



**Universidad**  
Zaragoza

# Proyecto Fin de Carrera

FITOLIXIVIACIÓN ASISTIDA DE METALES POR LOS  
PELARGONIUMS CON AYUDA DEL EDTA

Ingeniería Química

Autora:

**AMAYA FERNÁNDEZ CRISTÓBAL**

Director:

**LAURENT THANNBERGER**

Ponente:

**MARÍA BENITA MURILLO ESTEBAN**

Realizado en Valgo (Toulouse)

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

Zaragoza, Abril 2015

## **AGRADECIMIENTOS**

*Quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible la realización de este proyecto así como el apoyo mostrado a lo largo de la carrera.*

*En primer lugar manifiesto mi gratitud a la empresa Valgo por haberme proporcionado los conocimientos necesarios para la realización del presente proyecto y haberme ayudado en mi desarrollo profesional. En particular al Director de este proyecto.*

*Igualmente agradecer a María Benita Murillo su atención y orientación mostrada a lo largo de la realización del proyecto y por su ayuda y consejos sobre el mismo.*

*Gracias a mis compañeros de carrera, con los que he pasado unos años inolvidables y por convertirse en grandes amigos.*

*Por último, realizar un agradecimiento especial a mi familia, mis padres, mi hermana y Miguel por su motivación y respaldo durante todos estos años de esfuerzo y dedicación, ya que sin ellos no hubiese sido posible.*

## ***Fitolixiviación asistida de metales por los Pelargoniums con ayuda del EDTA.***

### **RESUMEN**

El presente proyecto se ha desarrollado en la empresa Valgo (Toulouse), especializada en la rehabilitación de sitios y suelos contaminados, en colaboración con el laboratorio Ecolab del ENSAT y el ayuntamiento de Graulhet lugar de acogida del proyecto real.

Este proyecto final de carrera está incluido dentro del proyecto más amplio "DéPlass Métaux", el cual trata de llevar a cabo un proyecto piloto sobre suelos contaminados con metales pesados, combinando dos técnicas de descontaminación biológica mediante la utilización de plantas como son la fitolixiviación y la fitoextracción de elementos metálicos con ayuda de los Pelargonium odorants . El aporte de un quelante como en este caso el EDTA, favorece la extracción de los metales y reduce el tiempo del tratamiento que se presenta como el principal inconveniente para la aplicación de esta técnica a nivel industrial.

Para prevenir la dispersión del agente quelante y de los metales pesados en el medio ambiente es necesario coleccionar los lixiviados, para ello se ha creado un dispositivo denominado Phytotertre®, consiste en cultivar plantas capaces de extraer metales pesados sobre suelos contaminados que han sido aislados por una geomembrana. Las plantas serán regadas por una solución de agua y EDTA. Gracias a un sistema de drenaje, será posible recuperar los lixiviados.

Una vez obtenidos los lixiviados contaminados con metales pesados en su forma complejada con EDTA, el objetivo de este proyecto ha sido elegir los parámetros óptimos con el fin de validar y dimensionar la construcción de un proceso de tratamiento para el reciclaje y la regeneración de dichos lixiviados, mediante los ensayos pertinentes a pequeña escala en el laboratorio. Se han estudiado diversas etapas clave del proceso de tratamiento de lixiviados

Los lixiviados coleccionados contienen metales en forma iónica. Se ha elaborado un proceso continuo, que permite extraer los elementos metálicos y concentrarlos gracias a un tratamiento de precipitación con cal.

Tras la precipitación y extracción de los lodos metálicos, se obtiene una disolución donde todavía está presente la mayor parte del EDTA de partida. Esta solución se reutiliza en bucle cerrado para el riego y la reextracción de metales presentes en el suelo contaminado. El principal punto a corregir es que, después de la etapa de tratamiento de los lixiviados con cal, se obtiene una solución a pH muy básico ~12,5 que no es utilizable para riego.

Se ha elaborado una técnica que permite reducir el pH por carbonatación, con un ajuste final con HCl. La técnica de carbonatación permite hacer descender el pH hasta un valor cercano a 9, gracias a la acidificación con el CO<sub>2</sub> del aire, por una simple ventilación.

Los ensayos con el procedimiento elaborado en el laboratorio, han demostrado que el 90% de EDTA (~) permanece en los lixiviados. Para realizar la valoración del EDTA y los análisis periódicos que nos permitan saber si es necesario realizar una aportación de EDTA, hemos adaptado una técnica de valoración colorimétrica con FeCl<sub>3</sub> y ácido sulfosalicílico como indicador. Los ensayos de laboratorio han permitido elegir las etapas y parámetros óptimos para el diseño de nuestro proceso de tratamiento de los lixiviados al nivel industrial.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

## MEMORIA

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONTEXTUALIZACIÓN.....</b>	<b>4</b>
2.1. <i>PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y SOCIAL DE LOS SUELOS CONTAMINADOS.....</i>	<i>4</i>
2.2. <i>MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELO.....</i>	<i>5</i>
2.3. <i>TÉCNICAS BIOLÓGICAS.....</i>	<i>6</i>
2.4. <i>PROYECTO “DÉPLASS MÉTAUX”.....</i>	<i>7</i>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>11</b>
3.1. <i>OBTENCIÓN DE LOS LIXIVIADOS EN EL LABORATORIO.....</i>	<i>12</i>
3.2. <i>ENSAYOS PREVIOS DE PRECIPITACIÓN EN COLUMNAS DE FOSFATOS.....</i>	<i>13</i>
3.3. <i>TRATAMIENTO FÍSICO QUÍMICO DE LOS LIXIVIADOS: PRECIPITACIÓN DE LOS METALES.....</i>	<i>15</i>
3.4. <i>NEUTRALIZACIÓN.....</i>	<i>16</i>
3.5. <i>VALORACIÓN DEL EDTA.....</i>	<i>17</i>
3.6. <i>ENSAYOS CON LIXIVIADOS DE PELARGONIUM: VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS.....</i>	<i>18</i>
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>21</b>
4.1. <i>PRETRATAMIENTO.....</i>	<i>21</i>
4.2. <i>PRECIPITACIÓN.....</i>	<i>23</i>
4.3. <i>NEUTRALIZACIÓN.....</i>	<i>27</i>
4.4. <i>VALORACIÓN DEL EDTA.....</i>	<i>30</i>
4.5. <i>VALIDACIÓN DE LAS ELECCIONES TÉCNICAS EN CONDICIONES REALES.....</i>	<i>32</i>
4.6. <i>CREACIÓN DEL PROCESO INDUSTRIAL A PARTIR DE LOS ENSAYOS EN LABORATORIO.....</i>	<i>34</i>
<b>5. CONCLUSIÓN.....</b>	<b>38</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>40</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>42</b>

