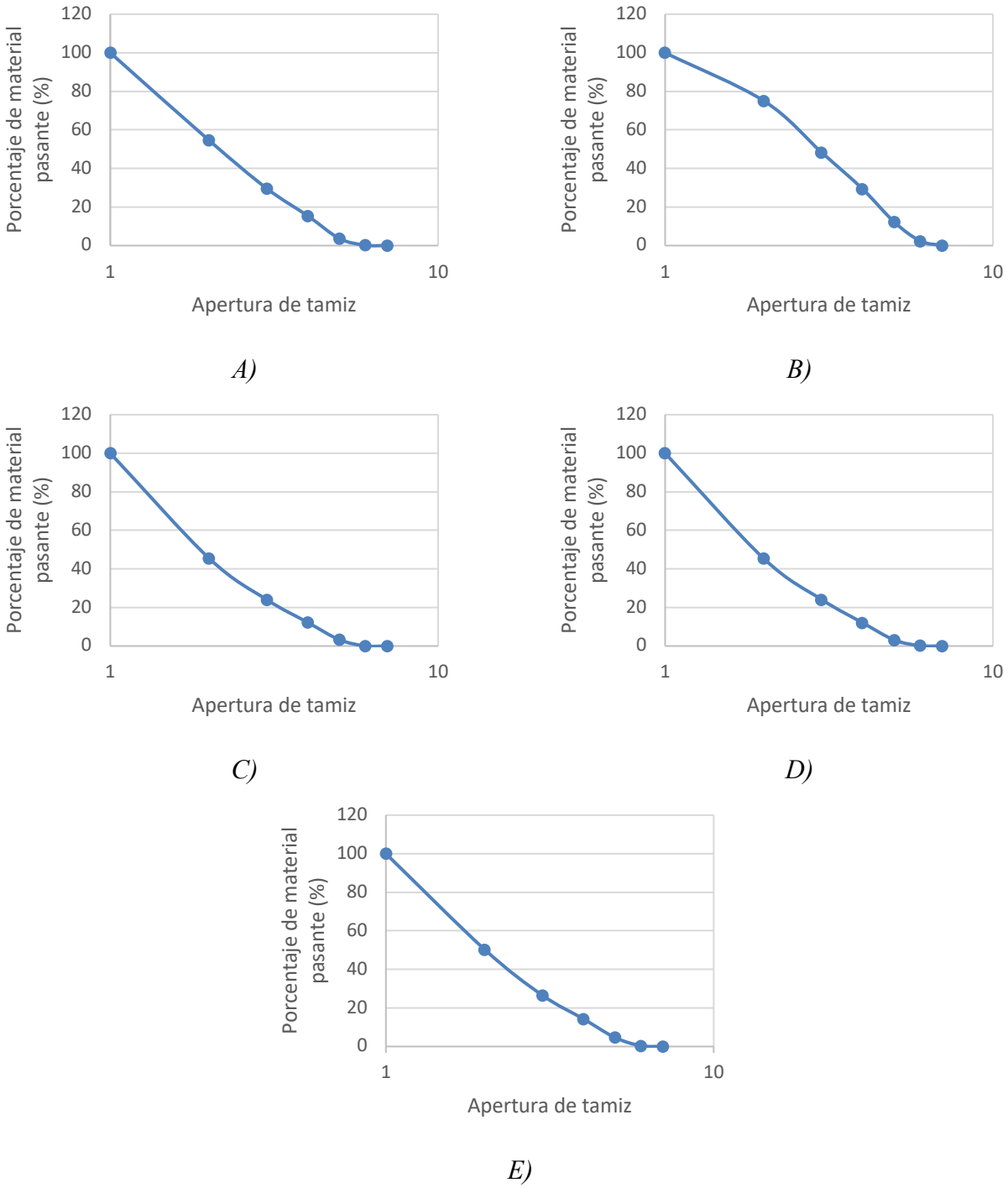


Figura 4-1 Gráficas de dispersión de la granulometría de las muestras A) PB B) PBL C) GT1 D) GT E) GT2

4.1.2 Biochar

En la Tabla 4-2 se presentan los resultados de la caracterización del biochar utilizado:

Humedad (%)	Conductividad (µs/cm)	pH	%N	%C	%H	%O	%S
0,4	1890	9,2	1,8	38,2	5,6	54,0	0,3

Tabla 4-2 Condiciones iniciales del biochar

Como se puede apreciar, el azufre es el componente más habitual. Este sirve de nutriente para las plantas y es necesario para un crecimiento normal y saludable [40], aunque en cantidades excesivas resulta perjudicial [41]. Es por ello, que el biochar por sí solo no sirve como sustrato para plantas, sino que necesita ser añadido a la tierra, bien sea de manera mezclada o superficial.

A continuación, se representa gráficamente un gráfico de barras comparativo con la cantidad de azufre medida en mg/kg de todas las muestras usadas:

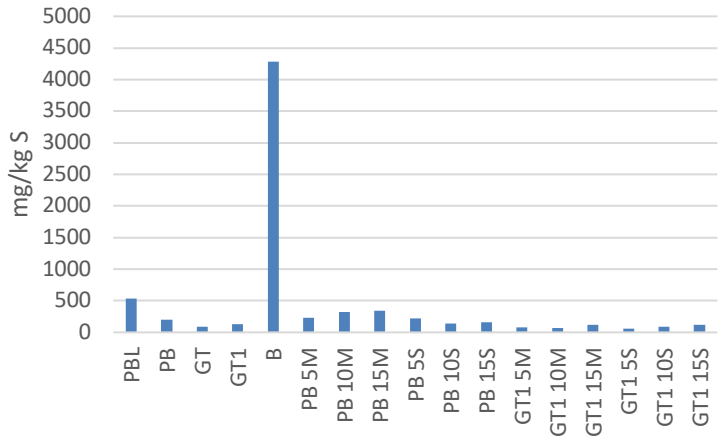


Figura 4-2 Gráfico representativo de la cantidad de azufre en las muestras al inicio del cultivo

Como es lógico, la muestra que contiene un 100 % de biochar presenta un valor muy superior al resto de suelos contaminados y limpios.

En cuanto a la gráfica de dispersión de la granulometría del biochar (Figura 4-3), se puede observar que es similar a la del suelo utilizado:

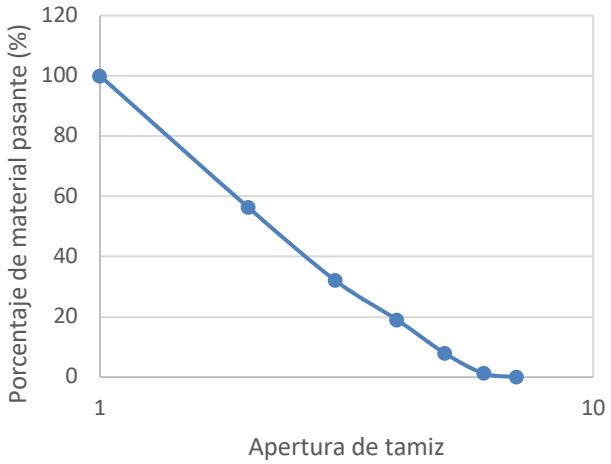


Figura 4-3 Gráfica de dispersión de la granulometría del biochar

4.2 Ensayos de incubación y fitorremediación

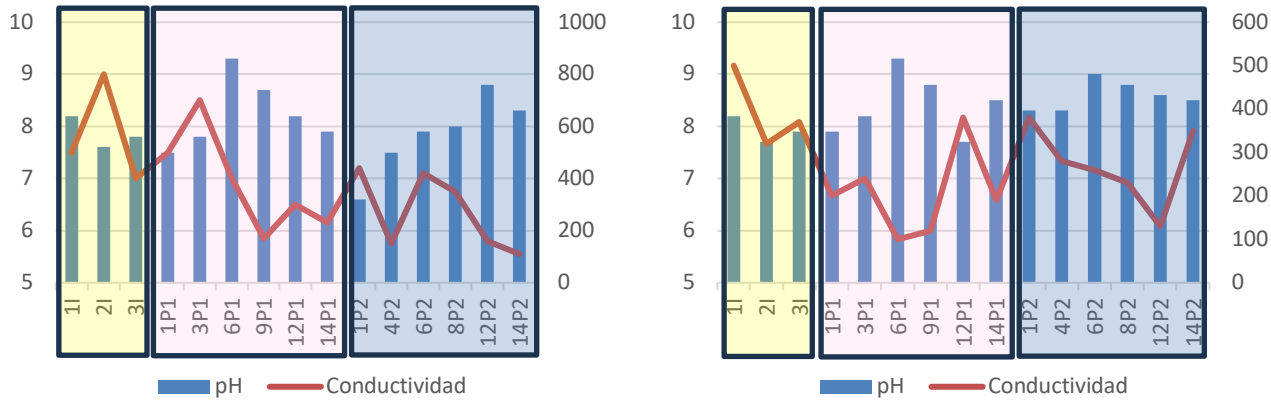
Para comprobar la efectividad de los diferentes métodos, se ha realizado un seguimiento de cómo han ido evolucionando los niveles de pH y conductividad eléctrica de las muestras a lo largo del tiempo, dividiendo sus fases en 3: incubación, primera y segunda plantación.

4.2.1 pH y conductividad

En los siguientes apartados se presenta la evolución que han seguido las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en cuanto a pH y conductividad eléctrica se refiere, en todas las fases del proyecto (incubación y fitorremediación).

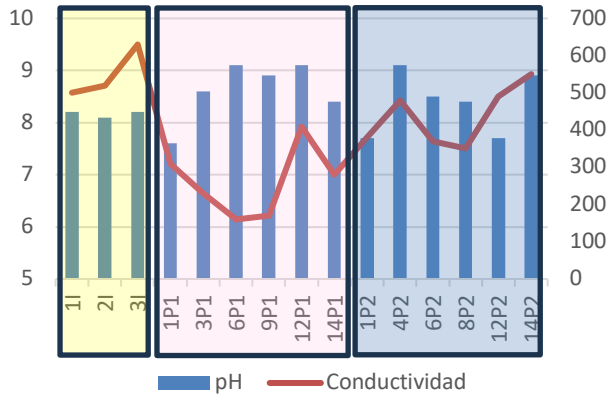
4.2.1.1 Galería de tiro

En la Figura 4-4, se han representado estas variables para los cultivos de la galería de tiro en sus distintas configuraciones. Se han representado en cuadros de colores las diferentes fases de estudio, siendo amarillo la incubación y rosa y azul el primer y segundo ensayo de fitorremediación respectivamente. Se puede observar en casi todas ellas una tendencia a la baja en el nivel de conductividad, medida en µS/cm y representada mediante la línea roja de la gráfica haciendo referencia a los valores de la derecha de la representación. En cuanto al valor de pH se observa que se mantuvo constante durante el período de incubación y fue aumentando ligeramente, con ciertas oscilaciones, durante la fitorremediación. Diversos estudios han demostrado que la aplicación de biochar incrementa el pH del suelo [42] [43].

