

Tema 8. Suelos y sedimentos.

8.1 Química del suelo

8.2 Metales pesados en suelos y sedimentos

8.3 Química de los elementos pesados en suelos y sedimentos

8.4 Remediación del suelo contaminado

8.5 Biorremediación

8.1 Química del suelo

- La mayoría de los suelos están constituidos de pequeñas partículas de roca meteorizada, las cuales son *silicatos minerales*, y cuya meteorización, a su vez, origina *minerales de arcilla*.
- Otros componentes importantes del suelo son la materia orgánica, el agua y el aire.
- La materia orgánica, es básicamente un material denominado *humus*, y se deriva de la descomposición de las plantas fotosintéticas.
- Los residuos de plantas no descompuestos en humus son proteínas y lignina (sustancias poliméricas y muy insolubles en agua).
- Como consecuencia de la oxidación parcial de parte de la lignina, muchas de las cadenas poliméricas resultantes contienen grupos ácidos carboxílicos, -COOH.
- La parte del humus de color negro consiste de *ácidos húmicos y fúlvicos*, (solubles en disoluciones alcalinas)
 - Los ácidos húmicos son insolubles en disolución ácida → debido a su alto peso molecular y menor proporción de oxígeno.
 - Los ácidos fúlvicos si son solubles en disolución ácida.
- A menudo, los grupos ácido se adsorben sobre las superficies de los minerales de arcilla.
- El humus se enriquece de nitrógeno respecto a la planta original; sus otros componentes importantes son carbono, oxígeno e hidrógeno.
- En general, las moléculas orgánicas no polares son más fuertemente atraídas a la materia orgánica en el suelo que a las superficies de las partículas inorgánicas.
- La capacidad de intercambiar cationes se expresa a partir de la *capacidad de intercambio catiónica (CIC)* → *cantidad de cationes que son adsorbidos reversiblemente por unidad de masa (seca) de material*.
 - Se expresa en moles/kg.
 - Valores típicos del CIC de minerales arcillosos: 1 a 150 cmol/kg.
 - Los valores del CIC de componentes orgánicos del suelo son altos → debido al gran número de grupos -COOH que pueden interaccionar con cationes intercambiables.
- Biológicamente, el intercambio de cationes por parte del suelo → mecanismo por el cual las raíces de las plantas absorben iones metálicos como el potasio, el calcio y el magnesio.
- La mayoría del ácido del suelo es debido a procesos metabólicos que involucran a las raíces y a los microorganismos en el suelo, lo cual da lugar a la producción de ácido carbónico y a ácidos orgánicos débiles.

- El *pH del suelo* puede variar dentro de un amplio rango debido a otras causas.
- Los suelos que son demasiado alcalinos para aplicaciones agrícolas pueden remediarse por adición de azufre elemental:



- Los suelos actúan como ácidos débiles, reteniendo sus iones H^+ hasta que actúan sobre las bases.
- En el proceso de tratamiento con cal ("*liming*"), los iones carbonato neutralizan los ácidos presentes en las zonas más superficiales del suelo, produciendo dióxido de carbono y agua.
 - Una vez ocurrido este proceso, los iones calcio pueden sustituir a los iones hidrógeno en la materia orgánica o en las arcillas.
 - Los iones carbonato adicionales que entran en la fase acuosa se combinan con los H^+ liberados, generando otra vez ácido carbónico.
- Los *sedimentos* → *capas de partículas minerales y orgánicas, a menudo muy finas, que se encuentran en el fondo de reservorios de aguas naturales, tales como lagos, ríos y océanos.*
 - La proporción de minerales respecto de la materia orgánica en los sedimentos varía substancialmente dependiendo del lugar.
 - Los sedimentos son de gran importancia ambiental → sumidero de muchos compuestos químicos.
 - La transferencia de contaminantes orgánicos hidrofóbicos a organismos, tiene lugar por transferencia intermedia a través del agua de los poros en el material sedimentario.
 - La concentración total de material orgánico en los sedimentos no es una buena medida de las cantidades que están biológicamente disponibles, lo mismo es cierto para los niveles de metales pesados.
 - Diferentes sedimentos con la misma concentración de iones de metales pesados, pueden variar en un factor, al menos, de diez en la toxicidad relativa a organismos → los sulfuros en los sedimentos controlan la disponibilidad de los metales
 - El ión sulfuro que está disponible para complejarse con metales, es el que se disuelve en una disolución ácida en frío, y se denomina *sulfuro ácido volátil* (SAV).

8.2 Metales pesados en suelos y sedimentos.

- El último sumidero de metales pesados, y de muchos compuestos orgánicos tóxicos, es su depósito y entierro en suelos y sedimentos.
- A menudo, se acumulan en la capa superficial del suelo → pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas y cultivos.
- Los materiales húmicos tienen una gran afinidad por los cationes de metales pesados.
 - El enlace de los cationes metálicos ocurre en gran parte por la formación de complejos entre éstos y los grupos $-\text{COOH}$ de los ácidos húmicos y fúlvicos.
 - Normalmente, los ácidos húmicos dan lugar a la formación de complejos que son insolubles en agua, mientras que los complejos con los ácidos fúlvicos, que son más pequeños, sí son solubles.

- Los metales pesados se retienen en el suelo por medio de tres vías:
 - Por absorción en la superficie de las partículas minerales.
 - Complejación con las sustancias húmicas en partículas orgánicas.
 - Por reacciones de precipitación.
- Existe preocupación por que cultivos de alimentos que crezcan en suelo fertilizado con lodos de aguas residuales y los metales pesados puedan ser incorporados.
 - La absorción de plomo por la lechuga es particularmente elevada.
 - La concentración de arsénico en suelos agrícolas aumenta mucho si se aplican a éstos los pesticidas a base de este metal → los cultivos plantados absorben algo del arsénico de en las partículas edáficas.