## ANEXOS

<b>ANEXO 1: AMPLIACIÓN TÉCNICAS DE FITORREMEDIACIÓN .....</b>	<b>46</b>
<i>A1.1. TIPOS DE FITORREMEDIACIÓN .....</i>	<i>46</i>
<i>A1.2. VENTAJAS DE LAS FITOTECNOLOGÍAS .....</i>	<i>47</i>
<b>ANEXO 2: FOCUS SOBRE LA FITOEXTRACCIÓN DE METALES .....</b>	<b>48</b>
<i>A2.1. MECANISMO .....</i>	<i>48</i>
<i>A2.2. ELECCIÓN DE LAS ESPECIES VEGETALES .....</i>	<i>49</i>
<i>A2.3. LA HIPERACUMULACIÓN EN LAS PLANTAS .....</i>	<i>49</i>
<i>A2.4. ELECCIÓN DEL PELARGONIUM .....</i>	<i>50</i>
<i>A2.5. PRINCIPALES LIMITACIONES DE LA FITOEXTRACCIÓN.....</i>	<i>51</i>
<b>ANEXO 3: CRITERIOS PARA LA ELECCIÓN DEL QUELANTE .....</b>	<b>52</b>
<i>A3.1. ELECCIÓN DEL QUELANTE .....</i>	<i>52</i>
<b>ANEXO 4: CARACTERIZACIÓN DEL SUELO DE REFERENCIA .....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO 5: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA Y EL TIEMPO DE CONTACTO CON EL SUELO .....</b>	<b>60</b>
<i>A5.1. INFLUENCIA CONCENTRACIÓN DE EDTA SOBRE EL PORCENTAJE DE METALES LIXIVIADOS.....</i>	<i>61</i>
<i>A5.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO DEL SUELO CON EL EDTA SOBRE EL PORCENTAJE DE PLOMO LIXIVIADO .....</i>	<i>61</i>
<b>ANEXO 6: FITOLIXIVIACIÓN DEL PLOMO POR DIFERENTES TIPOS DE PELARGONIUM</b>	<b>63</b>
<i>A6.1. PLANTAS: CRECIMIENTO Y BIOMASA .....</i>	<i>63</i>
<i>A6.2. ANALISIS DEL PLOMO EN LOS PERCOLADOS .....</i>	<i>64</i>
<i>A6.3. ANALISIS DEL PLOMO EN LA BIOMASA .....</i>	<i>65</i>
<i>A6.4. PLOMO TOTAL EXTRAIDO DEL SUELO .....</i>	<i>66</i>
<i>A6.5. CURVAS DE PREVISIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO .....</i>	<i>67</i>
<b>ANEXO 7: ENSAYOS PREVIOS A LOS TRATAMIENTOS DE LIXIVIADO .....</b>	<b>70</b>
<i>A7.1. PRECIPITACIÓN DEL PLOMO EN CONTACTO CON <math>\text{CaHPO}_4</math> Y <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math>; MICROCOLUMNAS .....</i>	<i>70</i>
<i>A7.2. PRECIPITACIÓN DEL PLOMO EN CONTACTO CON <math>\text{CaHPO}_4</math>; LECHO FLUIDIZADO .....</i>	<i>71</i>
<i>A7.3. PRECIPITACIÓN DE DIFERENTES ETM PRESENTES EN LOS PERCOLADOS DE LOS CULTIVOS DE PELARGONIUM EN CONTACTO CON EL <math>\text{CaHPO}_4</math>.....</i>	<i>72</i>
<b>ANEXO 8: FORMACIÓN DE QUELATOS METAL-EDTA .....</b>	<b>73</b>

**MEMORIA**

## 1. INTRODUCCIÓN

El cierre y abandono de antiguas fábricas es uno de los principales problemas de contaminación de suelos por metales pesados. La ciudad de acogida de este proyecto experimental, Graulhet, fue una de las capitales mundiales de producción de cuero. El declive de esta industria ha dejado multitud de edificios abandonados sobre suelos contaminados con metales pesados principalmente Cd, Cu, Pb y Zn produciendo peligros para la salud y el medio ambiente.

Un sitio contaminado se define como “un lugar en el cual el suelo, el subsuelo o las aguas subterráneas han sido contaminadas por antiguos depósitos de desechos o por la infiltración de sustancias contaminantes, siendo esta contaminación susceptible de provocar un daño o riesgo potencial para las personas o para el medio ambiente [39]. Los daños potenciales están representados por tres tipos de riesgos:

- Contacto directo de las personas con los contaminantes.
- Transferencia de los contaminantes a las aguas subterráneas y superficiales a través de las aguas de infiltración.
- Paso de los contaminantes a la cadena alimentaria a partir de vegetales y de la fauna del suelo [24].

Los métodos de tratamiento pueden definirse en tres grandes categorías:

- Los procesos “in situ” realizados sobre el sitio sin desplazamientos del suelo.
- Los procesos “on site” correspondientes a un tratamiento sobre el sitio de los suelos excavados.
- Los procesos “hors site” requieren una excavación y evacuación de las tierras [29].

Cada uno de estos métodos ofrece ventajas e inconvenientes, la elección de la técnica dependerá del valor del sitio, del grado de contaminación y la duración tolerada para la movilización de la tierra.

Este proyecto final de carrera está incluido dentro del proyecto más amplio “DéPLass Métaux” (Demostración de la Fitolixiviación Asistida de metales), el cual ha sido subvencionado por la ADEME (Agencia del medio ambiente y de la energía), en él colaboran la empresa Valgo, especializada en la rehabilitación y descontaminación de suelos, y los laboratorios ECOLAB y LCA, ambos vinculados al Instituto Nacional Politécnico de Toulouse.

El principal objetivo consiste en llevar a cabo un proyecto piloto sobre suelos contaminados con metales pesados combinando la fitolixiviación y la fitoextracción de elementos metálicos con ayuda de los *Pelargonium odorants*.

La fitoremediación se centra en la capacidad de algunas plantas para almacenar contaminantes en sus raíces o partes aéreas, pero uno de los principales inconvenientes es la larga duración de este proceso. El aporte de un reactivo quelante permite, en algunos casos, favorecer la acumulación de metales en las plantas y aumentar de esta forma el rendimiento de la fitoremediación. Sin embargo, el aporte de quelantes favorece de la misma forma la lixiviación de metales del suelo presentando riesgos para el medio ambiente.

Para prevenir la dispersión del agente quelante y de los metales pesados es necesario colectar los lixiviados, para ello se ha creado un dispositivo denominado Phytotertre®. Este sistema consiste en cultivar plantas capaces de extraer metales pesados como el “Pelargonium odorant” sobre suelos contaminados que han sido apilados y aislados por una geomembrana. Las plantas serán regadas por una solución de agua y EDTA. Gracias a un sistema de drenaje, será posible recuperar los lixiviados.

Una vez obtenidos los lixiviados contaminados con metales pesados en su forma complejada con EDTA, el objetivo de este proyecto ha sido elegir los parámetros óptimos con el fin de validar y dimensionar la construcción de un proceso de tratamiento para el reciclaje y la regeneración de dichos lixiviados. Es decir, determinar las mejores condiciones y etapas para poder separar por una parte los metales pesados haciéndolos precipitar y por otra el EDTA libre en disolución que será reutilizado para volver a extraer los metales del suelo contaminado en un proceso continuo.

Para ello primero se identificaron las etapas y parámetros capaces de influir en la eficacia de este proceso de tratamiento de lixiviados. Así pues con el fin de realizar la mejor elección y combinación de cada uno de dichos parámetros se realizaron los ensayos pertinentes a pequeña escala en el laboratorio.

Los lixiviados utilizados fueron obtenidos experimentalmente en el laboratorio en condiciones simuladas lo más parecidas posibles a la realidad.

En la presente memoria se resume el trabajo realizado en el presente PFC de la siguiente manera:

En el siguiente capítulo se describe toda la información necesaria para la correcta comprensión del trabajo realizado. Información relacionada con la problemática de los suelos contaminados, con la técnica de descontaminación que aquí se estudia, y con el proyecto más amplio en el que se inscribe el presente PFC.