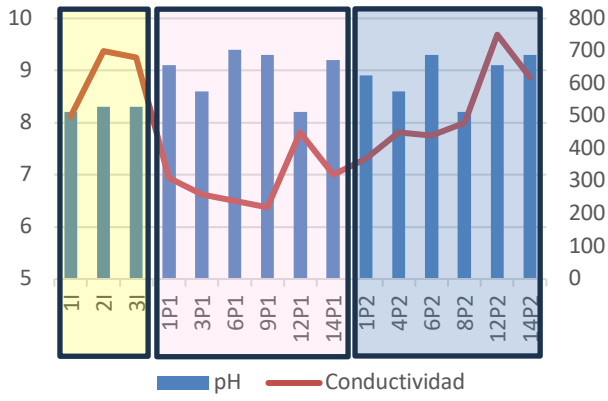


A)

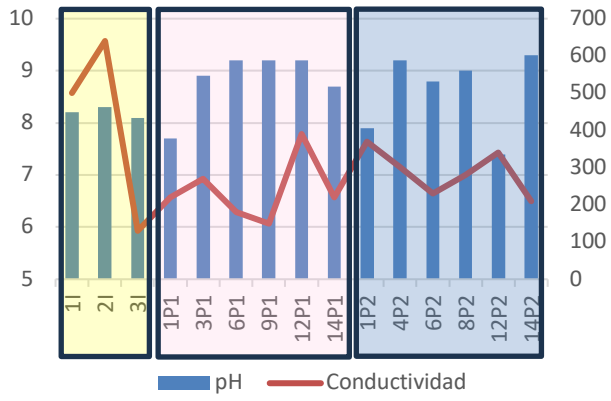
B)



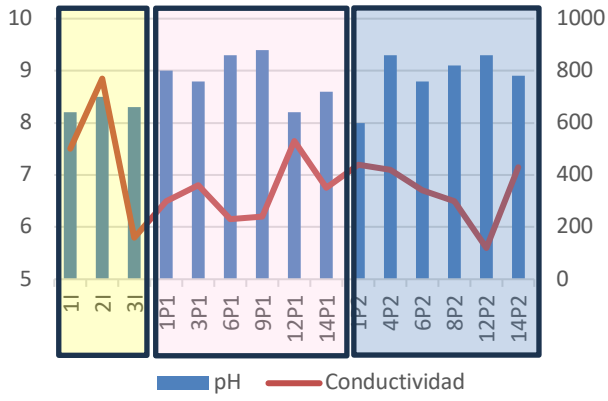
C)



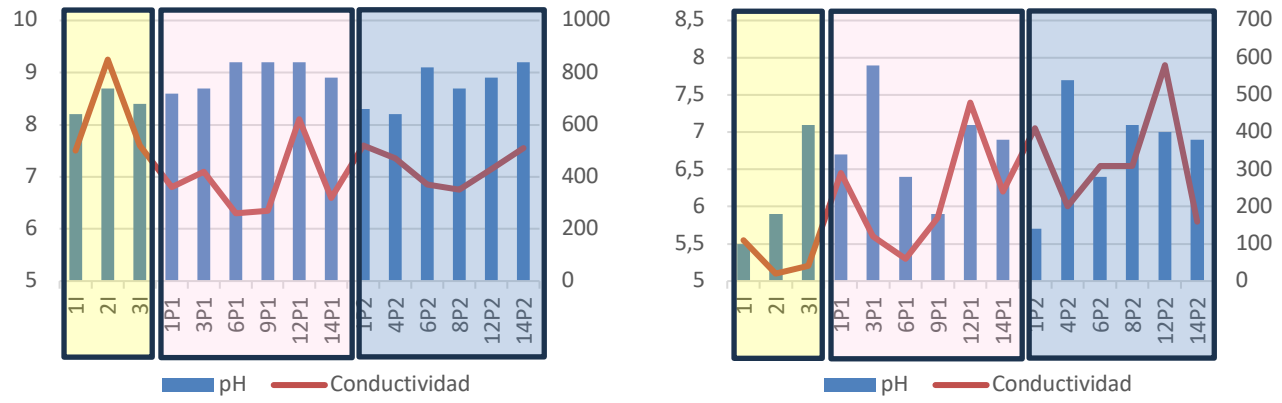
D)



E)



F)



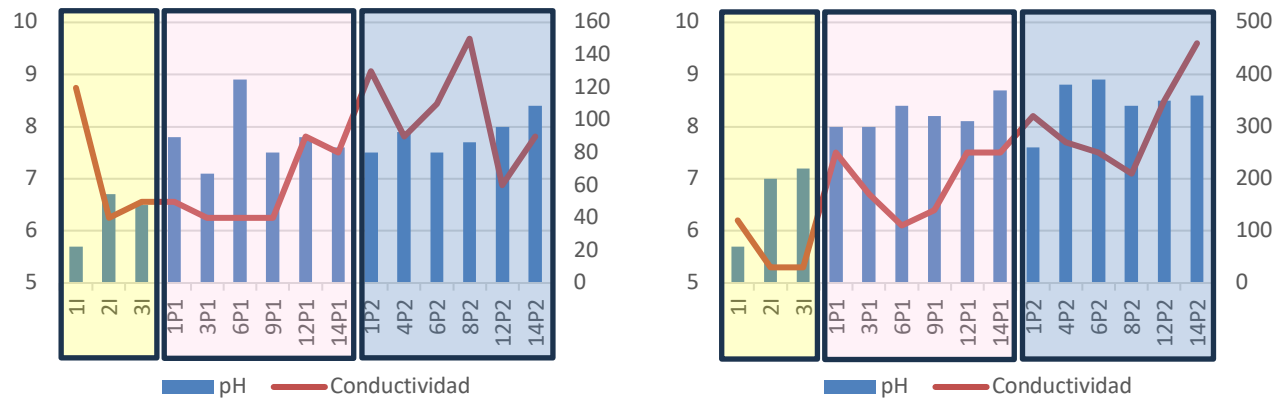
G) *H)*

Figura 4-4 Evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en la galería de tiro A) GT1 B) GT1 5S C) GT1 10S D) GT1 15S E) GT1 5M F) GT1 10M G) GT1 15M H) GT

4.2.1.2 Poblado urbano

A continuación, en la Figura 4-5 se presentan las gráficas realizadas para las variables medidas sobre los cultivos del poblado en sus distintas configuraciones. Se han representado en cuadros de colores las diferentes fases de estudio, siendo amarillo la incubación y rosa y azul el primer y segundo ensayo de fitorremediación respectivamente.

Se puede observar en todas ellas menos en la A) una tendencia al alza en el nivel de conductividad, medida en µS/cm y representada mediante la línea roja de la gráfica haciendo referencia a los valores de la derecha de la representación, al igual que el pH, que ha aumentado su valor en todas ellas [42] [28]. Destaca el hecho de que ha sido la excepción de la tendencia creciente de conductividad eléctrica la muestra que poseía el suelo contaminado del poblado con un 0 % de biochar, probando así que la adición de este en cualquiera de sus configuraciones ha sido el factor determinante para esta subida.



A) *B)*

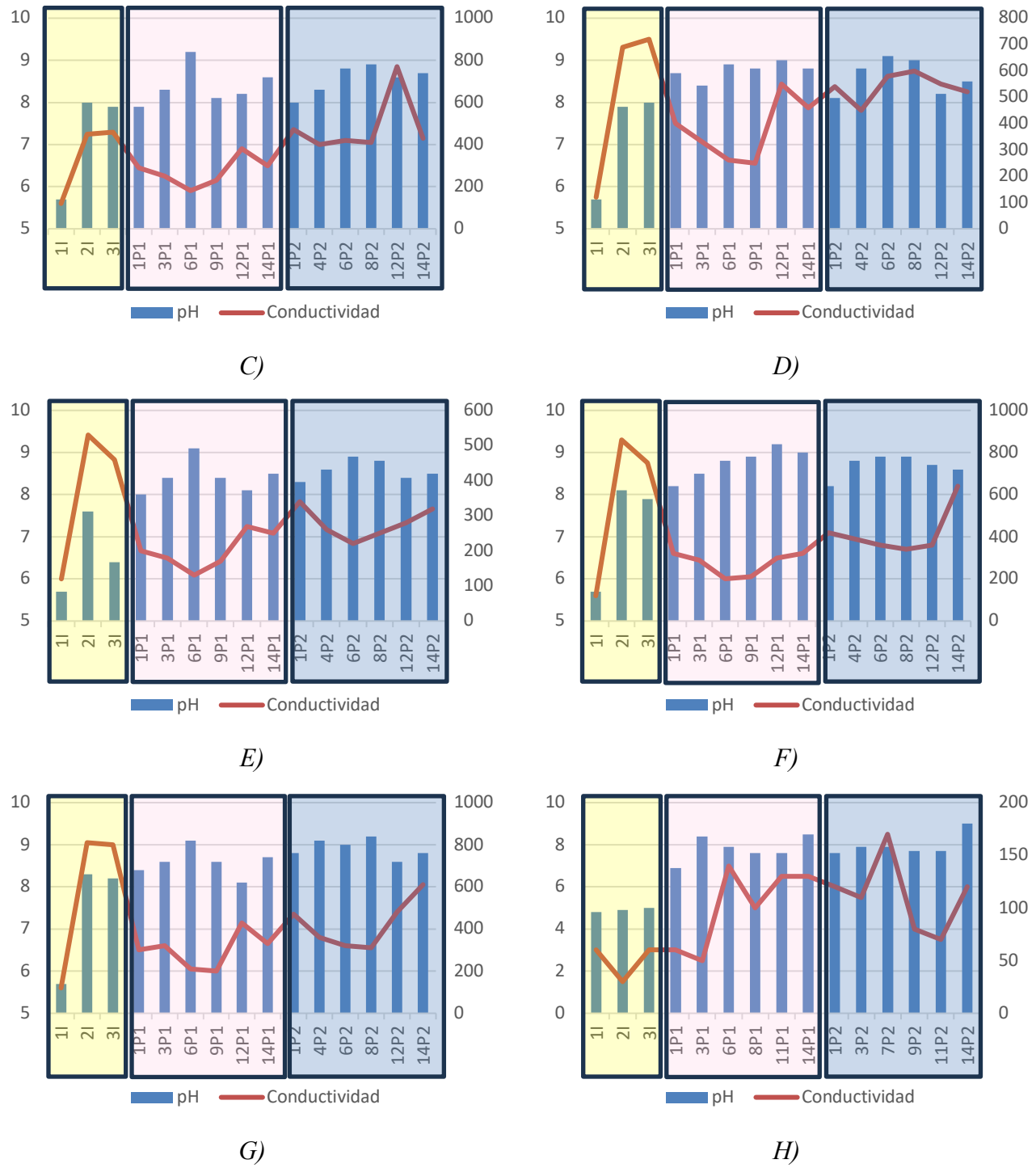


Figura 4-5 Evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en el poblado urbano A) PB B) PB 5S C) PB 10S D) PB 15S E) PB 5M F) PB 10M G) PB 15M H) PBL

4.2.2 Contenido de plomo y azufre

En el CACTI de la Universidade de Vigo han analizado a las muestras con el objetivo de determinar la cantidad de plomo y azufre que contiene cada una de ellas en las diferentes etapas que han sido objeto de estudio, como son: al final de la incubación, al final del primer ensayo de fitorremediación y al final del segundo ensayo de fitorremediación. Con todos estos datos se puede observar el efecto del biochar a lo largo del tiempo y en la medida que ha afectado a cada tipo de muestra.

En los siguientes apartados se presenta la evolución que han seguido las concentraciones de plomo (Pb) y azufre (S) en las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano durante los ensayos de incubación y fitorremediación en relación con la cantidad de biochar empleado en cada uno de ellos.

4.2.2.1 Evolución del plomo en las muestras

A continuación, se presentan 6 gráficas referentes a la evolución de la concentración de plomo en los diferentes procesos. El color azul corresponde a al inicio, el rojo al fin de la incubación y el verde al fin del cultivo.

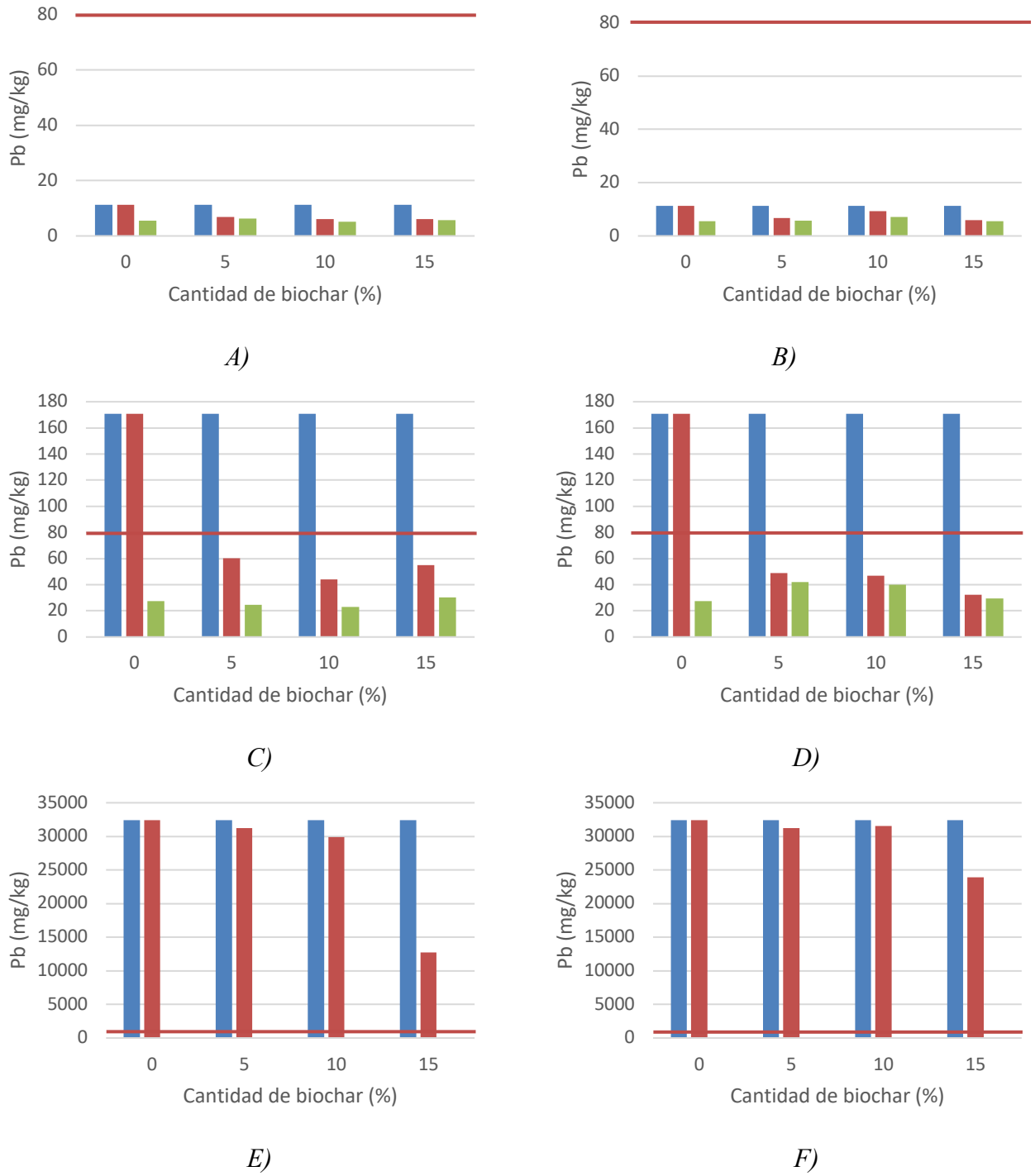


Figura 4-6 Gráficas de evolución de cantidad de plomo en las muestras A) PB M B) PB S C) GT1 M D) GT1 S E) GT2 M F) GT2 S