Fuentes naturales

- Se deben, principalmente, a la meteorización que deposita en el suelo los elementos pesados retenidos por las rocas de la corteza terrestre → se originan partículas de pequeño tamaño que pueden ser fácilmente transportadas o solubilizadas.

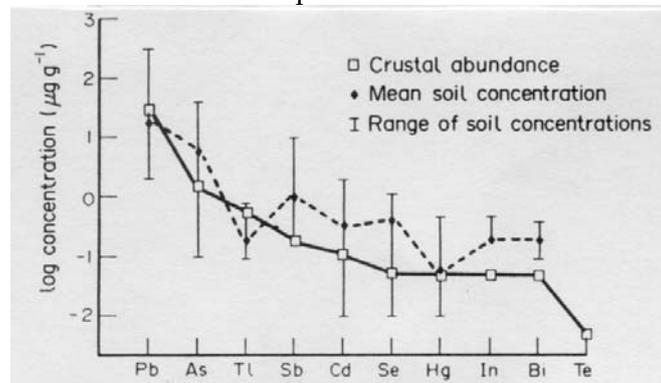


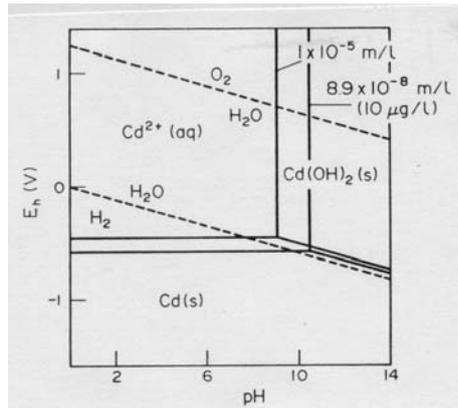
Figura 8.1: Niveles de elementos pesados en suelos y promedio de concentraciones en la corteza.

● Plomo.

- La principal fuente natural es el PbS, por meteorización es oxidado.
- El Pb^{2+} ($r_i = 119$ pm) también forma parte de feldespatos y pegmatitas por sustitución isomórfica de K^+ (138 pm), Sr^{2+} (118 pm), Ba^{2+} (135 pm), Ca^{2+} (100 pm) y Na^+ (102 pm).
- El plomo se encuentra más enriquecido en suelos orgánicos que en los minerales.
- En éstos últimos, se acumula principalmente en las arcilla hinchables del tipo illita y montmorillonita.

● Cadmio.

- Este metal está más concentrado en suelos arcillosos y pizarrosos.
- La gran estabilidad del ión Cd^{2+} en un amplio rango de pH hace que sea fácilmente retirado de suelos altamente lixiviados.
- Los depósitos sedimentarios originados muestran una elevada concentración de cadmio.



- **Mercurio.** Existe una fuente adicional a la meteorización de rocas → la emanación de Hg(g) a partir de la actividad volcánica de la corteza.
- **Arsénico.** Se encuentra en más de 200 minerales distintos en la corteza terrestre siendo aproximadamente el 60% como AsO₄³⁻ → presente en todos los suelos, y niveles más elevados en los de origen sedimentario.
- **Antimonio y Bismuto.** Sus niveles en los suelos tienden a ser muy parecidos a los del As. Las concentraciones de estos elementos son altas en suelos arcillosos.

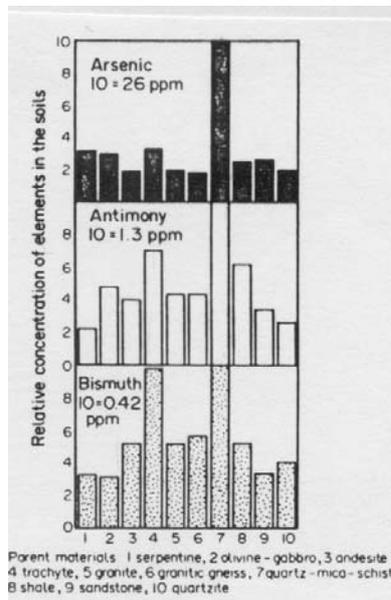


Figura 8.2: Concentraciones de As, Sb y Bi en suelos de Escocia y en relación a su material de origen.

- **Selenio, Teluro, Indio y Talio.**
 - El selenio suele aparecer en rocas sedimentarias originadas por actividad volcánica.
 - Los niveles de teluro en el suelo son muy bajos debido a su poca abundancia en la corteza terrestre (≈ 0.005 ppm).
 - Indio y talio se encuentran más concentrados en rocas magmáticas, y para el talio la concentración aumenta con la acidez de las rocas y el contenido de arcilla de las rocas sedimentarias.

[Fuentes antropogénicas](#)

- Las fuentes *primarias* son aquellas que se derivan de la adición de sustancias al suelo, fundamentalmente agrícolas.
- Las fuentes *secundarias* contaminan indirectamente el suelo por el vertido de sustancias de deshecho procedentes de industrias cercanas.

Tabla 8.1: Fuentes de elementos pesados que contaminan los suelos.

Fuente	Elementos
Fuentes primarias	
Fertilizantes	Cd, Pb, As
Abonos Estiercol	As, Pb, Se
Pesticidas	Pb, As, Hg
Aguas residuales	Cd, Pb, As
Riegos	Cd, Pb, Se
Fuentes secundarias	
Aerosoles de automóviles	Pb
Fundiciones	Pb, Cd, Sb, As, Se, In, Hg
Incineración de basuras	Pb, Cd
Areas mineras	Pb, Cd, As, Hg
Desgaste de neumáticos	Cd
Pinturas (meteorización)	Pb, Cd
Depósitos de basura	Pb, Cd, As
Aerosoles	Pb, As, Cd, Se
Combustión de carbón	As, Se, Sb, Pb
Pilas cloroalcalinas	Hg

Tabla 8.2: Niveles de elementos pesados en fuentes primarias añadidas al suelo en agricultura ($\mu\text{g/g}$).