El tercer capítulo se dedica a describir el método experimental empleado así como la planificación experimental realizada, que consiste en el estudio de las etapas clave y los parámetros que influyen en cada una de ellas como son:

- Pretratamientos de los lixiviados: Tipo de filtración, tiempo de almacenamiento.
- Precipitación: Tipo de agente precipitante, concentración óptima, volumen de lodos formados.
- Neutralización del pH: Elección del proceso óptimo para alcanzar un pH compatible con la vida de las plantas.
- Método óptimo para la valoración del EDTA recuperado.

Para pasar así al cuarto capítulo donde se presentarán los principales resultados obtenidos que permitirán elegir los parámetros óptimos con el fin de diseñar el proceso industrial más eficaz. Finalizando con un capítulo de conclusiones en el que se resume el trabajo realizado y las principales conclusiones obtenidas, así como las perspectivas de trabajos futuros.

## 2. CONTEXTUALIZACIÓN

Este capítulo trata de contextualizar y aportar la información necesaria para que sea posible la correcta comprensión de este proyecto. En una primera parte se presenta la problemática ligada a los suelos contaminados, y el caso más concreto en el que se centra el proyecto como es la ciudad de Graulhet. A continuación se habla de las técnicas de descontaminación de suelos y más en profundidad de la técnica estudiada. Finalmente se explica el proyecto global en el que se enmarca el presente proyecto final de carrera.

### 2.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y SOCIAL DE LOS SUELOS CONTAMINADOS.

Desde finales del siglo XIX, la contaminación del suelo por metales pesados ha aumentado como consecuencia del crecimiento de la población, la urbanización y la expansión de las actividades industriales e agrícolas. Los suelos son recursos limitados, considerados como no renovables en la escala humana. Este patrimonio se ve amenazado a la vez por el legado del pasado y por la ampliación de las superficies dedicadas al desarrollo industrial y urbano [31].

En Francia, la gestión de suelos contaminados por los más de 200 años de actividad industrial, se ha convertido en un desafío debido a los impactos sobre la salud que pueden ocasionar y que hoy en día se sitúan en el centro de las preocupaciones sociales. Dos fenómenos socioeconómicos se combinan para hacer prioritaria la valorización de los sitios contaminados. Las evoluciones estructurales del sector industrial conducen a la paralización de numerosas explotaciones y al aumento del número de zonas baldías. Por otra parte, las presiones demográficas y territoriales en zonas urbanizadas incitan a la reconversión de estas tierras para que puedan ser reutilizadas [1].

Las zonas baldías abandonadas en medio urbano y periurbano, están desigualmente repartidas en el territorio; la concentración, en algunas zonas de antiguas actividades industriales, cierre y/o deslocalización masiva de las fábricas complica su reconversión [14].

Hace tiempo, la ciudad de acogida de nuestro proyecto, Graulhet, fue considerada como capital internacional del cuero. Sin embargo, en los últimos 30 años se ha convertido en una ciudad fuertemente desindustrializada. El declive de esta industria ha dejado multitud de edificios abandonados, sobre suelos contaminados. Los vecinos de esta ciudad han visto desaparecer progresivamente las actividades de producción, y por tanto los puestos de empleo, pero a la vez ha guardado los estigmas de este periodo, dejando una huella de cientos de zonas baldías debido a esta actividad industrial, que actualmente se están tratando de eliminar o de rehabilitar [18].

Hoy en día Graulhet cuenta con cerca de 167 terrenos baldíos repartidos en la ciudad. La transformación de estos sitios, llevará decenas de años, debido al fuerte impacto de la contaminación. Los riesgos sobre el medio ambiente y la salud son reales, los costes de esta descontaminación y eliminación de los desechos pueden ser extremadamente costosos. En presencia de la contaminación por metales pesados, merece la pena explorar soluciones alternativas al tratamiento por excavación y confinamiento.

La preocupación por esta situación, compartida por la ciudad de Graulhet y sus socios, ha generado acciones fuertes y proyectos ambiciosos, además de una atención particular puesta sobre los tratamientos científicos y experimentales de descontaminación, in situ [14].

## **2.2. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELO**

### **NORMATIVA**

La Comisión Europea ha propuesto un marco común para la protección de los suelos en el texto E 3251-COM (2006)232, modificando la directiva 2004/35/CE [17] y en el cual el objetivo es proporcionar una garantía de la utilización durable de suelos sobre la base de la prevención de la degradación, y la restauración de los suelos degradados.

Los Estados tendrán la obligación de establecer una política de prevención, de identificación y de acción para llevar a cabo una estrategia nacional de aquí al 2018. Los métodos, los sitios prioritarios a rehabilitar, los calendarios además de las formas de financiación deberán ser definidas.

En Francia, los sitios y suelos contaminados se encuentran dentro del marco jurídico del Código Minero y el Código del Medio Ambiente respectivamente. A fecha de 8 de Febrero del 2007, nuevos textos legislativos sobre la prevención y relativos a la gestión de los suelos contaminados han sido presentados y reagrupados en el interior de 5 textos [31] que delimitan las normas en materia de supervisión, control de metodologías de medidas, prevención, gestión, saneamiento y rastreabilidad. Se basan principalmente en el nivel de tratamiento, que depende del grado de contaminación, del uso que se haga y el impacto potencial sobre la salud humana y de su medio ambiente. Los enfoques de gestión y de rehabilitación están destinados por lo tanto, a garantizar la compatibilidad del medio y de sus usos [2].

La descontaminación de los suelos requiere la identificación de las fuentes de contaminación y de sus vectores de contaminación susceptibles de transmitir los elementos contaminantes hacia otros puntos. El principio mismo de descontaminación consiste en neutralizar uno de estos elementos según distintos métodos.

En función de la naturaleza y los niveles de contaminación que les hayan impactado, los costes de descontaminación del suelo pueden resultar muy elevados y las puestas en práctica de los tratamientos pueden resultar difíciles.

En el caso de contaminaciones metálicas por multi-elementos las soluciones de excavación y vertido o de confinamiento suelen ser consideradas, sin llegar a resultar satisfactorias, ya que aparecen las preocupaciones por el destino del o de los contaminantes a medio y largo plazo en el medio ambiente.

Sin embargo se sigue realizando la elección de este método de descontaminación, a pesar de las consecuencias que puede implicar sobre el medio ambiente y la salud humana. Los métodos más utilizados de descontaminación de suelos, implican generalmente la excavación y transporte, para realizar en los lugares apropiados la separación de los contaminantes por métodos físicos o químicos que presentan en muchas ocasiones costes exorbitantes [1]. Estos

métodos tienen también la desventaja de dejar el suelo, después del tratamiento, no apto para la agricultura [19].

### **2.3. TÉCNICAS BIOLÓGICAS**

Las técnicas de tratamiento biológicas utilizan la capacidad de los microorganismos o de las plantas para degradar, inmovilizar o extraer los contaminantes del suelo. La principal técnica de tratamiento biológico es la biodegradación en “biotertre”. La estrategia consiste en aislar las tierras y estimular los microorganismos del suelo responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos [1].