Tal y como se puede ver en todas las gráficas, la concentración de plomo disminuye, siendo más evidente en las muestras de la galería de tiro, donde han llegado a disminuir hasta un orden del 83,86 %. La línea roja hace referencia al valor límite en Galicia de cantidad de plomo en el suelo [15]. En las muestras del poblado, el efecto ha sido algo menor, si bien es cierto que en dicha zona la concentración era más pequeña. Por ello, también ha sido efectivo el empleo del biochar, esta vez habiendo disminuido

hasta un máximo del 51,44 %. Con respecto a la zona 2, en sus dos variantes posibles, no ha sido posible comprobar la efectividad del método en su fase posterior a la fitorremediación, pues los resultados no han llegado antes de la fecha final de entrega, aunque sí que se puede comprobar cómo tras la incubación ya ha disminuido la concentración de plomo. Con todos estos resultados, se puede afirmar que el método ha sido efectivo [42].

4.2.2.2 Evolución del azufre en las muestras

A continuación, se presentan las 6 gráficas que corresponden a la evolución de la concentración de azufre en los diferentes procesos. El color azul corresponde a al inicio, el rojo al fin de la incubación y el verde a la fase posterior a la fitorremediación (fin del cultivo).

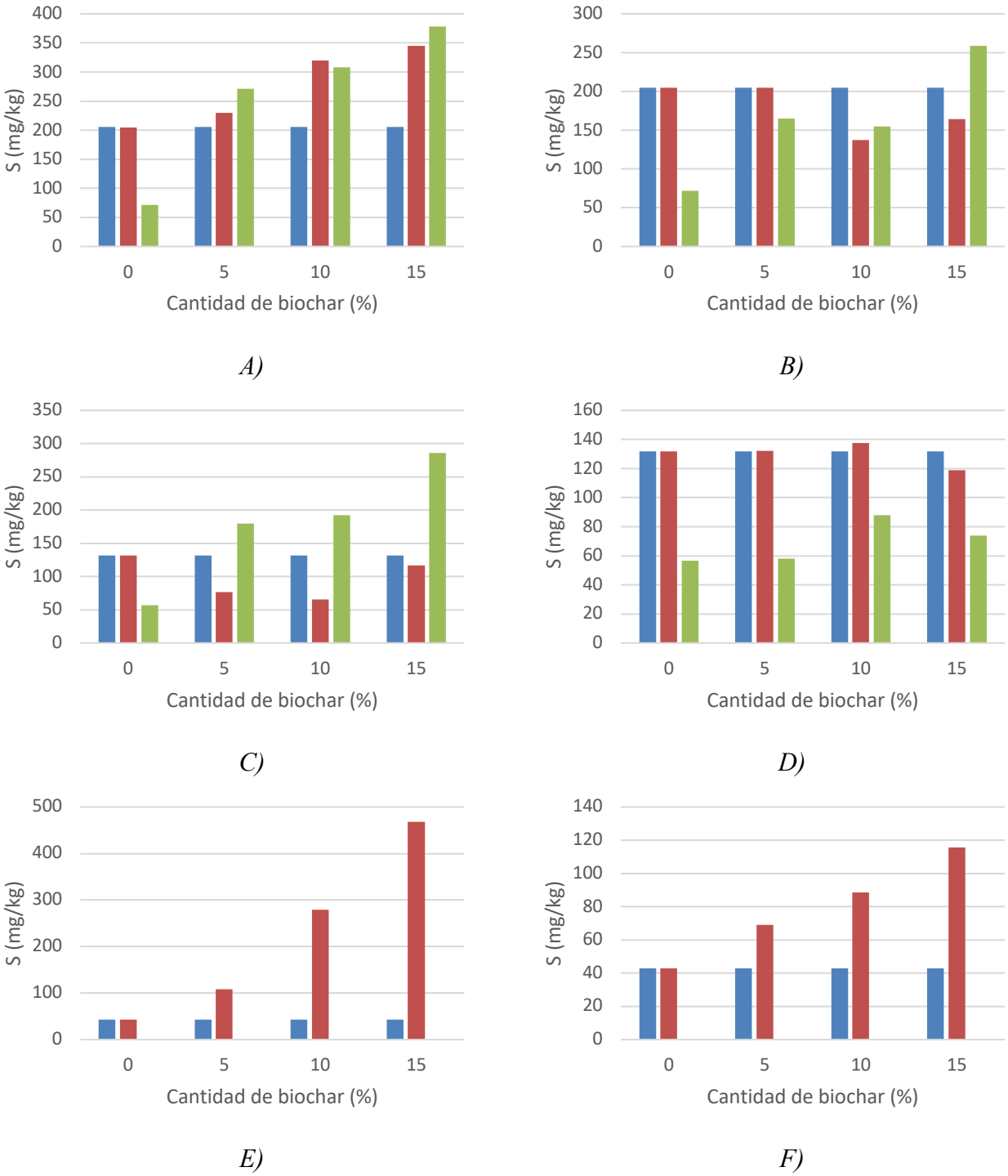


Figura 4-7 Gráficas de evolución de cantidad de azufre en las muestras A) PB M B) PB S C) GT1 M D) GT1 S E) GT2 M F) GT2 S

Tal y como se puede ver en la mayoría de las gráficas, la concentración de azufre aumenta, siendo muy claro en las gráficas que representan el uso del biochar de manera superficial, incrementándose como es lógico, mucho más en las que tienen concentración del 15 %, como se puede observar en las gráficas A), C) y E). En las muestras en las que no se ha empleado biochar, el azufre ha disminuido. Con respecto a las gráficas que representan el empleo de biochar mezclado, se puede observar como en todas excepto en la del poblado al 15 %, la concentración de azufre disminuye, pues al ir mezclado, este se ha diluido entre los elementos del suelo y ha actuado como un nutriente para las plantas que han crecido en sus correspondientes recipientes. Por último, referente a la zona 2 en sus dos variantes posibles, no ha sido posible comprobar la efectividad del método en su fase posterior a la fitorremediación, pues los resultados no han llegado antes de la fecha final de entrega. En definitiva, se puede afirmar que el método ha sido efectivo.

4.3 Germinación y crecimiento

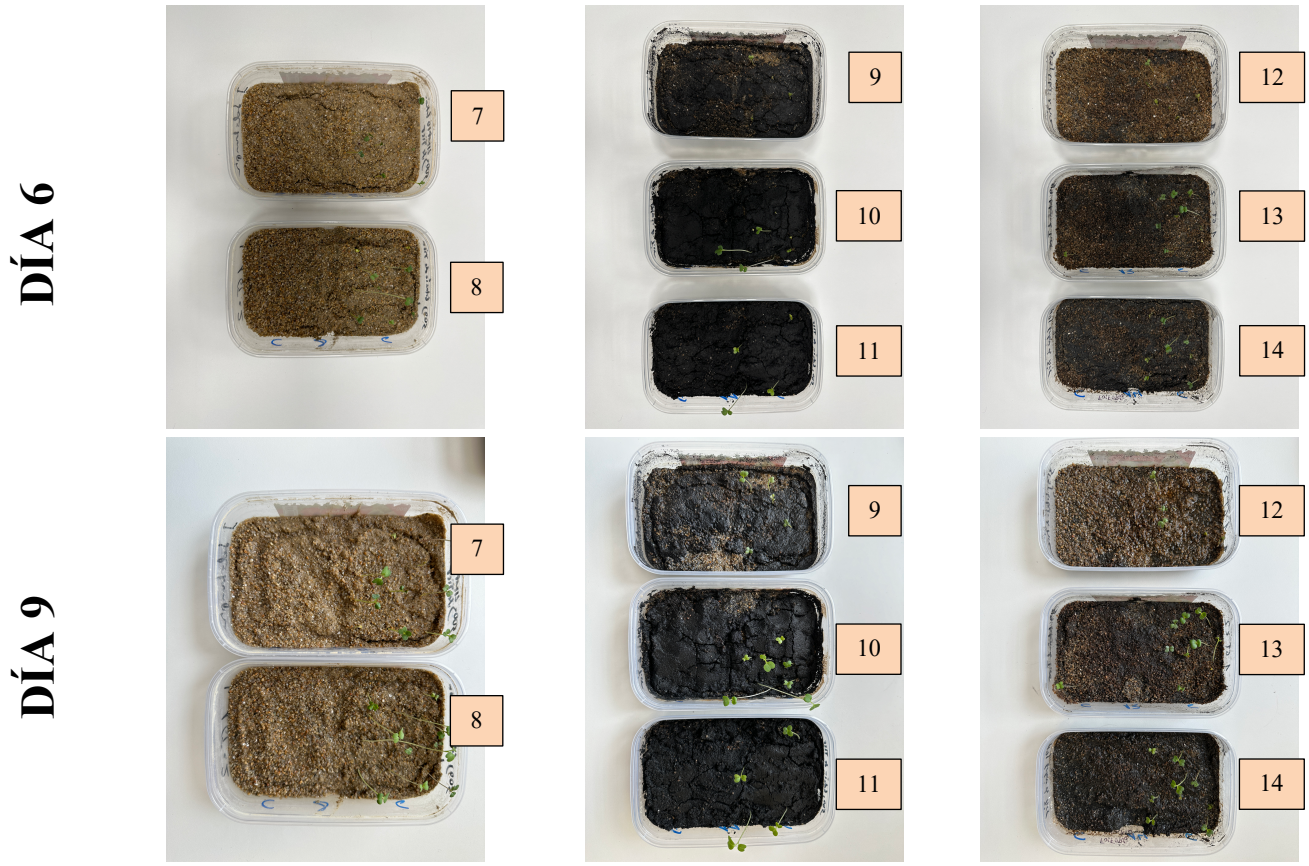
Una vez finalizado el período de incubación, se procedió a plantar dos tipos de semillas en cada una de las muestras. Pasados 14 días se realizó el estudio del crecimiento de las plantas, analizándose la longitud de los tallos y de las raíces, así como el número de semillas germinadas comparando el crecimiento en las tierras enmendadas con biochar con respecto a las muestras sin contaminar.

4.3.1 Evolución visual de las muestras

En este apartado se presentan las imágenes de la evolución de las distintas muestras a lo largo del tiempo, durante la primera plantación. No se muestran las imágenes de la plantación de la segunda zona de la galería de tiro, ya que, no creció ninguna semilla en ninguna de las distintas tierras.