M	Fertilizante fosfatado	Fertilizante nitrogenado	Abonos	Aguas residuales	Estiercol	Agua de riego	Pesticidas
As	1 - 1200	2 - 120	0.1 - 24	2 - 30	1 - 25	< 10	3 - 30
Bi				1 - 100			
Cd	0.1 - 190	0.1 - 9	0.05 - 0.1	2 - 3000	0.1 - 0.8	< 0.05	
Hg	0.01 - 2	0.3 - 3		1 - 56	0.01 - 0.2		0.6 - 6
In					1.4		
Pb	4 - 1000	2 - 120	20 - 1250	2 - 7000	0.4 - 16	< 20	11 - 26
Sb	1 - 10			2 - 44	0.1 - 0.5		
Se	0.5 - 2.5		<0.1	1 - 17	0.2 - 2.4	< 0.05	
Te	20 - 23				0.2		

- Destaca la elevada concentración de Pb, As y Hg originada por el empleo de pesticidas tales como arseniato de plomo, arseniato y arsenito de calcio, HgCl_2 y compuestos organomercuriados.

- Los fertilizantes fosfatados son una fuente de As, Cd y Pb debido a los altos niveles de estos elementos en las rocas de fosfatos.
- El fertilizante obtenido de los residuos de alcantarillas no debería usarse en el cultivo de plantas comestibles.
- El estudio de las entradas y salidas de elementos pesados en suelos ha mostrado que el Pb, Cd y As tienden a acumularse en el suelo.

Perfiles de elementos pesados en los suelos

● Suelos no contaminados.

- La variación de la concentración de un metal pesado con la profundidad no tiene es similar a todos los metales.
- Esta inhomogeneidad de comportamientos se debe a los múltiples factores que afectan a la distribución, tales como la naturaleza de la fuente natural, el contenido de materia orgánica, arcilla y minerales conteniendo Fe, pH, potencial, topografía, etc.

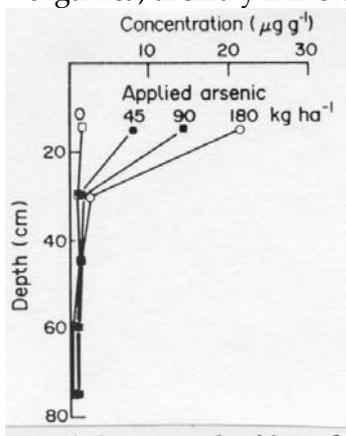


Figura 8.3: Distribución de arsénico en relación a la profundidad del suelo.

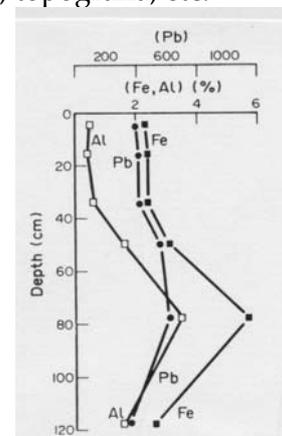


Figura 8.4: Perfiles del plomo, aluminio e hierro en suelos formados por meteorización de granitos.

- En suelos derivados de rocas magmáticas meteorizadas, el Pb está concentrado en las zonas ricas en arcillas y/o óxidos hidratados de Fe.
- El Hg mostró el mismo perfil de concentración que el humus debido a la fuerte asociación de estos elementos con los ligandos orgánicos.

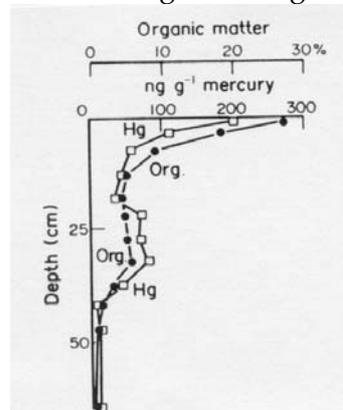


Figura 8.5: Distribución de mercurio y materia orgánica en un podzol.

● **Suelos contaminados.**

- La presencia de una fuente secundaria modifica el comportamiento de los perfiles.
- La correlación es bastante más clara → las concentraciones más altas se encuentran en la superficie del suelo.

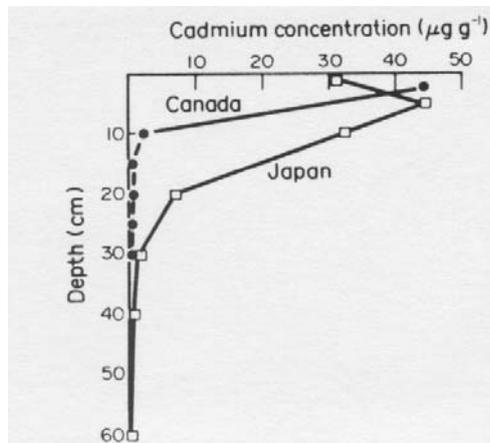


Figura 8.6: Perfiles de cadmio en suelos contaminados.

Distancia de la fuente

- Un método simple de identificar la presencia de una fuente de emisión de elementos pesados → medir la concentración de un elemento en superficie con respecto a la distancia a la fuente.

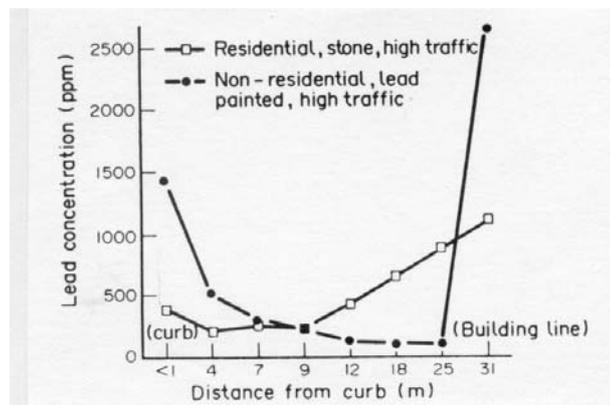


Figura 8.7: Nivel de plomo en los suelos en relación a la distancia del tráfico.