Las técnicas alternativas, entre las que se encuentra la bioremediación, existen pero luchan por encontrar su lugar en el arsenal de técnicas de las que disponen las sociedades de rehabilitación de suelos, debido a la falta de demostración de su eficacia en un proceso industrial real, en Europa, y más particularmente en Francia [1]. Entre las técnicas de biorremediación, la fitoremediación aparece como una alternativa o un complemento a los métodos físico-químicos. Esta técnica se aplica in-situ, a costes reducidos, más cercanos a los costes producidos comúnmente en la agricultura, y que tiene la ventaja de mantener las propiedades físicas del suelo y no modificar por tanto el paisaje [14].

#### **FITOTECNOLOGÍAS**

Las fitotecnologías reagrupan un conjunto de técnicas que utilizan las especies vegetales para extraer, contener o degradar los contaminantes inorgánicos u orgánicos. Emergentes en los mercados del tratamiento y la gestión de los sitios y suelos contaminados, estas técnicas pueden aplicarse in situ, o en su lugar de almacenamiento, sobre una amplia variedad de suelos contaminados (suelos agrícolas, zonas baldías, sedimentos excavados, etc.) en el medio rural y urbano.

Consideradas a priori más conformes a los desafíos del desarrollo sostenible que las tecnologías convencionales de tratamiento sobre el terreno y fuera de sitio, estas impactan positivamente sobre las funciones y la estructura del suelo. Estas técnicas son una alternativa o complemento a las técnicas convencionales en el caso particular de la contaminación a gran escala [1].

Entre las diversas estrategias de fitorremediación se encuentran las siguientes: fitoestabilización, fitoextracción, fito/rizodegradación, fitovolatilización, fitoestimulación. (Estas técnicas se desarrollan más en detalle en el Anexo 1, junto al análisis de sus ventajas y desventajas).

De forma general los contaminantes inorgánicos son inmovilizados por fitoestabilización o extraídos por fitoextracción, mientras que los contaminantes orgánicos se degradan por fitodegradación.

La fitoestabilización permite la inmovilización de los metales en el suelo, mientras que la fitovolatilización provoca la dispersión en la atmósfera de determinados elementos trazas (Hg pero también As, Se). La extracción, con control de los metales acumulados en las plantas, aparece como la solución más pertinente y la más sostenible desde un punto de vista

medioambiental. La fitoextracción puede ser de dos tipos en función del cultivo, bien con plantas acumuladoras con una fuerte producción de biomasa, o bien con plantas denominadas hiperacumuladoras que concentran algunos metales en sus partes aéreas [32]. Esta técnica y la elección del tipo de especies vegetales se desarrolla más en detalle en el Anexo 2.

Algunas mejoras pueden utilizarse para aumentar el rendimiento de las fitotecnologías, se habla entonces de fitotecnologías asistidas, estas pueden ser de dos tipos:

- Enmiendas químicas (agentes quelantes, ácidos orgánicos)
- Enmiendas biológicas (bacterias, champiñones mycorizas)

El papel de estas enmiendas es el de aumentar el rendimiento de la fitoextracción haciendo más móviles los metales y metaloides en el suelo. Para aumentar la fracción de elementos traza fácilmente asimilable por las plantas (elementos en forma iónica solubles o intercambiables), es posible aplicar agentes quelantes.

La elección del quelante utiliza diferentes criterios. En primer lugar, deberá ser específico del o de los metales a tratar. El pH óptimo para formar el complejo debe ser compatible con las condiciones de vida de la planta y su pH de liberación no debe ser demasiado elevado. Su coste y su toxicidad también se deben tenerse en cuenta [40]. El estudio para la elección del EDTA como quelante utilizado en el proyecto se detalla en el Anexo 3.

## **2.4. PROYECTO “DÉPLASS MÉTAUX”**

Como ya se ha comentado en la introducción este proyecto fin de carrera se enmarca dentro de otro más amplio que consiste en llevar a cabo un proyecto piloto en la ciudad de Graulhet, combinando las técnicas de fitolixiviación y la fitoextracción con la planta elegida “Pelargonium odorant”, en presencia del EDTA para acelerar el proceso.

A continuación se presenta más en detalle el proyecto global, para poder presentar la información necesaria para comprender mejor los objetivos del presente proyecto final de carrera.

### **ANTECEDENTES**

Valgo sociedad independiente creada en 2004, es especialista en la rehabilitación y descontaminación de suelos. Con cuatro agencias de descontaminación, dos agencias de desamiantado y una sede administrativa en París, Valgo cuenta con 120 empleados. La empresa está dotada de su propio laboratorio, que optimiza la utilización de las técnicas existentes y pone a punto nuevas soluciones técnicas. La sociedad, no dispone de una instalación de almacenamiento de residuos para tierras contaminadas, por lo que particularmente se interesa por el desarrollo de técnicas de descontaminación “in situ” como la fitoremediación [28].

En 2008, la empresa Valgo y el laboratorio Ecolab vinculado a la universidad de Toulouse realizaron trabajos comunes sobre el “Phytotertre®” en el marco de un proyecto tutorizado con estudiantes del ENSAT. El proyecto se centraba en el tratamiento de las tierras contaminadas por metales pesados por las plantas de *Pelargonium capitatum* variedad Attar of rosas planta hiperacumuladora de plomo.

Los ensayos revelaron que el EDTA era el quelante más eficaz y que la adición de este quelante permitía reducir el tiempo de tratamiento de la fitoremediación[21].

### **PRINCIPIO DE PHYTOTERTRE®**

A partir de la idea del “biotertre” técnica ya utilizada por la empresa Valgo y presentada en el apartado 2.3, Valgo y ECOLAB crearon el principio de “Phytotertre®”, cuyo nombre fue depositado en el INPI. El concepto de “tertre” consiste en el apilamiento de suelos contaminados para su posterior tratamiento por bacterias en el caso del “biotertre” y por las plantas en el caso del “Phytotertre®”.

Para prevenir la dispersión del quelante y de los metales pesados en el medioambiente, es necesario coleccionar los lixiviados en el fondo de este montaje, por medio de un complejo estanco. El suelo tratado es aislado del medio por medio de una geomembrana y un geotextil. El principio se esquematiza en la Figura 1 [42].

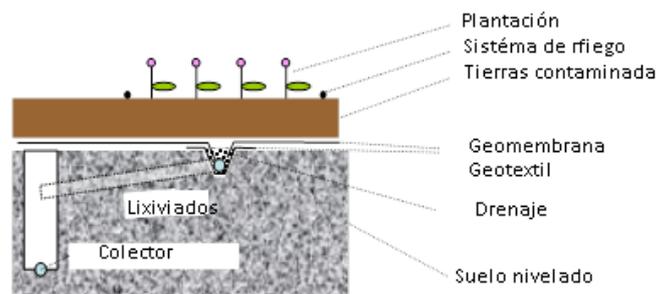


Figura 1: Principio de Phytotertre®

### **CARÁCTER INNOVADOR DEL PROYECTO**

En la actualidad, el principal obstáculo que impide que las fitotecnologías puedan ser utilizadas a nivel industrial para la descontaminación de suelos es el tiempo del tratamiento. Generalmente, es demasiado largo, puede variar entre algunos años o decenas de años en función del caso.

Por otra parte, un rendimiento óptimo necesita que las condiciones de cultivo “in situ” sobre los suelos contaminados correspondan a las exigencias naturales de las plantas utilizadas. Este parámetro es muy difícil de controlar, y representa otra dificultad añadida para la utilización de esta técnica.