4.3.1.1 Galería de tiro

A continuación, se presenta la evolución de las muestras de la galería de tiro durante ambos ensayos de fitorremediación:



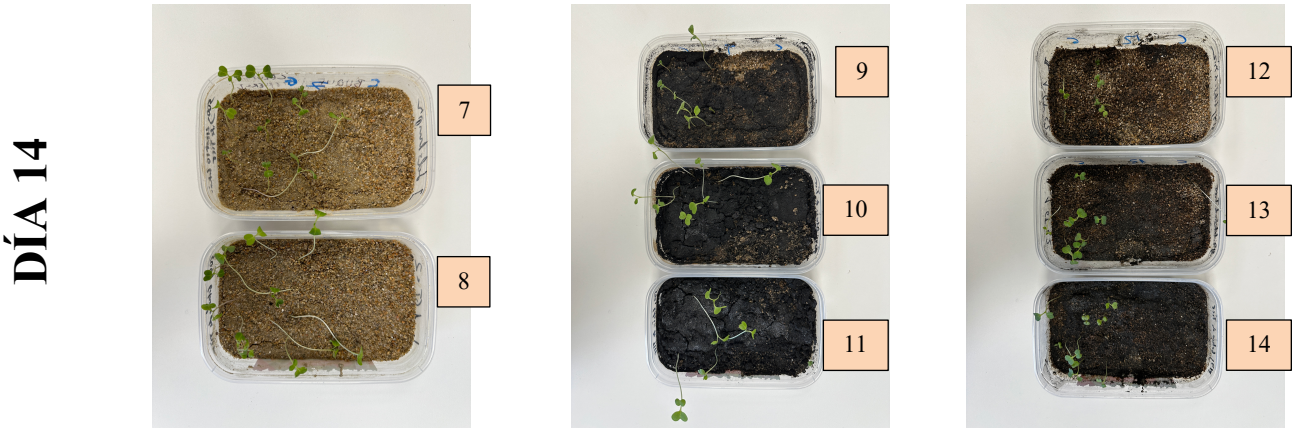
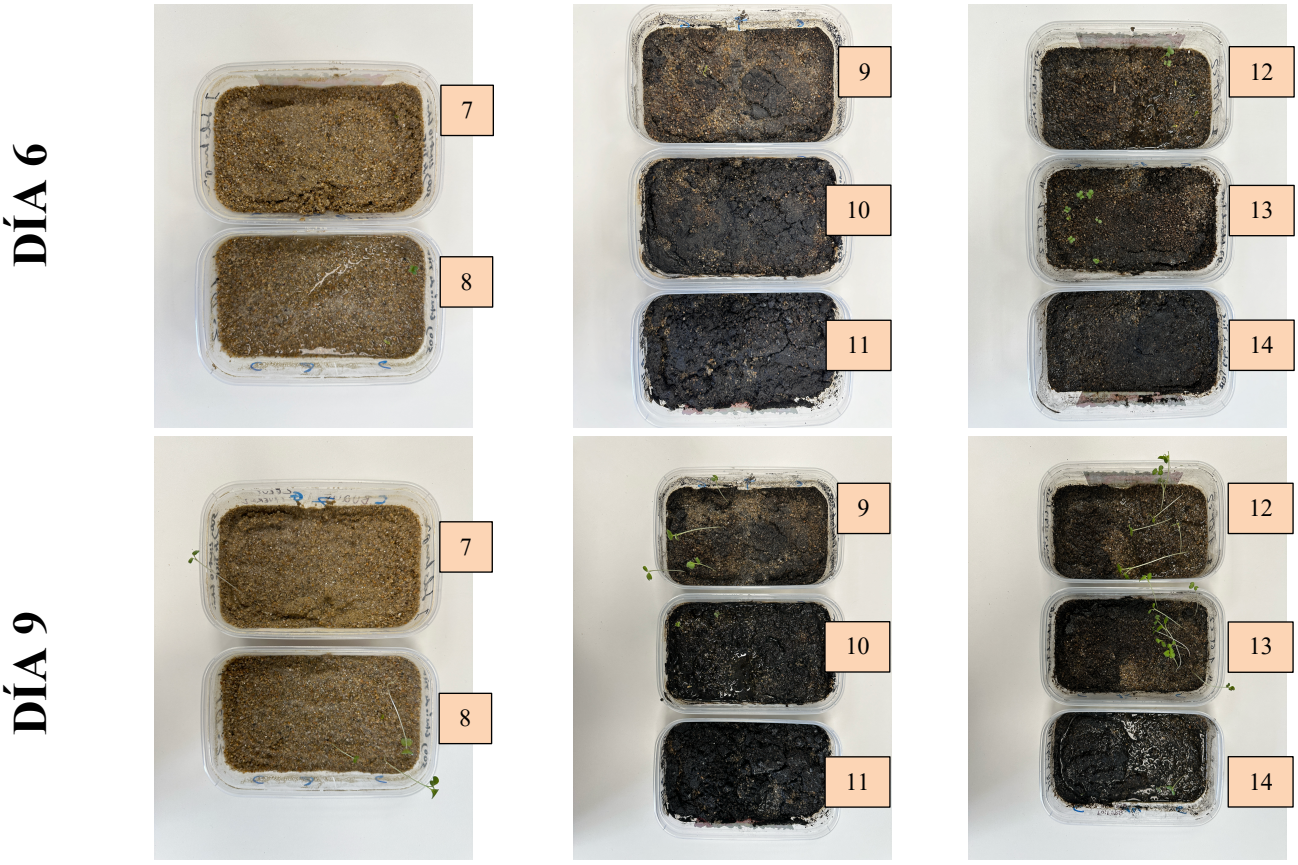


Figura 4-8 Visual del primer ensayo de fitorremediación en la galería de tiro

En la Figura 4-8, se muestra un resumen de la evolución que han tenido los cultivos de la galería de tiro durante los 14 días que ha durado el primer ensayo de fitorremediación. Se ha situado como primer día el 6 ya que fue el primero en el cual aparecieron los primeros brotes. A simple vista se ve que su desarrollo fue bueno casi en su totalidad, alcanzando un gran tamaño algunos de los tallos, que dio lugar a que estos se tumbasen por su propio peso y la delgadez de los mismos. Por otra parte, hay que resaltar que las semillas de "*Lolium perenne*" no crecieron en ninguna de las muestras.



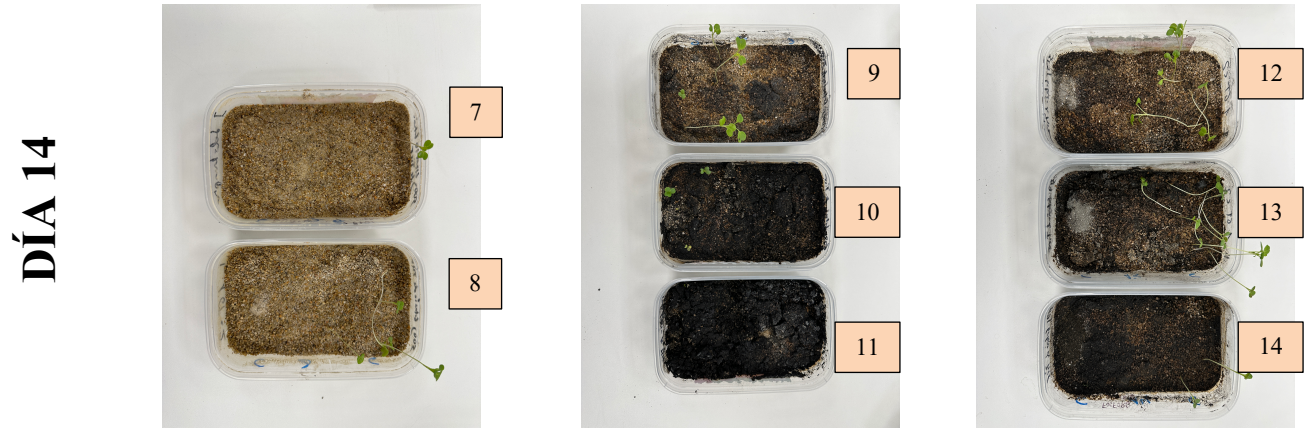
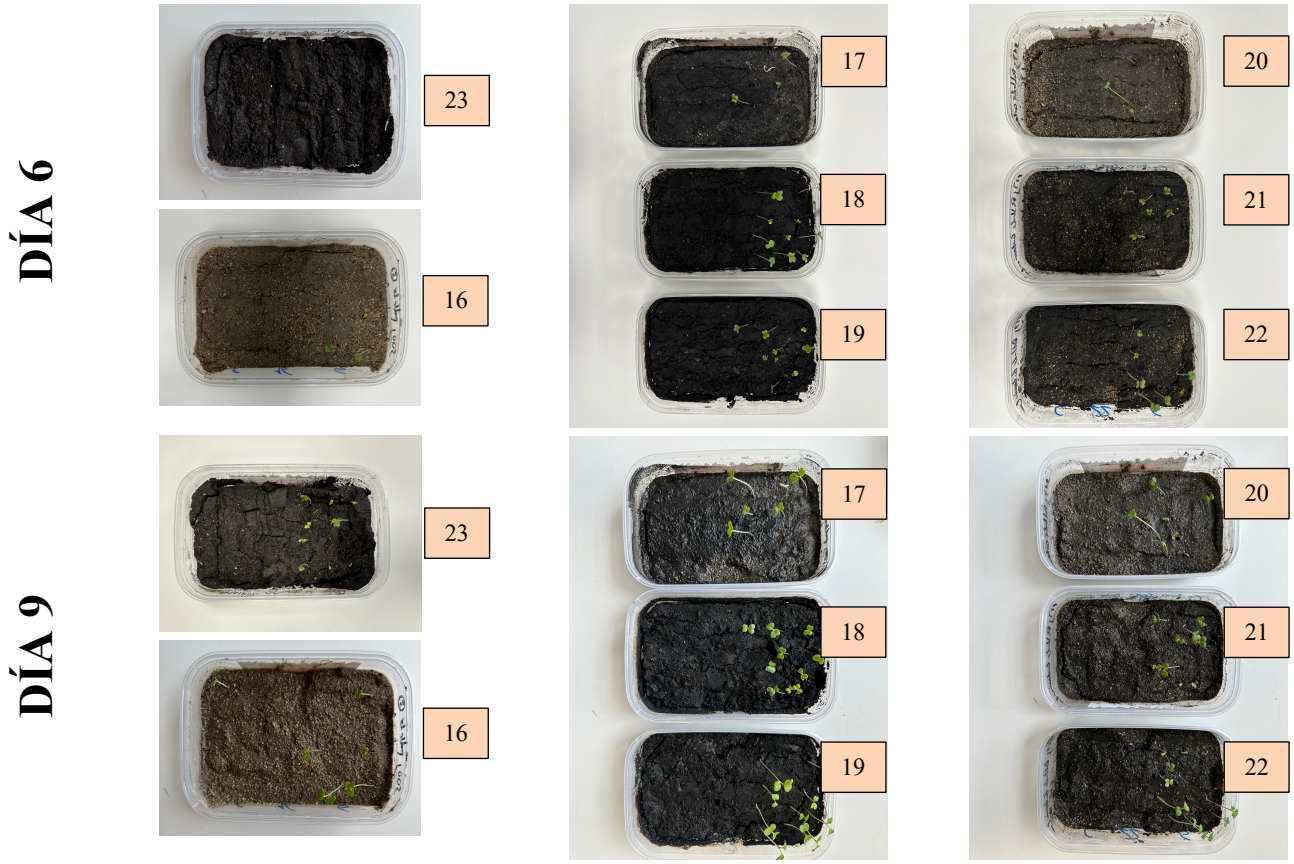


Figura 4-9 Visual del segundo ensayo de fitorremediación en la galería de tiro

En la Figura 4-9 se muestra un resumen de la evolución que han tenido los cultivos del segundo ensayo de fitorremediación de la galería de tiro durante los 14 días que ha durado. También se ha situado como primer día el 6 al igual que en el ensayo anterior. A simple vista se ve que su desarrollo no fue tan bueno como el del primer ensayo, habiendo incluso muestras como la 11 que no tienen ninguna semilla de "*Brassica Rapa"* crecida.

4.3.1.2 Poblado urbano

A continuación, se presenta la evolución de las muestras de la galería de tiro durante ambos ensayos de fitorremediación:



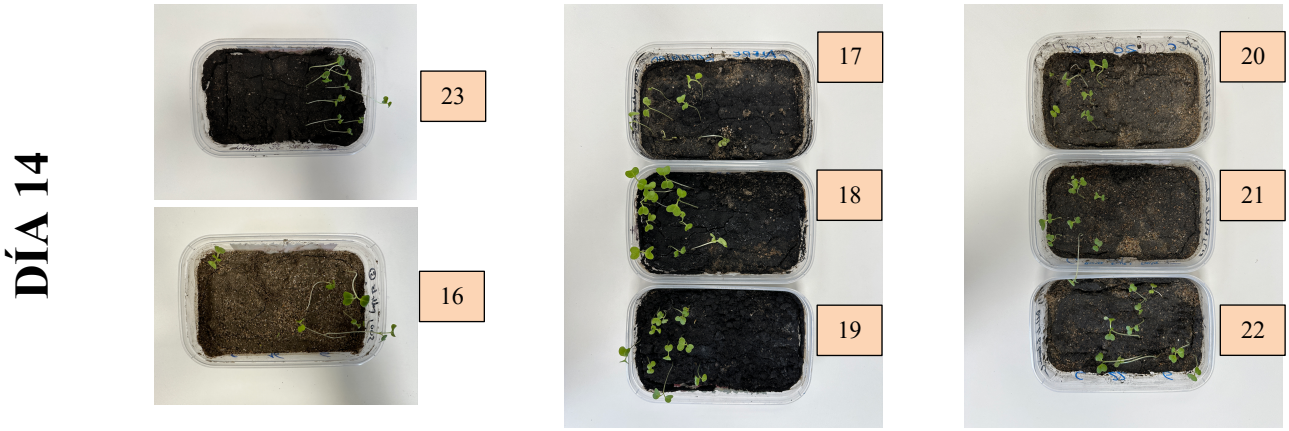
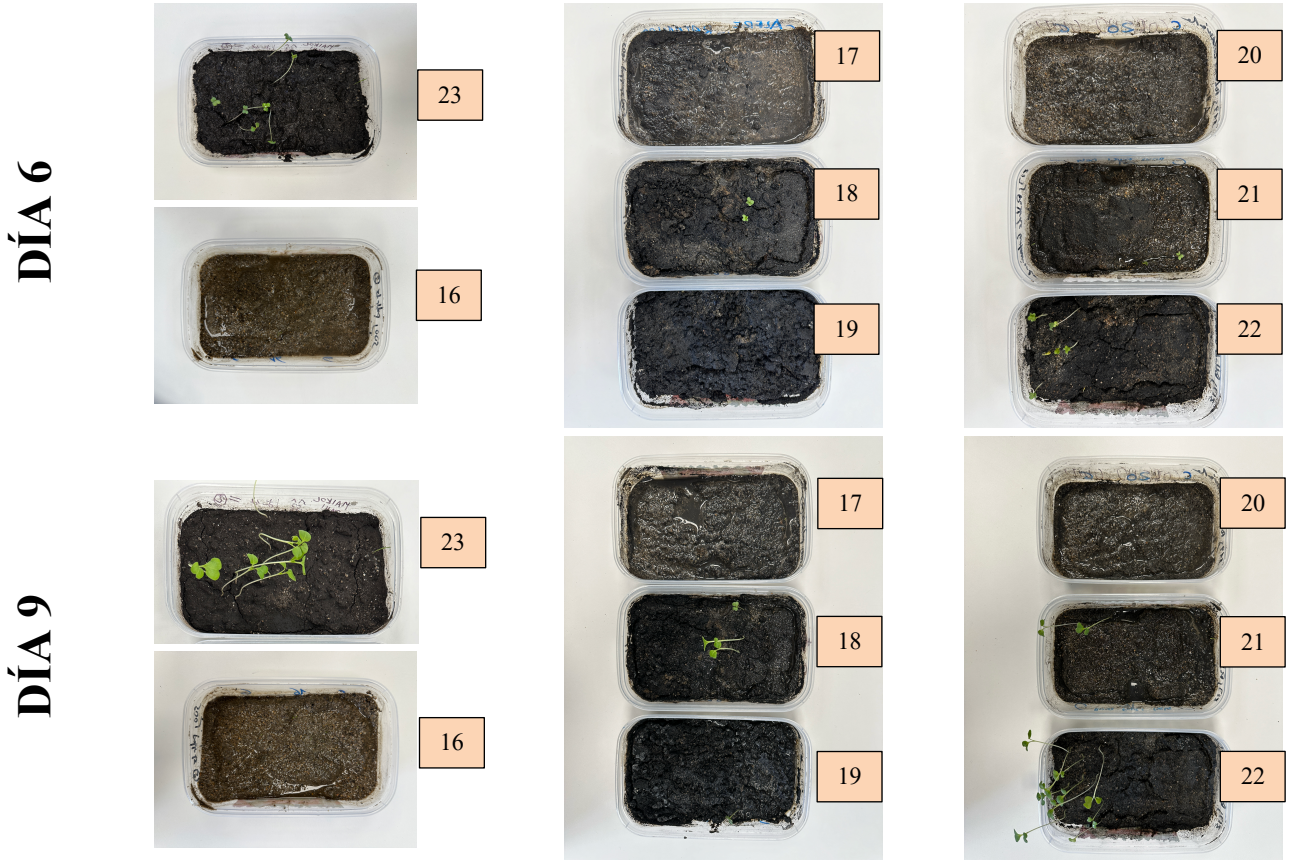


Figura 4-10 Visual del primer ensayo de fitorremediación en el poblado urbano

En la Figura 4-10 se muestra un resumen de la evolución que han tenido los cultivos del poblado urbano durante los 14 días que ha durado el primer ensayo de fitorremediación. Al igual que con la galería de tiro, se ha situado como primer día el 6 ya que fue el primero en el cual aparecieron los primeros brotes. A simple vista se ve que su desarrollo fue, incluso mejor que en la galería de tiro, alcanzando un gran tamaño algunos de los tallos, que dio lugar a que estos se tumbasen por su propio peso y la delgadez de estos. Las tonalidades de los brotes se percibieron más vivos que los de la zona de la galería. Hay que resaltar también que, al igual que en la galería de tiro, las semillas de "*Lolium perenne*" no crecieron en ninguna de las muestras.



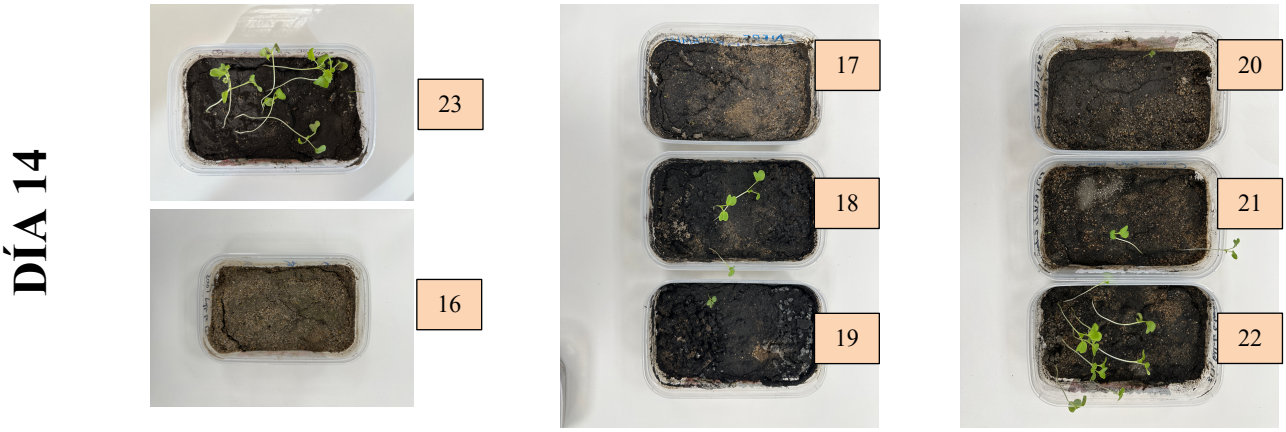


Figura 4-11 Visual del segundo ensayo de fitorremediación en poblado urbano

En la Figura 4-11se muestra un resumen de la evolución que han tenido los cultivos del segundo ensayo de fitorremediación del poblado durante los 14 días que ha durado. Cabe destacar que, en este segundo ensayo, en las muestras 16 y 17 no crecieron grelos, a la vez que en la 18, 19 y 21 el número fue muy reducido. Por otra parte, la muestra 23, que correspondía al poblado limpio, siguió siendo la más sana y fértil de todas, siendo significativa por la longitud de sus tallos, tal y como muestra la imagen 23 del día 14 de la Figura 4-11.

4.3.2 Principales anomalías encontradas

Durante el crecimiento de las plantas, se han hallado diferentes anomalías en su desarrollo, debidas probablemente en su mayor parte a la absorción de metales pesados a través de las raíces. Algunos ejemplos han sido:

- El crecimiento de las plantas con ausencia hojas, es decir, tan solo se ha desarrollado el tallo (Véase Figura 4-12*A*).
- La aparición de un color amarillento y de zonas roídas en algunas de las hojas (Véase Figura 4-12*B*).
- El desarrollo de plantas rojizas (clorosis) y de pequeño tamaño, que no han llegado a la longitud de la media (Véase Figura 4-12*C*).
- La aparición de hojas que no se han alcanzado el tamaño esperado y se han quedado marchitas (Véase Figura 4-12*D*).



A)



B)





C) *D)*

Figura 4-12 Principales anomalías encontradas A) Plantas sin hojas B) Hojas amarillas C) Clorosis D) Hojas marchitas

4.3.3 Extracción de las plantas

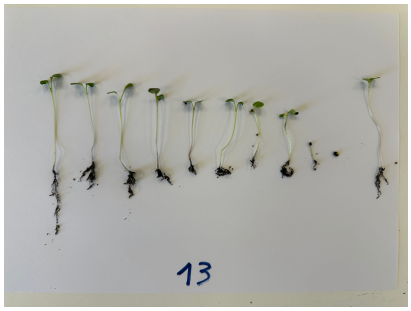
Una vez finalizadas las plantaciones, las semillas fueron extraídas con el mayor cuidado posible, aunque fue inevitable la rotura de alguna de las raíces. Posteriormente se midieron y documentaron los tamaños de raíces y tallo. A continuación, se presentan las extracciones de cada uno de los cultivos en los que la germinación fue positiva, hubo otros en los que no llegaron nunca a desarrollar su crecimiento.

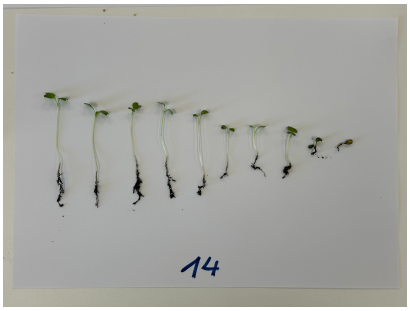
4.3.3.1 Extracciones de las muestras realizadas en la primera plantación

En la Tabla 4-3 se presentan las extracciones de la primera plantación de los únicos brotes que nacieron ("*Brassica Rapa*") tanto para la zona 1 de la galería de tiro como en el poblado urbano. En el caso de la zona 2, no creció ningún brote y por eso no se le ha dedicado una sección dentro de este apartado.

Galería de tiro ZONA 1





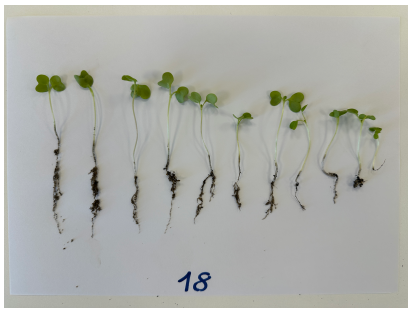


Poblado urbano









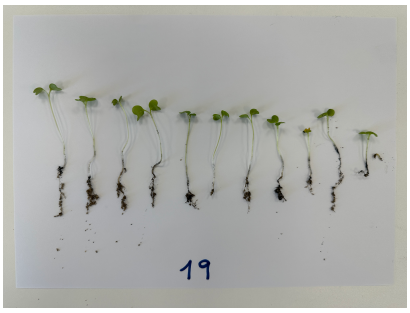








Tabla 4-3 Extracciones de la primera plantación

Como se puede apreciar a simple vista, la muestra 23 que correspondía al suelo limpio del poblado urbano, es la que presenta más ramificaciones en la raíz y se ven más sanos los tallos. En general los grelos que han crecido en cada una de las muestras tienen un tamaño similar, debido en parte también a la limitación de espacio que tenían en los recipientes y a que su desarrollo solo se estudió durante 14 días antes de extraerlos. Aun así, han existido semillas que han crecido de manera anormal o se han quedado con un tamaño notablemente inferior a la media, tal y como se menciona en el apartado 4.3.2.

4.3.3.2 Extracciones de las muestras realizadas en la segunda plantación

En la Tabla 4-4 se presentan las extracciones de la primera plantación, tanto para la zona 1 de la galería de tiro como en el poblado urbano.