Niveles de elementos pesados en los sedimentos

- La concentración de los elementos pesados en los sedimentos oceánicos varía considerablemente con la localización geográfica y dependiendo de si nos hallamos en mar abierto o en la costa.
- Los niveles costeros son a menudo significativamente más elevados → cercanía a las fuentes de contaminación situadas en tierra.

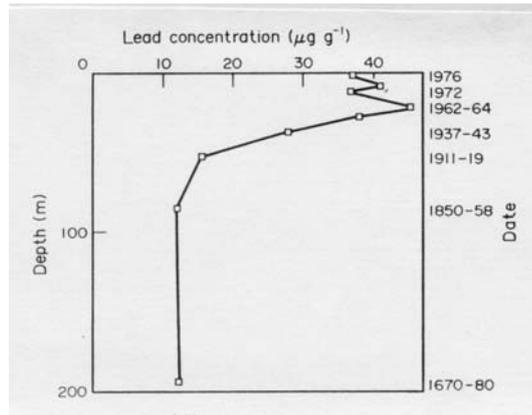


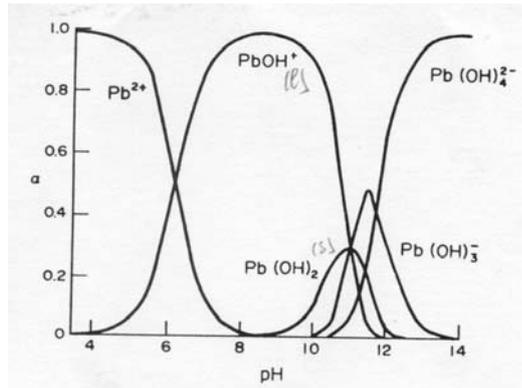
Figura 8.8: Niveles de plomo en los sedimentos de la cuenca de Santa Mónica (California).

- Los *estuarios* pueden actuar como sumidero o fuente de los elementos pesados en disolución que viajan por el río.
 - Esta situación puede modificar las concentraciones de elementos pesados disueltos.
 - Existe una serie de factores que determinan este comportamiento:
 - Las partículas estables en suspensión en el agua fluvial se desestabilizan en el agua salina y flocculan (precipitan).
 - Dilución de los sedimentos fluviales en los lechos marinos menos contaminados.
 - Movilización del metal absorbido en el sedimento ante el aumento de la concentración de otros cationes:

$$M^{n+}\text{-arcilla} + n Na^+ (aq) \leftrightarrow Na_n^{n+}\text{-arcilla} + M^{n+} (aq)$$
 - La descomposición de materia orgánica origina ligandos que pueden formar complejos estables solubles provocando una extracción del metal de los sedimentos.

8.3. Química de los elementos pesados en suelos y sedimentos.

- La química de los elementos pesados en suelos es un área importante de investigación.
- De ella dependerá la disponibilidad de éstos por parte de las plantas → conocer la *forma química* en la que se presenta el elemento, la *solubilidad* de éstas, las características de *absorción* y *desorción* con respecto a componentes del suelo tales como arcillas, materiales orgánicos y cambios en la forma química originados por el cambio de *pH* y *potencial* del suelo.
- **Plomo**
 - El elemento menos móvil → tiempo de residencia: 800-6000 años.
 - El PbS , se oxida por la meteorización a $PbSO_4$ más soluble.
 - El Pb^{2+} puede sufrir varios procesos químicos tales como absorción en arcillas, materiales orgánicos y/u óxidos de Fe/Mn, precipitación como compuesto insoluble y/o formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos.
 - Algunos compuestos de plomo insoluble son $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$, PbS , PbO , $PbSO_4$. La especie que predomine dependerá del pH, potencial, fuente que lo produzca y aniones presentes.



- Algunos de los compuestos de plomo encontrados en los sedimentos son **PbS**, **PbSO₄** y **PbCO₃** → Estos compuestos sólidos se alteran con las propiedades redox del sedimento.

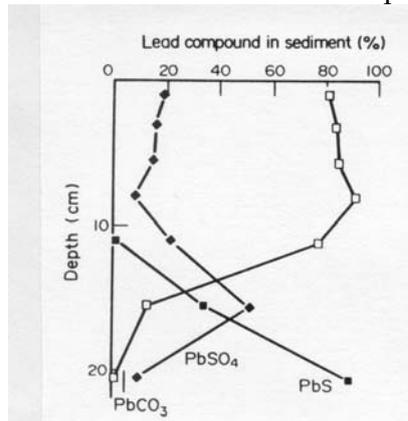


Figura 8.9: Porcentaje de plomo respecto a la profundidad de un sedimento, para tres compuestos de plomo.

- Las especies de plomo son más fuertemente absorbidas por los óxidos hidratados de Fe/Mn que por los compuestos orgánicos.



● Cadmio

- Las principales especies sólidas de cadmio que ocurren bajo condiciones oxidantes son **CdO**, **CdCO₃** y **Cd₃(PO₄)₂**, mientras que en condiciones reductoras ($E < -0.2 \text{ V}$) es **CdS**.
- Las especies oxoaniónicas existen a pH elevado, mientras que a pH bajo predomina el ión **Cd²⁺**.
- En suelos ácidos, la solubilidad del cadmio es controlada por la presencia de materia orgánica y óxidos hidratados de Fe/Mn.
- En suelos básicos, la precipitación de compuestos de Cd tales como el **CdCO₃** es el factor controlante.
- En suelos con alta concentración de aniones cloruro, pueden formarse especies cloruro que incrementan la movilidad del metal.
- Para bajas concentraciones de cadmio, el factor determinante de su movilidad es la absorción en varios constituyentes del suelo según el siguiente orden:

óxidos de Mn > Óxidos hidratados de Fe > óxidos cristalinos de Fe > caolinita = humus > montmorillonita > sílice

- La importancia del proceso de absorción en arcillas se refrenda por la relación de la concentración de Cd en suelos arcillosos/arenosos que es de 8:1.
- En resumen, la adsorción de cadmio en afecta por las condiciones de pH y potencial.