El aporte de reactivos quelantes permite, en algunos casos, inducir la acumulación de metales en las plantas que presentan tolerancia y aumentar así el rendimiento de la fitoremediación [12]. Sin embargo, el aporte de quelantes favorece igualmente la lixiviación de los metales del suelo. Su aplicación “in situ” presenta por lo tanto riesgos de migración de los metales en el medio [5]. Como consecuencia, es importante realizar un esfuerzo en este ámbito para poder desarrollar una técnica eficaz y generalizable a escala industrial.

El proyecto DéPLass Métaux ( Démonstrateur de PhytoLixiviation Assistée) propone investigar las posibles soluciones a la problemática planteada . Así pues, el principal objetivo es el de obtener una técnica satisfactoria para la descontaminación de suelos por medio de la fitoremediación y en un tiempo razonable. Para ello se ha llevado a cabo el desarrollo de un proyecto piloto sobre suelos contaminados, principalmente por plomo, combinando la fitolixiviación y la fitoextracción de los ETM (elementos traza metálicos) con la ayuda de los Pélargonium odorants.

La estrategia adoptada en este proyecto combina la fitolixiviación asistida con ayuda de agentes desmineralizantes y la fitoextracción. Sobre el dispositivo que ha sido creado para este fin “Phytoterre®”, se cultivan los pelargoniums en los suelos contaminados. Los cultivos son regados con agua y EDTA. Gracias al sistema de drenaje, se recuperan los lixiviados contaminados con ETM. Estos metales se hacen precipitar, la disolución recuperada de EDTA y libre de la mayor parte de los metales es reutilizada para regar las plantas .Este proceso se repite en circuito cerrado [43] .Este sistema está compuesto de:

- “Phytoterre®” sobre el que se encuentra la plantación de Pélargoniums.
- Sistema de riego para aportar el agua y el agente desmineralizante.
- Sistema de colecta de las aguas de drenaje.
- Unidad de tratamiento físico-químico de las aguas de drenaje para hacer precipitar los metales y reciclar el agente desmineralizante antes de su reutilización para el riego.

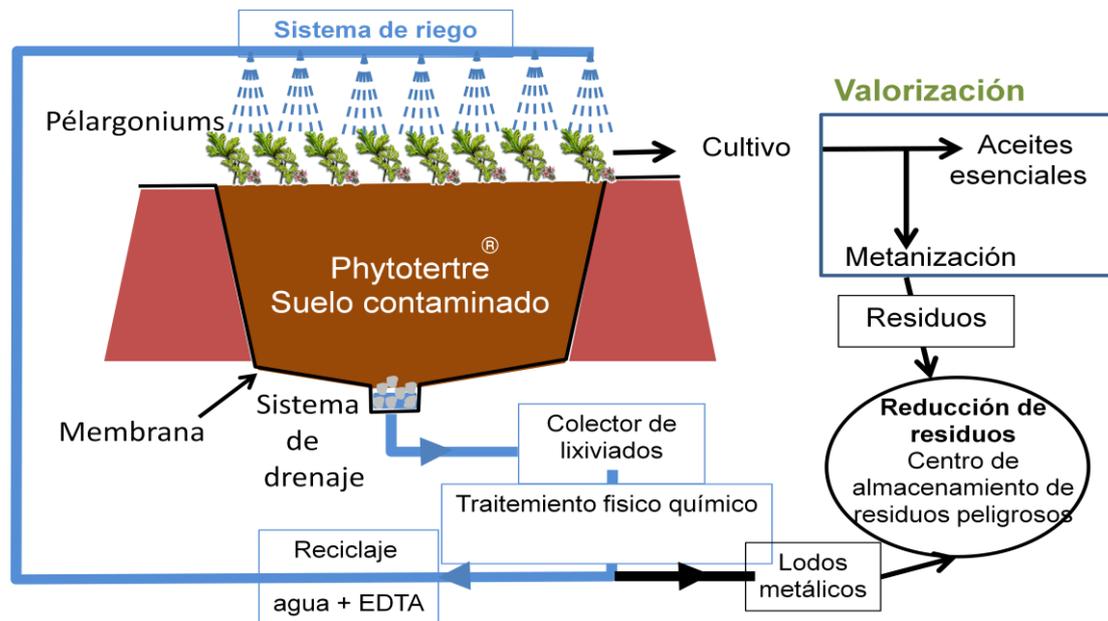


Figura 2: Esquema explicativo del proceso de descontaminación “Déplass Métaux”

Los metales concentrados como lodos serán además evacuados hasta una instalación de almacenaje de desechos peligrosos de clase I (ISDD). Las plantas serán valorizadas para la extracción de aceites esenciales o para la metanización.

El suelo, una vez haya sido descontaminado, podrá ser utilizado para la creación de espacios verdes. Este procedimiento permite la rehabilitación y evita el transporte de los suelos contaminados. El proyecto ha sido co-financiado por la ADEME y cuenta con el apoyo de la región francesa “Midi-Pyrénées” que lo premió en el año 2014 en la categoría “Innovación y formación para la investigación” en la 33ª edición del concurso “Midinnov” [41].

Un “MiniPhytotertre®” piloto fue instalado en los laboratorios del ENSAT. El objetivo fue testar el funcionamiento global del Phytotertre® antes de su instalación sobre terreno real en Graulhet, verificar el comportamiento del suelo y de las plantas, el seguimiento del cultivo durante una larga duración, producir lixiviados más próximos a la realidad y ajustar el sistema de riego. La superficie del “MiniPhytotertre®” es de 1 m<sup>2</sup>. Está constituido de un recipiente estanco que contiene 20 cm de suelo contaminado procedentes del lugar de Graulhet. La variedad de *Pélargonium* utilizada es la variedad attar rosas, plantado en razón de 12 plantas/m<sup>2</sup>.



Figura 3: Mini Phytotertre®

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El objetivo de este proyecto ha sido elegir los parámetros óptimos con el fin de validar y dimensionar la construcción de un proceso de tratamiento para el reciclaje y la regeneración de lixiviados. Es decir, determinar las mejores condiciones y etapas para poder separar por una parte los metales pesados haciéndolos precipitar y por otra el EDTA en disolución que será reutilizado para volver a extraer los metales del suelo contaminado en un proceso continuo.

Para ello primero se identificaron las etapas y parámetros capaces de influir en la eficacia de este proceso de tratamiento de lixiviados, con el fin de realizar la mejor elección y combinación de cada uno de ellos se realizaron los ensayos pertinentes a pequeña escala en el laboratorio. Las experiencias llevadas a cabo han buscado optimizar las etapas clave del proyecto presentadas en color rojo.

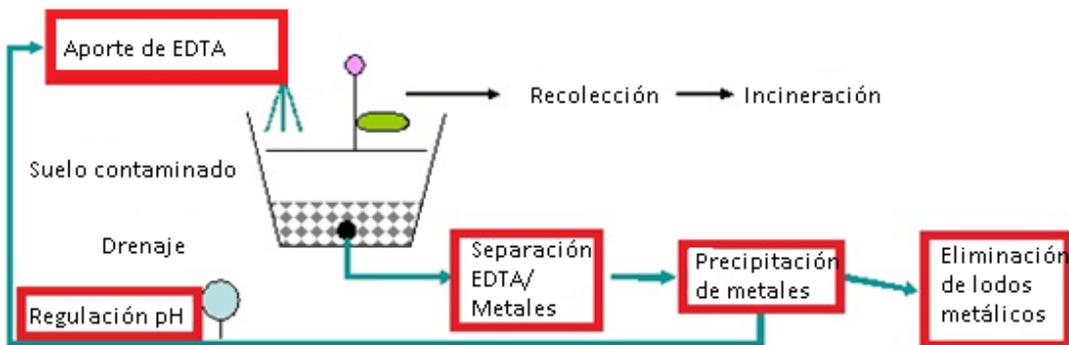


Figura 4: Principales etapas del proceso de fitolixiviación sobre Phytoterre®

Así pues a continuación se presenta el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo el objetivo de este proyecto.