Galería de tiro ZONA 1

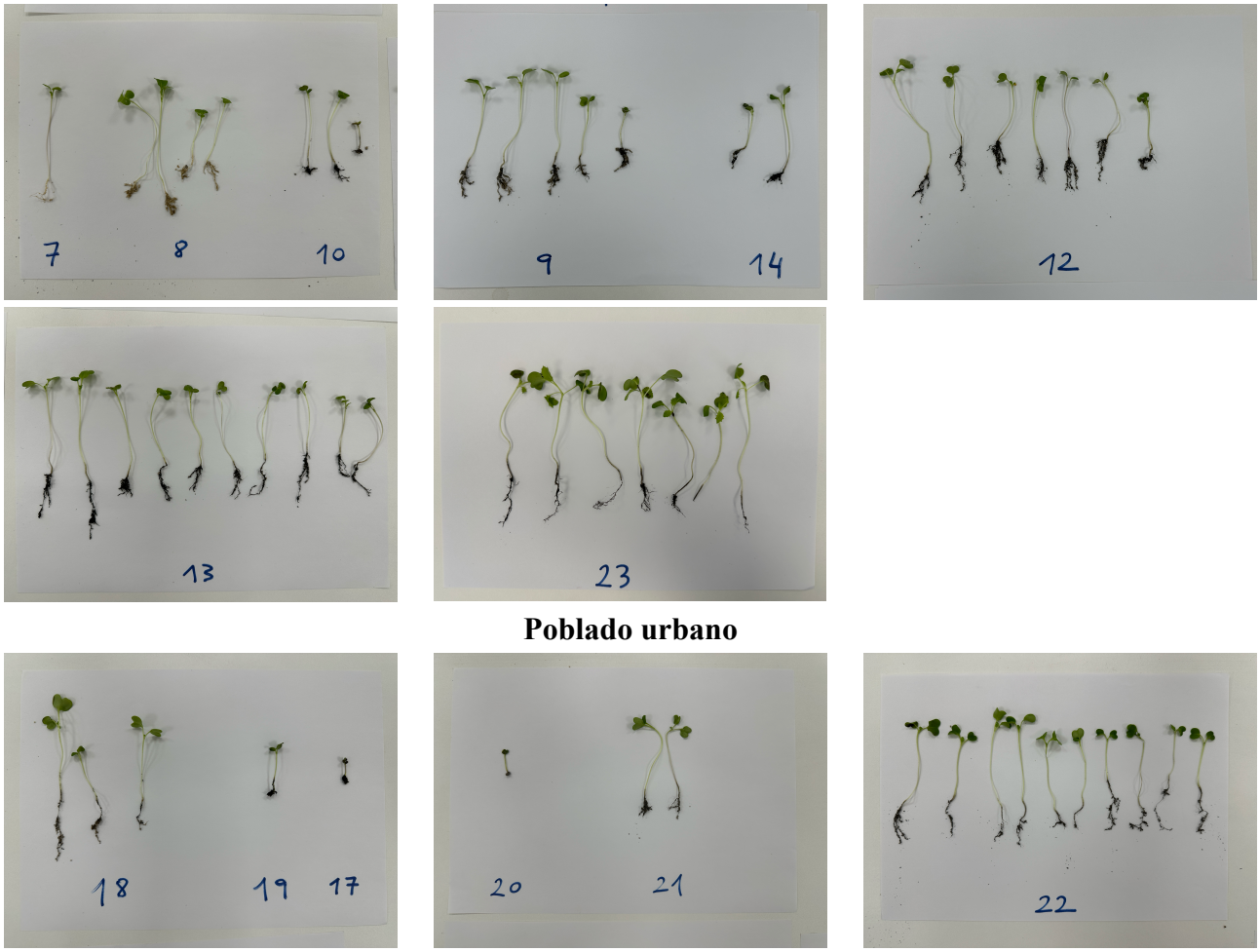


Tabla 4-4 Extracciones de la segunda plantación

Como se puede apreciar a simple vista, las muestras 13 y 22 son las que presentan mayor número de brotes. La disminución del número de plantas crecidas ha sido considerable, llegando incluso a ser nulo en las muestras 11 y 16. Esta disminución es debida probablemente a la disminución de nutrientes en las muestras tras el primer ensayo de fitorremediación. Llama la atención precisamente, que la muestra 23 que era la que en mejores condiciones y más numerosa había crecido en el primer ensayo, ha reducido el número de extracciones en un 41,7 %.

4.4 Resultados obtenidos

Los resultados de cada cálculo se han representado en 2 tablas con los valores obtenidos de cada uno de los parámetros que se han calculado. A continuación, se presenta la tabla resumen de la primera plantación:

	G (%)	*g (%)*	*RLSTI (%)*	*SLSTI (%)*	*IG (%)*	*GS (S/d)*
6	0	0	0	0	0	0
7	83,3	100,0	100,0	100,0	100,0	1,7
8	91,7	110,0	127,1	98,7	108,6	1,8
9	58,3	70,0	90,8	77,6	54,3	0,9
10	58,3	70,0	113,8	129,3	90,5	1,4
11	58,3	70,0	93,2	126,7	88,7	0,9
12	58,3	70,0	56,9	62,7	43,9	1,7

	G (%)	*g (%)*	*RLSTI (%)*	*SLSTI (%)*	*IG (%)*	*GS (S/d)*
13	91,7	110,0	85,8	67,9	74,7	2,4
14	83,3	100,0	68,6	78,3	78,3	1,5
23	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	2,0
16	50,0	50,0	79,8	69,9	34,9	0,9
17	58,3	58,3	77,3	45,6	26,6	1,0
18	91,7	91,7	73,8	92,1	84,5	1,9
19	91,7	91,7	71,7	59,5	42,9	1,7
20	75,0	75,0	60,9	56,7	42,5	1,1
21	83,3	83,3	77,0	59,6	49,7	1,5
22	75,0	75,0	69,4	51,0	38,2	1,3

Tabla 4-5 Resultados de las variables medidas sobre la plantación 1

La Tabla 4-5 refleja los resultados de la primera plantación, sobre la que se cultivaron tanto grelos como césped, pero sobre la cual tan solo crecieron los grelos, ya que probablemente las condiciones no eran idóneas para el desarrollo del césped, que necesita de un gran cuidado. Por otra parte, en la muestra 6 no crecieron tampoco las semillas de grelos, ya que el biochar por sí solo es incapaz de servir como sustrato para cualquier planta, como se menciona en el apartado 4.1.2.

Tal y como está reflejado en la Tabla 3-1, las muestras 7 a 14 hacen referencia a la galería de tiro, mientras que la 23 a 21 corresponden al poblado urbano. Por ello, los "valores control" que se introducen en las fórmulas para calcular los diferentes parámetros son distintos y corresponden a las muestras 7 y 23 para la galería y el poblado respectivamente. Existen ciertos valores de la tabla que superan la marca del 100 %, un ejemplo de ello podría ser el valor del coeficiente de la longitud del tallo (RSLTI) de la muestra 8 en el cultivo 1. Quiere decir que, en este caso, dicha muestra presenta un coeficiente mayor que el de la que a priori es considerada la muestra limpia y actúa como valor control para dicha medición, en este caso la 7. En la Tabla 4-6 se han representado los resultados de la segunda plantación:

	G (%)	*g (%)*	*RLSTI (%)*	*SLSTI (%)*	*IG (%)*	*GS (S/d)*
6	0	0	0	0	0	0
7	8,3	100,0	100,0	100,0	100,0	0,2
8	33,3	400,0	92,2	100,0	400,0	0,5
9	41,7	500,0	72,5	104,0	520,0	0,6
10	25,0	300,0	62,5	46,7	140,0	0,2
11	0	0	0	0	0	0
12	58,3	700,0	83,9	108,6	760,0	1,2
13	83,3	1000,0	85,6	124,0	1240,0	1,5
14	16,7	200,0	65,3	60,0	120,0	0,3
23	58,3	100,0	100,0	100,0	100,0	12
16	0	0	0	0	0	0
17	8,3	14,9	13,0	13,2	1,9	0,1
18	25,0	42,9	86,4	96,9	41,5	0,4
19	8,3	14,3	58,3	13,2	1,9	0,1
20	8,3	14,3	25,9	13,2	1,9	0,1
21	16,7	28,6	94,0	72,6	20,7	0,3
22	83,3	142,9	84,3	88,5	126,4	1,6

Tabla 4-6 Resultados de las variables medidas sobre la plantación 2

Como se puede ver reflejado en los resultados, prácticamente todos los parámetros medidos son superiores en la primera plantación. Es probable que el nivel contaminación que presentaban, unido a que la fitorremediación tuvo unos valores exitosos en la primera plantación, dejase el sustrato sin los nutrientes suficientes para poder alcanzar los valores del primer cultivo. En cuanto al crecimiento de las semillas, cabe resaltar que los valores de la tabla son una media del ritmo de crecimiento en los días que ha durado el proceso, aunque no fue hasta el día 6 desde su siembra cuando en ambos cultivos comenzaron a visualizarse los primeros brotes, aumentando el número en los días posteriores.

4.5 Análisis estadístico de los resultados

Para corroborar matemáticamente los resultados obtenidos, se ha realizado el análisis de la varianza (ANOVA) de dos factores con una sola muestra por grupo de las muestras para reflejar numéricamente como ha afectado a las diferentes variables medidas de las muestras la adición de biochar tanto de manera mezclada como superficial. Para ello se ha reflejado la tabla con un valor de alfa de 0,05. Para decidir la influencia o no de cada variable en los cultivos se ha seguido el siguiente criterio:

- Los valores superiores a 0,05 se consideran no significativos y por tanto no influyentes en las muestras.
- Los valores inferiores a 0,05 se consideran significativos y por tanto influyentes en las muestras
- Los valores inferiores a 0,01 se consideran significativos y muy influyentes en las muestras.
- Los valores comprendidos entre 0,05 y 0,1 y más próximos a 0,05 se consideran que son objeto de otro estudio más para verificar su influencia mediante un análisis de varianza de un factor.

4.5.1 Efecto de la incubación en la cantidad de plomo

En este apartado, se muestra el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con la concentración inicial de plomo en cada una de las tierras al principio de los ensayos:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	29060,7799	3	9686,9266	193,7561	**0,0006**	9,2766
% Biochar	142,0158	1	142,0158	2,8405	**0,1905**	10,1279
Error	149,9862	3	49,9954			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-7 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en la zona 1 de la galería de tiro

Como se puede apreciar en la tabla, la configuración de biochar resulta ser un valor muy influyente en las muestras, mientras que el porcentaje de biochar empleado no es significativo.

Galería de tiro – ZONA 2

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	263065822	3	87688607,5	6,0615	**0,0865**	9,2766
% Biochar	20917169,5	1	20917169,5	1,4459	**0,3154**	10,1279
Error	43399104,2	3	14466368,1			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-8 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en la zona 2 de la galería de tiro

Por otra parte, en la zona 2 de la galería de tiro, al observar los resultados de la tabla, se puede concluir que ninguna de las variables de estudio son factores de influencia.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	475,8594	3	158,6198	101,8442	**0,0016**	9,2766
% Biochar	0,1257	1	0,1257	0,0807	**0,7947**	10,1279
Error	4,6724	3	1,5574			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-9 Análisis de varianza de plomo al finalizar la incubación en el poblado urbano

En cuanto al poblado urbano se refiere, se puede concluir que la configuración del biochar resulta ser un valor muy influyente, mientras que el porcentaje de biochar empleado no es significativo.

4.5.2 Efecto de la incubación en la cantidad de azufre

A continuación, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con la concentración inicial de azufre en cada una de las tierras al comenzar de los ensayos:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	5899,7396	3	1966,5798	14,0838	**0,0283**	9,2766
% Biochar	4,2106	1	4,2106	0,0301	**0,8731**	10,1279
Error	418,9016	3	139,6338			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-10 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en la zona 1 de la galería de tiro

Se puede extraer como conclusión de los resultados de la zona 1 de la galería de tiro, que la manera de aplicación del biochar es un factor influyente para la recuperación de los suelos, mientras que el porcentaje de biochar no lo es.

Galería de tiro – ZONA 2

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	73012,9773	3	24337,6591	1,8935	**0,3065**	9,2766
% Biochar	42432,2364	1	42432,2364	3,3013	**0,1668**	10,12796
Error	38559,1482	3	12853,0494			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-11 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en la zona 2 de la galería de tiro

Sin embargo, para la zona 2 de la galería de tiro, la distribución del biochar o la cantidad añadida no son parámetros influyentes.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	2465,4540	3	821,818	0,1526	**0,9215**	9,2766
% Biochar	16792,0091	1	16792,0091	3,1173	**0,1756**	10,1279
Error	16160,0292	3	5386,6764			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-12 Análisis de varianza de azufre al finalizar la incubación en el poblado urbano

En cuanto al poblado urbano se refiere, ninguna de las dos opciones es un factor de influencia en los resultados obtenidos en este trabajo.

4.5.3 Efecto de la fitorremediación en la cantidad de plomo

A continuación, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con la concentración final de plomo en cada una de las tierras una vez acabados los ensayos de fitorremediación:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	Gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	36,6014	3	12,2005	0,244	**0,8615**	9,2766
% Biochar	142,0158	1	142,0158	2,8405	**0,1905**	10,1279
Error	149,9863	3	49,9954			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-13 Análisis de varianza de plomo al finalizar la fitorremediación en la zona 1 de la galería de tiro

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	0,5444	3	0,1815	0,2694	**0,8451**	9,2766
% Biochar	0,2177	1	0,2177	0,3232	**0,6095**	10,1279
Error	2,0213	3	0,6737			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-14 Análisis de varianza de plomo al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano

Como se puede observar en ambos casos, tanto para la galería de tiro como para el poblado urbano, ninguna de las variables tiene influencia sobre las condiciones estudiadas, pues todas las probabilidades superan el valor de 0,05.

4.5.4 Efecto de la fitorremediación en la cantidad de azufre

A continuación, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con la concentración final de azufre en cada una de las tierras una vez acabados los ensayos de fitorremediación:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	15862,7099	3	5287,57	1,3972	**0,3951**	9,2766
% Biochar	23977,5472	1	23977,5472	6,3359	**0,0863**	10,1279
Error	11353,2052	3	3784,4017			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-15 Análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en la zona 1 de la galería de tiro

Como se puede apreciar en la tabla, para el caso de la galería de tiro, ninguna de las variables tiene influencia sobre las muestras.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	62849,8448	3	20949,9483	9,5393	**0,0482**	9,2766
% Biochar	17960,4805	1	17960,4805	8,1781	**0,0645**	10,1279
Error	6588,5333	3	2196,1778			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-16 Análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano

Sin embargo, para el caso del poblado urbano, se puede ver que la configuración del biochar de forma superficial o mezclada es un factor influyente y el porcentaje presenta un valor ambiguo, por lo que se le realizará un segundo análisis de una sola muestra por factor.