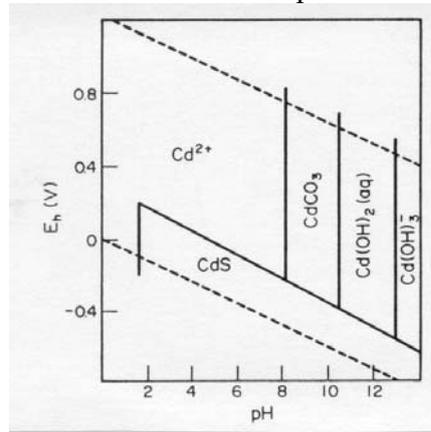


Figura 8.10: Diagrama E-pH para las especies de cadmio.

Mercurio

- Tres aspectos gobiernan la química del mercurio en suelos → La volatilidad de algunas de sus formas químicas, la relativa fácil conversión de sus estados de oxidación y la biometilación que produce el compuesto $(CH_3)_2Hg$, muy tóxico y volátil.
- Los compuestos más insolubles son $Hg(OH)_2$, $HgCO_3$ y HgS (en condiciones reductoras)
- Los más transportables son los compuestos organomercuriados ($RHgOH$) por su volatilidad, algunos hidróxidos y cloruros solubles.

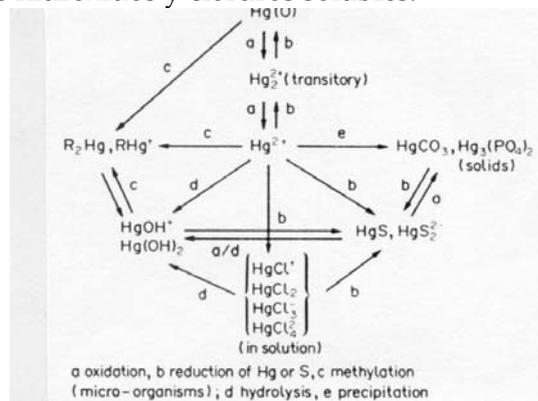
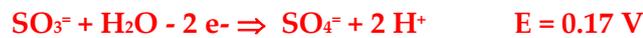


Figura 8.11: Reacciones de transformación del mercurio en los suelos.

- La fortaleza del enlace Hg-S, en complejos con ligandos orgánicos que poseen azufre en su composición aporta gran estabilidad a los complejos de Hg con sustancias húmicas.
- La absorción de mercurio en los compuestos del suelo es máxima cuando los contenidos en arcillas y/o materia orgánica son altos.
- Cantidades significativas de mercurio son absorbidas también por óxidos hidratados de Fe/Mn.
- La concentración de mercurio en sedimentos depende de la solubilidad del HgS .



- La baja solubilidad del HgS ($P_s=1 \cdot 10^{-53}$) sugiere que el ión Hg^{2+} es casi completamente retirado del medio → La solubilidad será más grande debido a la hidrólisis del agua por el ión S^{2-} , la formación de complejos solubles con cloruros o ligandos orgánicos.
- En las capas más superficiales de los sedimentos, el Hg^{2+} es liberado por oxidación de S^{2-} a SO_3^{2-} y SO_4^{2-} en condiciones aeróbicas.



La reacción se consigue con O_2 disuelto:



● Arsénico

- El As aparece en los suelos principalmente como arseniato, AsO_4^{3-} , bajo condiciones oxidantes.
- Esta especie es fuertemente absorbida en arcillas, materia orgánica y óxidos hidratados de Mn.
- En los suelos ácidos, las principales formas de As son los arseniatos de Al y Fe (poco solubles).
- En suelos básicos, la forma principal es $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.
- La movilidad del arsénico en suelos se incrementa en condiciones reductoras, debido a que aumenta la proporción de arsenito AsO_3^{3-} . → Desafortunadamente, el arsenito es también la forma más tóxica de arsénico.
- La adición de CaCO_3 al suelo, aumentaría el pH y desplazaría las formas químicas de Fe y Al hacia el arseniato de calcio más soluble y por tanto más móvil.
- La movilidad del As también se aumenta por la alquilación que ocurre por intermediación de bacterias que originan derivados metilados de As(III) → Por el contrario, las bacterias aceleran la oxidación de arsenito a arseniato lo que disminuiría su movilidad.
- Forma minerales tales como FeAsS y As_2S_3 en los sedimentos.
- Se observa un aumento en los niveles de As cuando los niveles de Fe también son elevados.
- La fase de Fe de los nódulos de Fe y Mn está enriquecida en As → ocurre una sustitución isomórfica del fósforo en los fosfatos de hierro originando FeAsO_4 .
- La asociación a la materia orgánica es menos importante comparada con Cd, Pb y Hg.