En una primera parte se explica la manera de obtener los lixiviados en el laboratorio. A continuación se presentan las formas de tratamiento de estos, mediante precipitación para la eliminación de los metales pesados, seguido de una neutralización para regular el pH.

Se explica el método elegido para la realización de una correcta valoración del EDTA en la disolución que será reutilizada. Y finalmente se presenta la metodología utilizada para la validación de los resultados a partir de los lixiviados obtenidos de los Pelargoniums en condiciones reales.

### 3.1. OBTENCIÓN DE LOS LIXIVIADOS EN EL LABORATORIO.

Los lixiviados con los que se trabaja en los ensayos son producidos en el laboratorio en condiciones simuladas lo más parecidas a la realidad. Estos lixiviados presentan la ventaja de poder producirlos según la demanda necesaria de manera más reproducible, y sin las limitaciones del cultivo de *Pélagonium*.

Para la obtención de los lixiviados experimentales, en primer lugar se realizó una caracterización del suelo de referencia de Graulhet, lo que permitió elegir las muestras con una mayor riqueza en elementos metálicos, este estudio previo incluido en el Anexo 4 fue utilizado para la elección de los metales que serán analizados. Antes de su utilización, los suelos se secan y descomponen en trozos de aproximadamente 10 mm con el objetivo de obtener un conjunto relativamente homogéneo.

Las muestras de suelo se ponen en contacto con una disolución 10 mmol/L de EDTA que se obtiene a partir de una disolución madre de EDTA de concentración 100 mmol/L a pH neutro, preparada de la manera siguiente: Se añade 1 L de agua destilada en un matraz balón de fondo redondo colocado sobre una parrilla eléctrica con agitador magnético. Se añaden 12,56 g de pastillas de NaOH y 29,22 g de EDTA disódico poco a poco. La disolución es calentada y agitada hasta disolución completa del EDTA.

El conjunto se agita durante una hora en el agitador con inversión Heidolph Reax 20 a una velocidad de rotación de 2 revoluciones/minuto, lo que permite obtener una mezcla homogénea entre dos fases gracias al movimiento en torno a un eje de rotación. El coeficiente líquido/sólido considerado más representativo para los diferentes ensayos de lixiviación es de 3 L/kg. Los lixiviados en todos los ensayos salvo especificación se realizan con L solución EDTA/ 333 g de suelo seco por botella de lixiviación. La concentración de EDTA(10 Mm) y el tiempo de contacto de una hora han sido determinados en un estudio previo realizado, incluido en el Anexo 5, donde se estudia la influencia de la concentración de EDTA y el tiempo de contacto con el suelo sobre la cantidad de metales extraídos presentes en los lixiviados obtenidos.

Tras la lixiviación en el agitador se realiza una centrifugación, durante 5 minutos a 4200 rpm, para mejorar la separación de lixiviados y las arcillas. La concentración media de los metales en los lixiviados obtenidos de esta forma se presenta en la tabla siguiente:

*Tabla 1: Concentración media/máxima y mínima de metales en los lixiviados brutos.*

ETM	Valor medio (mg/l)	Valor máximo (mg/l)	Valor mínimo (mg/l)
As	0,014	0,020	0,015
Cd	0,024	0,026	0,020
Cu	0,89	0,94	0,85
Pb	10,20	11,6	9,3
Zn	2,83	3,14	2,52

Los análisis básicos de los metales han sido encomendados al laboratorio Eurofins. El laboratorio Eurofins está acreditado por los certificados de calidad IFS, CRB, ISO 22000, ISO 9001, SQF y IP.

Uno de los aspectos positivos de este tratamiento, junto con la disminución de metales en los lixiviados, es la recuperación de la disolución de EDTA que será reutilizada para el riego. Así pues el tratamiento de estos lixiviados busca optimizar todos los parámetros que puedan influir en la separación del EDTA/ Metales, a través de una etapa de precipitación, conservando así la mayor parte del EDTA y eliminando el mayor porcentaje de metales posibles.

### **PRETRATAMIENTO**

Primero se realizó una etapa de pretratamiento para comprobar si la eliminación de las partículas y arcillas por filtración tiene un efecto significativo en la separación de metales y si es necesario implementarla en nuestro proceso. Dos filtros distintos fueron utilizados:

- Filtro de microfibras de vidrio
- Filtro de arena, en una proporción 1g de arena/10 ml filtrados

A continuación se realizó un tratamiento físico químico para la precipitación de los metales y por último una neutralización hasta alcanzar un pH óptimo.

## **3.2. ENSAYOS PREVIOS DE PRECIPITACIÓN EN COLUMNAS DE FOSFATOS**

Los fosfatos tienen la capacidad de precipitar algunos metales. En particular, son utilizados en tratamiento de aguas para controlar el contenido en plomo en el agua de distribución [13]. A partir de esta información se realizaron unos ensayos previos de tratamiento de lixiviados para determinar la eficacia de la eliminación de los metales de los lixiviados a través de su paso por columnas de fosfatos, los resultados de estos ensayos son recogidos en el Anexo 7.

### **ENSAYOS EN MICROCOLUMNAS**

Los primeros ensayos se realizan en microcolumnas de fosfatos ( $\text{CaHPO}_4$  Y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) en el dispositivo descrito a continuación:

7,90 g de fosfatos metálicos se mezclan con fragmentos de lana de vidrio ( $1 \text{ cm}^3$  de volumen aparente). La lana de vidrio crea las vías de circulación preferenciales para los líquidos y evita la obstrucción. Un filtro con micro fibras de vidrio con poros de  $1,6 \mu\text{m}$  se coloca en la base de la micro-columna. La micro-columna se alimenta con ayuda de una bureta como ilustra la fotografía del montaje en la figura 5.



Figura 5: Dispositivo experimental de percolación de disoluciones metálicas a través de una micro-columna de fosfatos metálicos

### ENSAYOS EN LECHO FLUIDIZADO

Se crea un lecho fluido de fosfato dicálcico colocando 25 g de fosfato dicálcico en una columna de vidrio de 30 cm de altura y 2,5 cm de diámetro. La inyección de las disoluciones metálicas se realiza con ayuda de una bomba HPLC programable. Este montaje se presenta en la figura 6.