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Entre grupos	17960,4805	1	17960,4805	1,5519	**0,2592**	5,9873
Dentro de los grupos	69438,3781	6	11573,063			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-17 Segundo análisis de varianza de azufre al finalizar la fitorremediación en el poblado urbano

Tras este segundo análisis, se extrae como conclusión que no es un factor a influyente en la concentración de azufre en las muestras del poblado urbano.

4.5.5 Coeficiente de germinación (g)

A continuación, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en cuanto al coeficiente de germinación se refiere:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1637,5	3	545,8334	2,5686	**0,2294**	9,2766
% Biochar	612,5	1	612,5	2,8823	**0,1881**	10,1279
Error	637,5	3	212,5			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-18 Análisis de varianza de g (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1423,6112	3	474,537	1,9523	**0,2982**	9,2766
% Biochar	312,5	1	312,5	1,2857	**0,3392**	10,1279
Error	729,1667	3	243,0556			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-19 Análisis de varianza de g (%) en el poblado urbano

Tanto para las muestras de la galería de tiro como las del poblado urbano, no resulta significativo ni la forma de aplicación ni la cantidad de biochar empleado ya que todos los valores de p que aparecen son superiores a 0,05.

4.5.6 Porcentaje de germinación (G)

En este apartado, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en cuanto al porcentaje de germinación se refiere:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1137,1528	3	379,0509	2,5683	**0,2294**	9,2766
% Biochar	425,3472	1	425,3472	2,8823	**0,1881**	10,1279
Error	442,7083	3	147,5694			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-20 Análisis de varianza de G (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1762,1528	3	587,3842	5,8	**0,0913**	9,2766
% Biochar	8,6805	1	8,6805	0,0857	**0,7887**	10,1279
Error	303,8194	3	101,2731			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-21 Análisis de varianza de G (%) en el poblado urbano

Tanto para las muestras de la galería de tiro como las del poblado urbano, no resulta significativo ni la forma de aplicación ni la cantidad de biochar empleado ya que todos los valores de p que aparecen son superiores a 0,05.

4.5.7 Índice de germinación (IG)

En este apartado, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con el índice de germinación:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	3576,3753	3	1192,1251	54,352	**0,004**	9,2766
% Biochar	167,9173	1	167,9173	7,6557	**0,0697**	10,1279
Error	65,8002	3	21,9334			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-22 Análisis de varianza de IG (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Para este caso, se puede observar que, es un factor muy influyente la forma de aplicación del biochar sobre las muestras de la galería de tiro, a la vez que el porcentaje de biochar es un factor ambiguo que precisa de un segundo análisis para comprobar su importancia.

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Entre grupos	167,9173	1	167,9173	0,2766	**0,6177**	5,9873
Dentro de los grupos	3642,1756	6	607,0292			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-23 Segundo análisis de varianza de IG (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Una vez realizado el segundo análisis, podemos comprobar que efectivamente, es un dato no significativo con p >0,05.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1430,7043	3	476,9014	2,1268	**0,2756**	9,2766
% Biochar	68,8990	1	68,899	0,3072	**0,6180**	10,1279
Error	672,6721	3	224,2240			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-24 Análisis de varianza de IG (%) en el poblado urbano

En cuanto al poblado urbano, ambos criterios de aplicación son considerados no influyentes debido a que ambos sobrepasan el valor de 0,05.

4.5.8 Velocidad de crecimiento GS

En este apartado, se muestra el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en relación con la relación semillas/días, que es un reflejo de la velocidad de crecimiento de las plantas:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	0,8824	3	0,2941	3,0786	**0,1902**	9,2766
% Biochar	0,7421	1	0,7420	7,7667	**0,0685**	10,1279
Error	0,2866	3	0,0955			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-25 Análisis de varianza de GS en la zona 1 de la galería de tiro

Para la galería de tiro, la configuración del biochar resulta un factor no influyente, mientras que el porcentaje presenta un resultado ambiguo, por lo que se le realizará otro estudio para verificar su influencia mediante un análisis de varianza de un factor.

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Entre grupos	0,742	1	0,742	3,8085	**0,0988**	5,9874
Dentro de los grupos	1,1691	6	0,1948			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-26 Segundo análisis de de varianza de GS en la zona 1 de la galería de tiro

Una vez realizado el segundo análisis, podemos comprobar que efectivamente, es un dato no significativo.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	0,8242	3	0,2747	9,755	**0,0467**	9,2766
% Biochar	0,0582	1	0,0583	2,0674	**0,246**	10,1279
Error	0,0844	3	0,0281			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-27 Análisis de varianza de GS en el poblado urbano

Por otra parte, en el poblado urbano, la configuración del biochar resulta ser un factor de importancia ya que tiene influencia sobre las muestras contenidas mientras que el porcentaje no lo tiene.

4.5.9 Coeficiente de longitud del tallo (RLSTI)

En este apartado, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en cuanto al coeficiente de longitud del tallo se refiere:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	3398,5353	3	1132,8451	10,1854	**0,0441**	9,2766
% Biochar	934,2367	1	934,2367	8,3997	**0,0625**	10,1279
Error	333,6667	3	111,2223			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-28 Análisis de varianza de RLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Para este caso concreto, el análisis tiene un resultado ambiguo, es por ello por lo que se le realizará otro estudio para verificar su influencia mediante un análisis de varianza de un factor.

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Entre grupos	934,2367	1	934,2367	1,5019	**0,2663**	5,9874
Dentro de los grupos	3732,2021	6	622,0337			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-29 Segundo análisis de varianza de RLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Una vez realizado el segundo análisis, podemos comprobar que efectivamente, es un dato no significativo.

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1117,2513	3	372,4171	9,6425	**0,0475**	9,2766
% Biochar	56,6137	1	56,6137	1,4658	**0,3126**	10,1279
Error	115,8665	3	38,6221			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-30 Análisis de varianza de RLSTI (%) en el poblado urbano

Para el caso del poblado urbano, se puede observar que, influye más la manera en la que se aplica el biochar a las muestras, es decir, si este se aplica de manera superficial o mezclado que la proporción aplicada del mismo ya que este valor es inferior a 0,05 y se puede considerar significativo.

4.5.10 Coeficiente de longitud de la raíz (SLSTI)

En este apartado, se presenta el análisis de la varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para analizar la influencia sobre las muestras de la galería de tiro y del poblado urbano en cuanto al coeficiente de longitud de la raíz se refiere:

Galería de tiro – ZONA 1

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	1351,2427	3	450,4142	1,1034	**0,4687**	9,2766
% Biochar	1943,5416	1	1943,5416	4,7612	**0,1171**	10,1280
Error	1224,5916	3	408,1972			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-31 Análisis de varianza de SLSTI (%) en la zona 1 de la galería de tiro

Poblado urbano

Origen	SC	gl	PC	F	p	FC
Superficie/Mezclado	2566,4626	3	855,4875	4,9634	**0,1105**	9,2766
% Biochar	126,0439	1	126,0439	0,7313	**0,4553**	10,1279
Error	517,0751	3	172,3583			

*SC, suma de cuadrados; gl, grados de libertad; PC, promedio de cuadrados; F, distribución; p, probabilidad; FC, valor crítico para F.

Tabla 4-32 Análisis de varianza de SLSTI (%) en el poblado urbano

Tanto para las muestras de la galería de tiro como las del poblado urbano, no resulta significativo ni la forma de aplicación ni la cantidad de biochar empleado ya que todos los valores de p que aparecen son superiores a 0,05.

Como conclusión final a todos los análisis de varianza realizados, se puede afirmar que la distribución del biochar tiene notablemente mayor influencia sobre la descontaminación de suelos que la cantidad de biochar empleado para los casos que han sido objeto de estudio de este Trabajo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores [44].

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En esta sección, se expondrán las principales conclusiones derivadas de este estudio y se llevará a cabo un análisis sobre el grado de cumplimiento de los objetivos establecidos. Posteriormente, se presentarán posibles líneas de desarrollo futuras para seguir profundizando en el empleo del biochar como método de descontaminación de suelos.

5.1 Conclusiones

El presente estudio ha abordado la problemática de la contaminación de suelos en campos de tiro, enfocándose en el uso de biochar vegetal combinado con la fitorremediación, como una posible solución para la descontaminación. A través del análisis de muestras obtenidas tanto de una galería de tiro como de un área urbana circundante, se ha investigado inicialmente el efecto del biochar en la reducción de la presencia de plomo y azufre, así como en la mejora de las propiedades fisicoquímicas del suelo.

Los resultados obtenidos durante el monitoreo del pH y la conductividad eléctrica de las muestras tratadas con biochar han revelado una tendencia positiva en la descontaminación del suelo mediante la germinación de las semillas que se han plantado, si bien solo han crecido los grelos pues el césped no ha conseguido brotar. Este efecto sugiere un impacto positivo del biochar combinado con la fitorremediación en la restauración de las condiciones adecuadas del suelo para el crecimiento de vegetación y la sostenibilidad ambiental.

El análisis de los niveles de plomo y azufre en las muestras tratadas ha demostrado una reducción significativa, en comparación con las muestras no tratadas. Estos resultados apuntan hacia la capacidad tanto del biochar como de las plantas para captar metales pesados, lo que contribuye de manera efectiva a la descontaminación del suelo y a la reducción del riesgo para la salud humana y de los ecosistemas afectados.

El análisis estadístico realizado ha validado la robustez del método utilizado en este estudio, fortaleciendo así la confianza en los resultados obtenidos y en la eficacia del uso de biochar vegetal como una estrategia de descontaminación.

En resumen, los hallazgos de este estudio sugieren que el uso de biochar vegetal junto con la fitorremediación puede ser una opción prometedora y sostenible para abordar la contaminación en suelos de campos de tiro o de otras zonas similares. Sin embargo, se reconoce la necesidad de investigaciones adicionales para evaluar su efectividad a largo plazo, así como para comprender mejor los mecanismos involucrados en la interacción entre el biochar y los contaminantes del suelo en diferentes condiciones ambientales. Este enfoque multidisciplinario podría proporcionar una base sólida para el desarrollo de estrategias de descontaminación más efectivas en el futuro.

5.2 Líneas futuras

Durante la elaboración y desarrollo del trabajo, han surgido diversas áreas de investigación que no se han explorado en profundidad en este estudio. Por lo tanto, y para dar continuidad a la línea de investigación del proyecto, se presentan a continuación algunas sugerencias de posibles líneas futuras de investigación:

- Estudiar la viabilidad del uso de otras técnicas como la electromigración, que, combinada con el biochar podría aportar buenos resultados en cuanto a contaminación de suelos se refiere.
- Cuantificar y monitorear otras sustancias presentes en el suelo, como nitratos o hierro que también pueden afectar a los ecosistemas y podrían eliminarse con este tipo de técnicas.
- Emplear otras semillas que no sean grelos, ya que al fin y al cabo no es una alternativa del todo realista. Sería más conveniente sembrar césped como se ha hecho en este Trabajo, pero en mayores cantidades y cuidando más su desarrollo y crecimiento, debido a su naturaleza delicada.
- Aplicar estas técnicas a mayor escala, fuera del laboratorio, para estudiar la influencia que tienen los hidrometeoros sobre las medidas de descontaminación de suelos.
- Comparar los suelos de campos de maniobras de diferentes zonas a lo largo de la geografía española y analizar los metales presentes en cada uno de ellos, según el uso que se le está dando y la región en la que se encuentran.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] «ROBERTO_MATIAS_RODRIGUEZ.pdf». Accedido: 15 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://oa.upm.es/69222/1/ROBERTO_MATIAS_RODRIGUEZ.pdf

[2] Consejo de Europa, «Carta Europea del Suelo». 1972.

[3] S. Khalid, M. Shahid, N. K. Niazi, B. Murtaza, I. Bibi, y C. Dumat, «A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils», *J. Geochem. Explor.*, vol. 182, pp. 247-268, nov. 2017, doi: 10.1016/j.gexplo.2016.11.021.

[4] «CONTAMINACION DEL SUELO. Tema 15. Contaminación por metales. Procedencias.» Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/proced.htm

[5] «BOE-A-2005-895 Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.» Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2005-895

[6] Jefatura del Estado, *Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular*, vol. BOE-A-2022-5809. 2022, pp. 48578-48733. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/eli/es/l/2022/04/08/7

[7] «¿Qué es el equilibrio ecológico? Concepto y su gran importancia en la vida», Ceupe. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.ceupe.com/blog/equilibrio-ecologico.html

[8] «Suelo: propiedades, funciones, tipos y características», https://humanidades.com/. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://humanidades.com/suelo/

[9] I. O. Bernad, J. S. García, M. D. Valiño, y S. V. Fernández, «técnicas de recuperación de suelos contaminados».