8.4 Remediación de suelo contaminado

- En áreas que se piensa que son bastante prístinas, incluso pueden localizarse zonas de suelo contaminado.
 - Por ejemplo, la gran industria forestal → el conservante *pentaclorofenol*, PCP, originó la contaminación del suelo y a su lixiviación hacia el agua subterránea.
- Las tecnologías disponibles para la remediación de los sitios contaminados pertenecen a tres categorías principales:
 - Contención o inmovilización

- Movilización
- Destrucción.
- Las tecnologías pueden aplicarse *in situ*, en el mismo lugar en que se ha producido la contaminación, o *ex situ*, es decir, primero excavando el material contaminado y luego transportándolo a otro lugar.
- Las técnicas asociadas con la *contención*, se corresponden al aislamiento de los residuos del medio ambiente.
 - Contención *in situ*: cubierta final del lugar contaminado, y/o la imposición de paredes de baja permeabilidad.
 - Contención *ex situ*: correspondería a la disposición del suelo excavado en un vertedero especial.
 - Las técnicas de inmovilización incluyen la solidificación y la estabilización, y son especialmente útiles para residuos inorgánicos → se reducen la solubilidad y la movilidad de los contaminantes.
- Las técnicas de *movilización* se llevan a cabo mayoritariamente *in situ* → el lavado del suelo y la extracción del vapor del contaminante del suelo.
 - El calentamiento del suelo para incrementar la velocidad de evaporación y la inyección de aire a través de pozos, se utilizan a veces conjuntamente con la extracción en fase vapor.
 - La *desorción térmica* → los residuos son calentados para liberar los compuestos orgánicos volátiles.
 - Las técnicas anteriores son útiles para remediar suelos contaminados por compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles.
 - El *lavado del suelo in situ* se consigue inyectando en el subsuelo el fluido a través de pozos y recogiendo por otros pozos.
 - El fluido puede ser: agua, disolución acuosa ácida o básica, una disolución que contenga agentes quelatantes (EDTA) y/o oxidantes.
 - Algunas veces en la disolución de lavado se utilizan *surfactantes* → aumentan la movilidad de contaminantes hidrofóbicos en la fase acuosa.
- Las técnicas de contención, movilización e inmovilización por ellas mismas no conducen a la *eliminación* de los contaminantes peligrosos.
- Las técnicas de *destrucción*, incineración y bioremediación, dan lugar a la eliminación permanente de los contaminantes → los transforman química y bioquímicamente.
- Las técnicas *electroquímicas* se utilizan a veces para remediar el suelo → desplazamiento de iones por la disolución electrolítica subterránea.

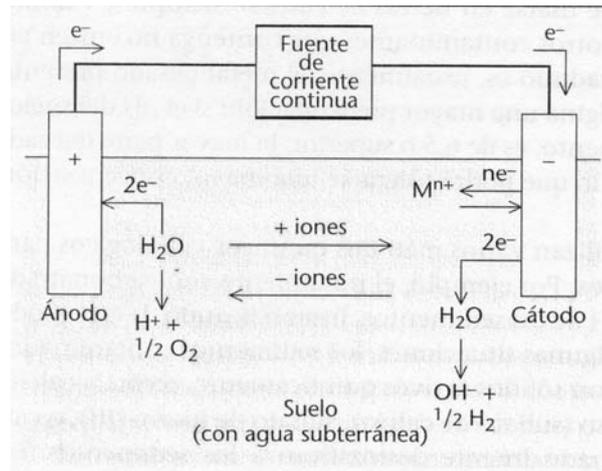


Figura 8.12: Remediación electroquímica de un suelo contaminado por metales.

Análisis y remediación de sedimentos contaminados

- En la actualidad los sedimentos de muchos ríos y lagos están muy contaminados por metales pesados y/o compuestos orgánicos tóxicos → dichos sedimentos son fuente de recontaminación del agua.
- Determinación del grado de contaminación → analizar el contenido de plomo, mercurio y otros metales pesados.
- Esta técnica falla cuando pretende distinguir materiales tóxicos que ya están disueltos → Es necesario analizar las sustancias que sean solubles en agua o en disoluciones ligeramente ácidas.
- Finalmente, puede determinarse el efecto de los sedimentos sobre los organismos que habitualmente residen en o sobre éstos.
- Se han utilizado varios tipos de remediación de sedimentos muy contaminados:
 - Cubrir los sedimentos con suelo o sedimento limpio → se coloca una barrera entre los contaminantes y el sistema acuoso.
 - Dragar los sedimentos contaminados del fondo del reservorio hidrosférico.
- El cadmio es, usualmente, el metal pesado presente en los sedimentos que origina una mayor preocupación → a $\text{pH} > 6,5$ el cadmio no será soluble, con lo que podrá tolerarse una mayor concentración.
- En la actualidad, se utilizan varios métodos químicos y biológicos para descontaminar sedimentos.
 - El tratamiento con carbonato de calcio o cal aumenta el pH → se inmovilizan los metales pesados.
 - Se cubren con sólidos activos químicamente, como la calcita (carbonato de calcio), yeso (sulfato de calcio), sulfato de hierro (III), o carbón activo → detoxifican gradualmente a los sedimentos.
 - En otros casos, los sedimentos son dragados primero del fondo del reservorio de agua y luego tratados.

- ✚ Los metales pesados son eliminados por medio de la acidificación de los sedimentos o por tratamiento con un agente quelante.
- ✚ En el caso de contaminación orgánica, las principales opciones son la utilización de disolventes para extraer las sustancias tóxicas, o bien la destrucción ya sea por tratamiento del sólido con calor o por la introducción de microorganismos que los consuman.
- 📖 Estas técnicas para la eliminación de metales y compuestos orgánicos de los sedimentos también son útiles para tratar suelos contaminados.