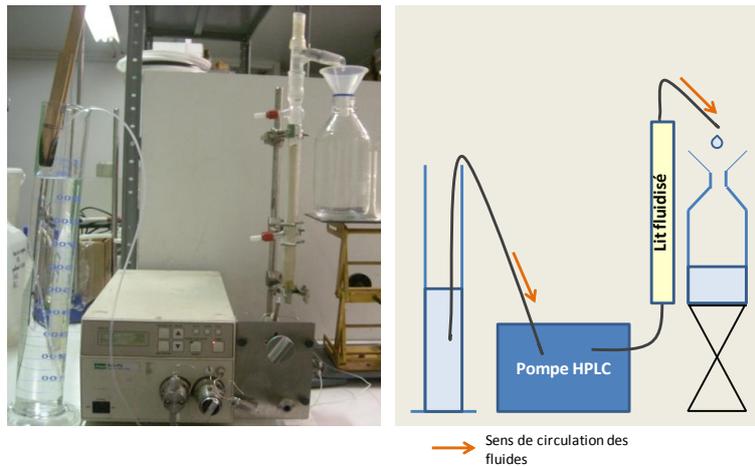


Figura 6: Dispositivo experimental de inyección de disoluciones metálicas en un lecho fluidizado de fosfato dicálcico

Estos ensayos demostraron que el tratamiento de los lixiviados en columnas de fosfatos no es un método eficaz y por lo tanto no se retuvo como proceso para la eliminación de los metales en los lixiviados.

### 3.3. TRATAMIENTO FÍSICO QUÍMICO DE LOS LIXIVIADOS: PRECIPITACIÓN DE LOS METALES.

La experimentación correspondiente a la etapa de precipitación se realizó en el laboratorio de la empresa Valgo. Los primeros ensayos de precipitación se realizaron utilizando una agitación manual para poner en contacto los lixiviados y la cal, pero los resultados mostraron que esta técnica es poco reproducible puesto que el pH y la concentración de los ETM (Elementos traza metálicos) después de la precipitación presentaban una elevada variabilidad.

En consecuencia, se puso a prueba un protocolo más reproducible con un tiempo de contacto más largo. Se realizaron cuatro repeticiones de las etapas de lixiviación y precipitación en las mismas condiciones:

El agente precipitante y los lixiviados obtenidos de la forma descrita se mezclan en el agitador ruta test 74403 durante 15 minutos a 175 rpm, gracias a su agitación circular permite obtener mezclas lo más homogéneas posibles. Después de agitar se deja la solución durante dos horas en una probeta hasta decantación total de los lodos metálicos en el fondo.

Se midió el pH y la concentración de los ETM antes y después de la precipitación.

Tabla 2: Reproducibilidad de los resultados

n° Repeticiones	pH antes de precipitación	[ΣETM] antes de precipitación (mg/l)	pH antes de precipitación	[ΣETM] antes de precipitación (mg/l)
1	9,03	10,69	12,81	1,92
2	8,92	12,72	12,82	1,74
3	8,80	15,32	12,82	1,79
4	8,62	14,19	12,82	1,66

Aunque la concentración de metales y el pH antes de la precipitación varían como reflejo de la heterogeneidad del suelo, después de la precipitación se obtuvieron resultados muy similares.

#### 3.3.1. PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

En este tratamiento físico químico se han estudiado dos de los principales parámetros que influyen en la precipitación de los metales, y por tanto en su eliminación como lodos metálicos. Estos son:

- Tipo de agente precipitante : CaO, NaOH
- Concentración óptima

La elección de estos parámetros de estudio se ha realizado teniendo en cuenta cuales son los que presentan una mayor influencia en la eliminación de los metales pesados extraídos del suelo para su descontaminación; este proceso de reducción de la concentración de metales, se ha llevado a cabo mediante su precipitación.

La precipitación química permite recuperar los metales de una disolución mediante métodos físicos (decantación, filtración). El método más frecuente consiste en hacer precipitar los metales en forma de hidróxidos actuando sobre el pH [13].

Se realizaron ensayos previos para comparar la eliminación de los metales a través de su paso por columnas de fosfatos o gracias a un aumento de pH, estos ensayos son recogidos en el Anexo 7. Se pudo observar que un aumento de pH es más eficaz y por lo tanto fue el método aplicado.

Así pues, en este contexto resulta interesante conocer el agente precipitante más eficaz (CaO o NaOH) y si el pH es único factor en juego a la hora de separar los metales y el EDTA. Posteriormente una vez elegido el más eficaz será necesario determinar la concentración óptima. Los experimentos realizados se muestran en la tabla:

Tabla 3: Matriz de diseño de experimentos.

Experimento	Concentración	Agente Precipitante
1	0,4%	Sosa
2	0,2%	Cal
3	0,5%	Cal
4	1%	Cal
5	1,5%	Cal
6	2%	Cal

Para cada uno de los experimentos la principal variable objetivo a medir es la concentración de metales. Para valorar la eficacia de cada método se determinará la concentración de cada metal en el lixiviado bruto y después de cada precipitación. Esto permitirá conocer el porcentaje de metales residual que queda después de cada tratamiento y analizar si el comportamiento de cada metal es distinto para poder valorar y elegir la mejor opción.

### 3.4. NEUTRALIZACIÓN

Después de la precipitación y separación de los lodos metálicos, se realiza una etapa de neutralización para hacer descender el pH, hasta valores óptimos para el riego.

#### 3.4.1. PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

En este tratamiento de neutralización se han estudiado dos métodos distintos para bajar el pH hasta valores óptimos para la reutilización como agua de riego. Estos son:

- Neutralización con ácido clorhídrico: Cantidad necesaria para alcanzar un pH óptimo.
- Carbonatación: Tipo de carbonatación más eficaz y tiempo de tratamiento hasta pH óptimo.

En un primer ensayo se añade poco a poco HCl estandarizado en concentración 0,1 N a la disolución obtenida después de la etapa de precipitación para poder determinar la curva de pH vs cantidad de HCl.

En un segundo ensayo de neutralización se estudia la técnica de carbonatación, por la cual gracias al CO<sub>2</sub> del aire es posible acidificar la disolución. La hipótesis más probable sobre el efecto del CO<sub>2</sub> se basa en los equilibrios calco-carbónicos extraídos de la literatura [13].

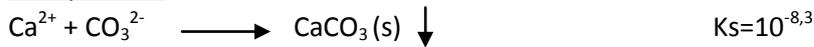
Equilibrio gas-liquido



Acido carbónico



Precipitación



El calcio y los carbonatos precipitan y se obtiene como producto sólido el carbonato de calcio (calcita) que será necesario eliminar.

Para llevar a cabo la carbonatación se utilizan dos métodos:

- Aireación con una sonda capaz de generar burbujas en la disolución.
- Aireación por agitación con un agitador a hélice de laboratorio.

**3.4.2. MEDIDAS DE PARÁMETROS DE CONTROL.**

En todos los experimentos, se considera como variable de control el pH, para poder determinar la validez y eficacia de los métodos testados. La medición del pH de las muestras acuosas se realiza con un pH-metro marca HANNA previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. En un primer experimento se mide el pH vs cantidad de HCl añadido, y en el segundo el pH vs el tiempo de carbonatación.

**3.5. VALORACIÓN DEL EDTA**

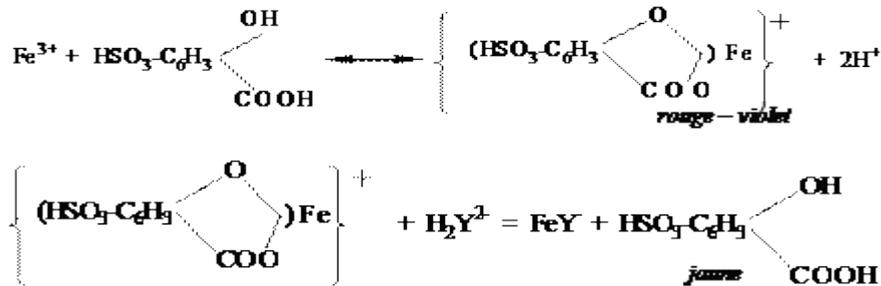
Como última etapa, antes de la reutilización de la disolución de EDTA regenerada como agua de riego, se realizará periódicamente una valoración de la cantidad de EDTA presente en la disolución para saber si es necesario realizar un aporte de este. La valoración se realiza mediante un método colorimétrico con FeCl<sub>3</sub> y ácido sulfosalicílico como indicador.