[10] «Restauración de suelos degradados | forSuelo». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: http://forsuelo.es/servicios-de-fertilizacion/restauracion-de-suelos-degradados/

[11] «¿Cómo se produce la contaminación del suelo?», Reciclados La Trinchera. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://recicladoslatrinchera.com/contaminacion-del-suelo/

[12] «Ley 26/2007, de 23 de octubre, de Responsabilidad Medioambiental.».

[13] «BOE-A-2013-6270.pdf». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/boe/dias/2013/06/12/pdfs/BOE-A-2013-6270.pdf

[14] Comunidad Autónoma de Galicia, *Ley 6/2021, de 17 de febrero, de residuos y suelos contaminados de Galicia*, vol. BOE-A-2021-5137. 2021, pp. 37492-37543. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/eli/es-ga/l/2021/02/17/6

[15] «Norma Consolidada - Decreto 60/2009, do 26 de febreiro, sobre solos potencialmente contaminados e procedemento para a declaración de solos contaminados. - lex.gal». Accedido: 1 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.lex.gal/galilex/4384

[16] J. A. Casteblanco, «Técnicas de remediación de metales pesados con potencial aplicación en el cultivo de cacao.», *La Granja*, vol. 27, n.º 1, pp. 21-35, ene. 2018, doi: 10.17163/lgr.n27.2018.02.

[17] D. T. Rodríguez, «El papel de los microorganismos en la biodegradación de compuestos tóxicos», 2003.

[18] Envirotecnics, «Bioaumentación», Envirotecnics. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.envirotecnics.com/remediacion-in-situ/bioaumentacion/

[19] J. A. Velasco, «El composteo: una alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México».

[20] «¿Qué es la fitorremediación?», phy2sudoe. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.phytosudoe.eu/el-proyecto/que-es-la-fitorremediacion/

[21] «Fitorremediación Incendios Forestales - Biorremediación Ibérica». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://biorremediacioniberica.com/fitorremediacion-incendios-forestales/

[22] «Fitoextracción: Plantas que Absorben Metales Pesados del Suelo», Jardineria Loiu. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.koldourizarbarrena.com/plantas-absorbentes-metales-pesados-suelo-fitoextraccion/

[23] Chilebio, «Fitominería: Plantas agrícolas que acumulan metales y pueden ayudar a impulsar un futuro sostenible», ChileBIO. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.chilebio.cl/2021/04/14/fitomineria-plantas-agricolas-que-acumulan-metales-y-pueden-ayudar-a-impulsar-un-futuro-sostenible/

[24] D. A. De La Rosa-Pérez, M. M. M. Teutli-León, y M. E. Ramírez-Islas, «Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo», *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 23, n.º 3, pp. 129-138, sep. 2007.

[25] «quimicas3.pdf». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: http://edafologia.ugr.es/desconta/quimicas3.pdf

[26] C. C. Fernández y M. V. Vázquez, *Acciones remediadoras del deterioro ambiental: reflexiones desde la academia*. Nova Galicia Edicións, 2010. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=712626

[27] M. M. Pazos Currás, «Aplicacion de tecnicas electrocinetricas en el tratamiento de suelos contaminados», http://purl.org/dc/dcmitype/Text, Universidade de Vigo, 2007. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=222399

[28] Admin_Lorenzo, «Remediación de suelos contaminados», Matec Industries. Accedido: 15 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.matecindustries.com/es/lavado-de-suelos-remediacion-de-suelos-contaminados/

[29] «Lavado de suelos sistemas de lavado de suelos contaminados», Baioni Crushing Plants. Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.baioni.it/es/descubriendo-el-lavado-de-suelos/

[30] M. Gil Díaz, E. Rodríguez-Valdés Rodríguez, J. Alonso, D. Baragaño Coto, J. L. Rodríguez Gallego, y M. C. Lobo, «Nanoremediation and long-term monitoring of brownfield soil highly polluted

with As and Hg», *Sci. Total Environ. 675*, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.183.

[31] «Nanotecnología para recuperar suelos contaminados», Residuos Profesional. Accedido: 15 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.residuosprofesional.com/nanotecnologia-suelos-contaminados/

[32] E. Alberto, A. Moreno-Reséndez, M. Carrillo, H. Garza, y O. Ángel-García, «Influencia del biocarbón aplicado al suelo sobre atributos de rendimiento y calidad de avena forrajera», *Rev. TERRA Latinoam.*, vol. 36, jul. 2018, doi: 10.28940/terra.v36i3.375.

[33] A. E. Rebolledo, G. P. López, C. H. Moreno, J. L. Collado, J. C. Alves, y E. V. Pacheco, «Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo», 2016.

[34] «Cómo son hechas las balas y cuales son los materiales usados». Accedido: 14 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.desenfunda.com/blog/como-son-hechas-las-balas-y-cuales-son-los-materiales-usados/

[35] Armas.es, «FIOCCHI ZP: Un nuevo cartucho del calibre 9mm Parabellum sin plomo ni metales pesados - Mundo Armas». Accedido: 15 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.armas.es//municion/fiocchi-zp-un-nuevo-cartucho-del-calibre-9mm-parabellum-sin-plomo-ni-metales-pesados

[36] «La química de la pólvora». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.uv.es/uvweb/master-quimica/es/master-universitario-quimica/quimica-polvora-1285949129052/GasetaRecerca.html?id=1285960614806

[37] «6. TEXTURA DEL SUELO». Accedido: 3 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.fao.org/fishery/static/FAO_Training/FAO_Training/General/x6706s/x6706s06.htm

[38] «¿Qué es el Biochar y para qué sirve? | LivingChar 2024». Accedido: 3 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.livingchar.com/biochar/

[39] «ICP-OES», CACTI - UVigo. Accedido: 15 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://cactiweb.uvigo.es/servizos/seguridade-alimentaria-vigo/espectrometria-atomica-analitica/icp-oes/

[40] «Rol del azufre en el cultivo de plantas | PRO-MIX». Accedido: 19 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.pthorticulture.com/es/centro-de-formacion/rol-del-azufre-en-el-cultivo-de-plantas/#

[41] D. C. a cultivar en la era pre-internet, hace ya casi 30 años Y. desde entonces he ido adquiriendo experiencia tanto en interior como en exterior, L. G. Éxitos, pero también cometiendo algunos fallos que siempre han servido y continúan sirviendo para mejorar E. el cultivo no me conformo con ver que las cosas suceden, y S. Q. T. D. S. P. Q. S. Y. Q. P. H. P. Mejorarlas, «Azufre para Plantas ✅ ¿Cuáles con sus Beneficios?» Accedido: 19 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://optigarden.es/blog/azufre-para-plantas/

[42] M. L. Álvarez Calvo, «Tratamiento de suelos contaminados por metales mediante combinación de técnicas de fitorremediación con adición de biochar», PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2019. doi: 10.20868/UPM.thesis.55865.

[43] H. M. Anawar, F. Akter, Z. M. Solaiman, y V. Strezov, «Biochar: An Emerging Panacea for Remediation of Soil Contaminants from Mining, Industry and Sewage Wastes», *Pedosphere*, vol. 25, n.º 5, pp. 654-665, oct. 2015, doi: 10.1016/S1002-0160(15)30046-1.

[44] «TAZ-TFG-2017-5062.pdf». Accedido: 4 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: https://zaguan.unizar.es/record/64725/files/TAZ-TFG-2017-5062.pdf

[45] Ministerio de Defensa, *Orden DEF/427/2021, de 27 de abril, por la que se aprueba el Plan de Prevención y Recuperación de Suelos Contaminados en Instalaciones Militares*, vol. BOE-A-2021-

7311. 2021, pp. 53226-53227. Accedido: 3 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/eli/es/o/2021/04/27/def427

[46] «Encuesta | Los españoles se sienten seguros con las Fuerzas Armadas». Accedido: 16 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.larazon.es/espana/defensa/espanoles-sienten-seguros-fuerzas-armadas_202310146529791c90d39d0001164635.html

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES Y AMBIENTALES

Este trabajo tiene como objetivo explorar la viabilidad de emplear biochar de origen vegetal en la rehabilitación de suelos contaminados, especialmente por metales pesados de los campos de tiro, así como de zonas de maniobras militares o de terrenos arrasados por la guerra, con el propósito de darles una segunda utilidad y que estos puedan ser reaprovechados para cualquier otro fin. También podría usarse esta técnica, para mejorar las propiedades de los suelos agrícolas y urbanos que forman parte de la base de las actividades cotidianas de las personas. El enfoque del presente proyecto no solo aborda la degradación del suelo, sino que también atiende a la problemática de la gestión de residuos orgánicos, convirtiéndolos en recursos valiosos para la agricultura.

Mediante el uso de esta innovadora técnica, se podrían prevenir problemas derivados de la contaminación de suelos, en primer lugar, promoviendo una gestión responsable de los recursos, ya que la rehabilitación de estos no solo contribuye a darles una segunda oportunidad después de los sucesos mencionados anteriormente, sino que presenta también beneficios directos sobre la producción de alimentos.

En el ámbito militar, el Ministerio de Defensa ha elaborado un Plan de Prevención y Recuperación de Suelos Contaminados en Instalaciones Militares [45] en el que se establecen objetivos para prevenir, diagnosticar y gestionar los suelos contaminados, así como acometer actuaciones para recuperarlos. Entre las zonas que contempla, están los campos de tiro y zonas de maniobras, que han sido el escenario de estudio de este Trabajo de Fin de Grado.

Además, el uso del biochar tiene un impacto en la calidad del agua subterránea, la cual se filtra a través del suelo. La mejora de la calidad del agua no solo es esencial para la agricultura y ganadería, sino que también influye en la salud y bienestar de las comunidades circundantes que dependen de ella. Son muchas las enfermedades relacionadas con la ingesta de agua contaminada, las más conocidas las de tipo diarreico, que podrían disminuirse en gran medida con el tratamiento de los suelos.

La transición hacia una concienciación de la ciudadanía en el ámbito de la contaminación de suelos podría contribuir a fomentar la innovación y creación de nuevos puestos de trabajo relacionados con este tipo de campo de la industria, lo que podría tener efectos positivos en la economía global.

La restauración de suelos se convierte, así, en un componente integral para el bienestar social, proporcionando a la sociedad una base más sólida para enfrentar los desafíos asociados con la degradación del suelo y la escasez de recursos hídricos.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El uso de biochar plantea toda una serie de cuestiones éticas, principalmente en relación con la seguridad ambiental y la salud humana. El uso de residuos orgánicos para producir biochar debe estar sujeto a estrictos controles de calidad, teniendo en cuenta los posibles riesgos derivados, para garantizar que estos no contienen sustancias tóxicas ni contaminantes. La transparencia con respecto al origen y la composición de los residuos orgánicos es fundamental para la confianza pública y su uso consciente en la sociedad actual.

La comunicación y educación efectivas sobre los beneficios y riesgos del biochar son esenciales para fomentar la aceptación y participación de la comunidad. Un enfoque transparente y participativo construye una base sólida de confianza entre las partes involucradas. Es importante también, concienciar a la sociedad de que el uso del biochar para remediar suelos es un proceso que requiere de tiempo para llevarse a cabo y no es una herramienta infalible. Si bien, el carbón en polvo retiene bien el agua y actúa como una "esponja", este no deja de estar expuesto a posibles efectos adversos del clima como sequías o nevadas que dificultarían en gran medida el proceso de descontaminación del suelo.

También, es importante resaltar que el empleo del biochar para eliminar metales pesados está aún en vías de desarrollo y en búsqueda de la optimización del método para obtener de él el máximo rendimiento posible.

En el ámbito de las Fuerzas Armadas, hay que destacar también que la concienciación y el empleo de este método o de otros similares para mejorar la calidad del medio, ayudaría en gran medida a conseguir una mejor imagen corporativa. En la actualidad, las Fuerzas Armadas son según una encuesta de NC Report en el año 2021, una de las instituciones públicas con mayor aceptación entre los ciudadanos españoles, con un 80,8 % de votos positivos, por su implicación con la sociedad tantos en ámbitos militares de conflicto como en otros relacionados con la seguridad ciudadana [46]. Ejemplo de ello fue el apoyo que recibieron los sanitarios durante la crisis del covid-19. Con medidas para la concienciación y el cuidado de medio ambiente, este porcentaje podría ser aún mayor.

En conclusión, la remediación de suelos contaminados con metales pesados a partir de biochar vegetal es una herramienta valiosa que puede mejorar tanto la calidad de los suelos como de las aguas subterráneas y reducir el impacto medioambiental de las operaciones militares en el medio. No obstante, su uso debe llevarse a cabo de manera correcta y transparente con los ciudadanos, fomentando también una imagen respetuosa con la naturaleza por parte de las Fuerzas Armadas.