8.5 Biorremediación

- Corresponde a la *utilización de organismos vivos, especialmente microorganismos, para degradar residuos ambientales.*
- Es una tecnología que está experimentando un crecimiento rápido, especialmente en colaboración con la ingeniería genética.
- Se utiliza particularmente para la rehabilitación de lugares con residuos y suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles, habitualmente las sustancias más simples y menos tóxicas.
- Las sustancias resistentes a la biodegradación se denominan *recalcitrantes* o *biorrefractarias*.
- Otras sustancias sólo se biodegradan parcialmente, y se pueden transformar en otros compuestos orgánicos (biorrefractarios y/o más tóxicos) que las sustancias originales.
- Para que una técnica de biorremediación opere eficientemente, deben cumplirse varias condiciones:
 - 📖 El residuo ha de biodegradarse biológicamente, y presentarse en una forma física que sea susceptible a los microorganismos.
 - 📖 Deben estar disponibles los microorganismos apropiados.
 - 📖 Las condiciones ambientales -como el pH, la temperatura y el nivel de oxígeno- deben ser las apropiadas.
- Un ejemplo de biodegradación es la degradación de hidrocarburos aromáticos (contaminación de un suelo por gasolina o petróleo).
 - 📖 El mayor proyecto de la historia fue el tratamiento de parte del petróleo vertido por el petrolero Exxon Valdez en Alaska (1989).
 - 📖 Se añadieron fertilizantes a base de nitrógeno en más de 100 km de costa → estimuló el crecimiento de microorganismos indígenas, y aquellos capaces de degradar hidrocarburos.
- La biodegradación de los compuestos orgánicos en suelos contaminados es lenta → la biodegradación ocurre en la fase acuosa.
- Los suelos contaminados predominan en lugares ocupados por instalaciones de producción de "gas ciudad" → alquitranes, fenoles y el cianuro.
- Los procesos de biorremediación, tienen lugar tanto bajo condiciones aeróbicas como anaeróbicas.
- El *tratamiento aeróbico* emplea hongos y bacterias que utilizan oxígeno.

- Químicamente, los procesos son oxidaciones → los microorganismos utilizan los residuos como fuente de alimentación.
- En algunas actuaciones, el agua saturada de oxígeno se bombea a través de la fase sólida para asegurar alta disponibilidad de O₂.
- Los PCBs (*poli*clorobencenos) en los sedimentos sufren este tipo de biodegradación.

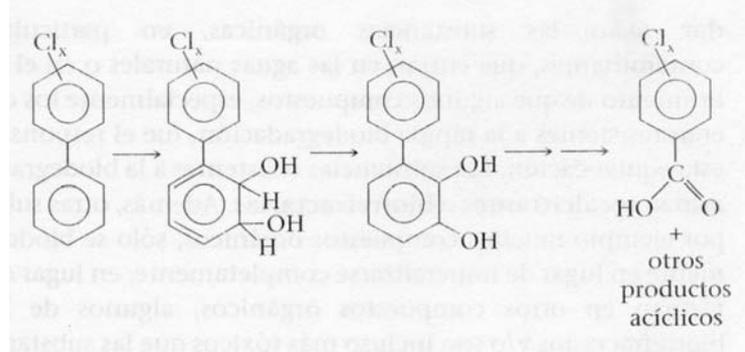
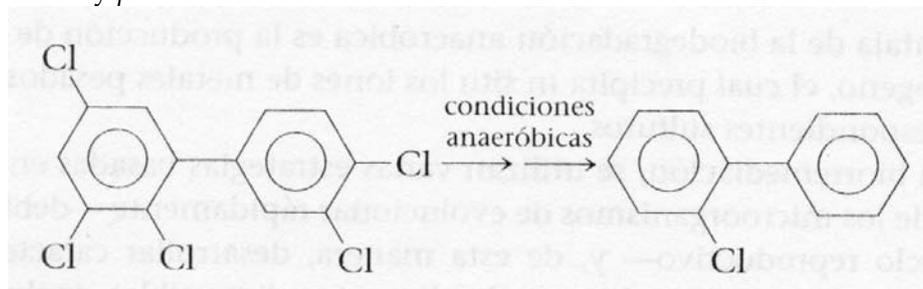


Figura 8.13: Ejemplo de degradación aeróbica de moléculas de PCB.

- Las moléculas de PCB que están muy sustituidas por cloros y los compuestos orgánicos perclorados como el TCE y el HCB sufren una biodegradación de tipo *anaeróbica*.
 - En ausencia de oxígeno, los microorganismos anaeróbicos facilitan la eliminación de átomos de Cl y su sustitución por átomos de H → mecanismo de descloración reductiva, que inicialmente involucra la adición de un electrón a la molécula.
 - En el caso de los PCBs, esta descloración reductiva ocurre más fácilmente para los cloros *meta* y *para*.



- La toxicidad de los PCBs se debe a la presencia de varios cloros en posiciones *meta* y *para* → estos procesos reducen significativamente el riesgo para la salud de la contaminación por PCB.
- Finalmente, los microorganismos aeróbicos podrían degradar la estructura del bifenilo *orto*.

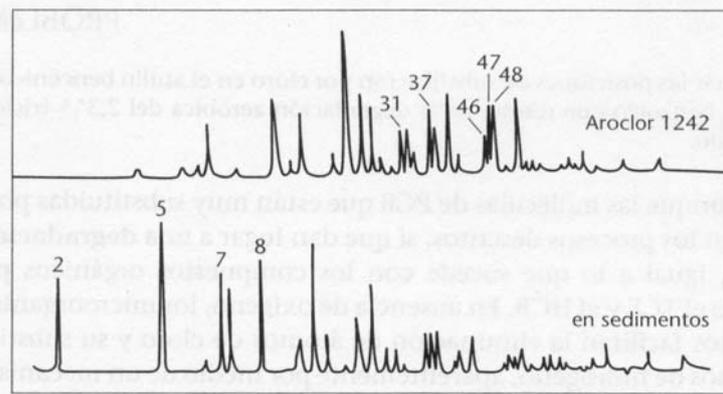


Figura 8.14: Perfiles de concentración (cromatogramas) de varios congéneres de PCB (del Aroclor 1242 comercial) antes y después de la biodegradación en un sedimento.

- Usualmente las biodegradaciones más rápidas y completas se obtienen con microorganismos aeróbicos.
- Los procesos anaeróbicos funcionan mejor cuando hay átomos de oxígeno en los residuos orgánicos.
- En general, el proceso corresponde a la fermentación:

$$2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$$
- Una ventaja de la biodegradación anaeróbica es la producción de sulfuro de hidrógeno → precipita in situ los iones de metales pesados.
- En la biorremediación, se utilizan varias estrategias basadas en la propiedad de los microorganismos de evolucionar rápidamente → desarrollo de características que les permitan utilizar fuentes de alimentos disponibles, incluso residuos químicos.
 - Aislar los mejores microorganismos degradantes → hacer crecer una gran población (laboratorio), y devolver al sitio original.
 - Introducir microorganismos que se encontraron en otros lugares y que mostraron propiedades degradantes para un tipo particular de residuo → Se puede utilizar la ingeniería genética para desarrollar cepas microbianas con características biodegradativas apropiadas.
 - Alentar un aumento en la población de microorganismos indígenas en el mismo lugar, mediante la adición de nutrientes a los residuos y asegurando que la acidez y los niveles de humedad sean óptimos.
- Aparte de las bacterias, pueden utilizarse el *hongo de la podredumbre blanca* para llevar a cabo la biodegradación.
 - Estas especies se protegen ellas mismas de los contaminantes por medio de la degradación de sus paredes celulares externas → catalizan la producción de radicales OH· y otros compuestos químicos reactivos.
 - Son útiles para degradar mezclas de residuos que incluyen varias sustancias cloradas, tales como el DDT y el 2,4,5-T.

Fitorremediación

- Utiliza la vegetación para la descontaminación in-situ de suelos y sedimentos contaminados por metales pesados y contaminantes orgánicos → Tecnología emergente.
- Las plantas pueden degradar a los contaminantes por medio de tres mecanismos:
 - Absorción directa de los contaminantes y su acumulación en el tejido de la planta ("*fitoextracción*").
 - Liberación al suelo de oxígeno y de sustancias bioquímicas, como por ejemplo enzimas que estimulan la biodegradación de los contaminantes.
 - Intensificación de la biodegradación por los hongos y microbios localizados en la interfase suelo-raíz.

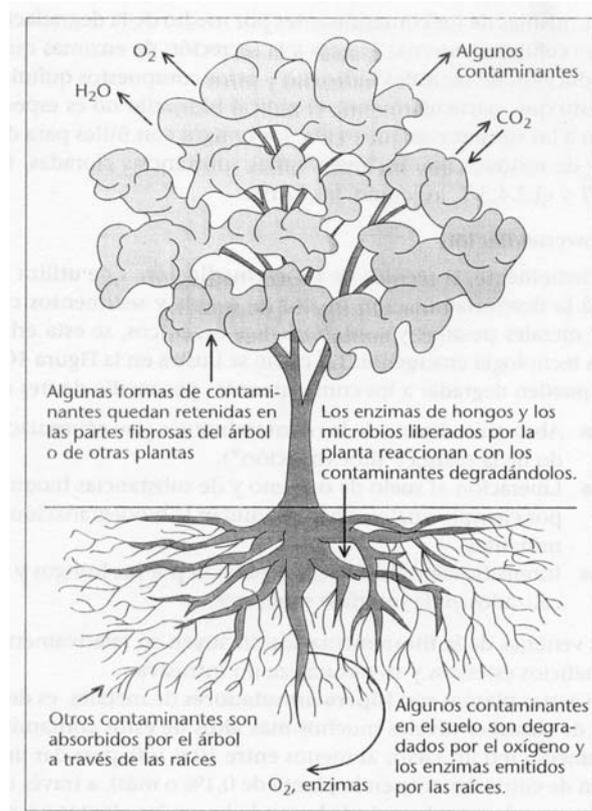


Figura 8.15: Remediation electroquímica de un suelo contaminado por metales.

- Ventajas → su relativamente bajo coste, beneficios estéticos y su naturaleza no intrusiva.
- Ciertas plantas son *hiperacumuladores* de metales → capaces de absorber niveles muchos más altos de estos contaminantes y concentrarlos mucho más de lo que lo hacen las plantas normales.
- En la biorremediación, estas plantas crecen en sitios contaminados, luego se recogen y finalmente se queman.
- Es una técnica atractiva → los metales son difíciles de extraer con otras tecnologías debido a sus bajas concentraciones.
- Desventaja → los hiperacumuladores usualmente son plantas que crecen lentamente y, por tanto, acumulan con lentitud a los metales.

- En general, es necesario recolectar las plantas antes de que pierdan sus hojas o empiecen a pudrirse, con el fin de que los contaminantes absorbidos no se dispersen o retornen al suelo.
- Las plantas pueden absorber, de forma eficiente, sustancias orgánicas moderadamente hidrofóbicas → la planta almacena la sustancia por medio de su transformación en un componente de la lignina, o bien es metabolizado y los productos son liberados a la atmósfera
- Las sustancias más hidrofóbicas se enlazan muy fuertemente a las raíces y no son asimiladas por la planta.
- Las sustancias que emiten estas plantas al suelo incluyen ligandos quelantes y enzimas.
 - Las enzimas *deshalogenasas* pueden degradar el tricloroetano.
- Las plantas también liberan oxígeno en las raíces, facilitando las transformaciones aeróbicas.
- Los hongos que existen en asociación simbiótica con una planta, también tienen enzimas que pueden ayudar a la degradación de contaminantes orgánicos en el suelo.
- En general, la biorremediación y fitorremediación se caracterizan::
 - Son tecnologías rápidamente emergentes.
 - Tienen un elevado potencial a largo plazo para ser utilizadas en muchos lugares que precisan descontaminación.
 - La fitorremediación puede utilizarse con éxito para degradar los productos derivados del petróleo en suelos.