**3.5.1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

La adición de la solución de EDTA provoca la aparición del complejo Fe (III)-EDTA, en ese momento se puede apreciar un cambio de color en la solución de rojo a amarillo claro en detrimento del complejo sulfosalicilato de hierro. Una vez se conoce el volumen de EDTA añadido es posible calcular la concentración de EDTA a partir de la relación:

$$[\text{EDTA}] = [\text{Fe(III)}] \times \text{Vol}_{\text{Fe(III)}} / \text{Vol}_{\text{EDTA}}$$

Las reacciones que tienen lugar con el ácido sulfosalicílico como indicador ocurren en medio ácido (pH=2-3) de la manera siguiente [9].



### 3.5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La valoración del EDTA en el laboratorio se realizó de la manera siguiente:

La solución de EDTA, cuya concentración se quiere determinar, se coloca en una bureta graduada. A continuación 20 ml de la disolución de  $\text{FeCl}_3$  y tres gotas del indicador se añaden en un vaso con agitación constante, el color inicial de la disolución es rojo oscuro. Se comienza a añadir poco a poco la disolución de EDTA desde la bureta hasta que se produzca un cambio de color de rojo a amarillo. En ese momento se anota el volumen añadido.

Las disoluciones se preparan de la manera siguiente:

- Disoluciones de  $\text{FeCl}_3$   
 Las disoluciones se preparan a partir de  $\text{FeCl}_3$  comercial de concentración 400 g/L. La disolución madre fue preparada de la manera siguiente: Se añaden 0,84 ml de  $\text{FeCl}_3$  con una micropipeta en una fiola de 500 ml y se añade agua destilada hasta enrasar.
- Solución indicadora de ácido sulfosalicílico ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Se añadió 1 g de ácido sulfosalicílico en una fiola de 10 ml y agua destilada hasta enrasar.

### 3.6. ENSAYOS CON LIXIVIADOS DE PELARGONIUM: VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS

Al mismo tiempo que se desarrollaron los experimentos sobre el tratamiento de los lixiviados en el laboratorio de la empresa Valgo, en el laboratorio de ECOLAB, asociado a la universidad ENSAT del Institut Polytechnique de Toulouse y socio del proyecto, se desarrollaron los ensayos para poder elegir la variedad de Pelargonium que presenta mayores ventajas. Varios ensayos fueron realizados conjuntamente para poder determinar el Pb total extraído del suelo a través de las plantas y de los lixiviados, además del tiempo estimado de tratamiento para la descontaminación del suelo. Los resultados de estos estudios se presentan en el Anexo 6, junto a los resultados más relevantes para poder entender el porqué de la elección de la especie de Pelargonium elegida para su cultivo en el proyecto experimental real en Graulhet. A partir de los lixiviados obtenidos de los Pelargonium proporcionados por Ecolab se

desarrollaron los experimentos para la validación de las elecciones técnicas realizadas a partir de los lixiviados sintéticos creados en el laboratorio.

En la imagen se puede apreciar el sistema de colecta utilizado. Las plantas que aparecen corresponden a plantas de *Pelargonium* var. *Lady Plymouth* tratadas con EDTA después de tres meses de riego. Se utilizó el mismo sistema de colecta de percolados para todas las plantas de *Pelargonium* sobre las que se realizaron ensayos en el laboratorio.



Figura 7: Sistema de colecta de los percolados

### 3.6.1. PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS.

Los lixiviados obtenidos del cultivo de *Pelargonium* en invernadero se denominan percolados para poder diferenciarlos de los obtenidos en el laboratorio.

Una vez se eligen los parámetros óptimos a partir de los ensayos realizados con los lixiviados sintéticos, se realiza la validación y comparación de los resultados en las etapas siguientes.

- Precipitación de los percolados con el agente precipitante y la concentración óptima elegida.
- Neutralización mediante el método elegido.
- Valoración del EDTA y comparación de los resultados.

### 3.6.2. MEDIDAS DE PARÁMETROS DE CONTROL

Los parámetros de control en estos ensayos serán los mismos que en los ensayos realizados con los lixiviados obtenidos en el laboratorio. Es decir la concentración de metales en los lixiviados brutos y después de la etapa de precipitación para conocer su eficacia, el valor del pH a lo largo de la etapa de neutralización y el tiempo hasta alcanzar el pH óptimo, por último la valoración de la cantidad de EDTA que permanece en la disolución después del tratamiento.

Es importante conocer las condiciones de la disolución de riego utilizada para poder analizar e interpretar los resultados si pudiesen darse diferencias entre los obtenidos con los lixiviados y con los percolados.

El agua utilizada es la de la red. Para el riego con EDTA, se utiliza una solución 5 mmol de EDTA/L. La disolución de EDTA de concentración 5 mmol/l se preparara a partir de una disolución madre de EDTA de 100 mmol/L. Para preparar 20 L de solución de EDTA de 5 mmol/l, se mezcla en un bidón 1 L de solución madre de EDTA de 100 mmol/l con 19 L de agua.

La cantidad de solución se determina en función de la capacidad de humedad del suelo. Con una capacidad de agua de 317 g/kg de tierra seca y una media de 2,765 kg de tierra seca por frasco, cada frasco teóricamente puede retener  $317 \times 2,765 = 876$  g de agua. Se decidió regar por aspersión los Pelargonium dos veces por semana con una cantidad de agua ligeramente inferior a 2/3 de la capacidad de agua, es decir, 500 ml por maceta. Desde el primer riego, se produjo un encharcamiento de la tierra por exceso de agua, por lo tanto una reevaluación de la cantidad fue necesaria. El volumen de disolución fue entonces reducido a la mitad del volumen inicial, es decir, 250 ml.

## 4. RESULTADOS

Para elaborar un método de tratamiento de lixiviados eficaz y extrapolable a gran escala, se comenzó por validar cada una de las etapas mediante ensayos en el laboratorio.

En primer lugar, se identificaron las etapas y parámetros que pudieran influir en la eficacia de nuestro proceso y se realizaron los ensayos pertinentes en el laboratorio para poder validar la mejor combinación.

A continuación se muestran los resultados obtenidos correspondientes a una etapa de pretratamiento mediante filtración y si el almacenamiento de los lixiviados en un tanque antes de su tratamiento puede alterar los resultados.

En una segunda parte se muestran los resultados en relación a la etapa de tratamiento físico-químico donde se estudian las distintas variables que influyen en la etapa de precipitación de los metales y en la etapa de neutralización del pH. Después se presenta la validación del método elegido para la valoración del EDTA y finalmente se muestra como los ensayos en el laboratorio han permitido la creación y construcción del proceso industrial a gran escala para el tratamiento de los lixiviados en el proyecto piloto en Graulhet.

### 4.1. PRETRATAMIENTO

#### 4.1.1. INFLUENCIA DE LA FILTRACIÓN ANTES DE LA ETAPA DE PRECIPITACIÓN

Después de realizar varias lixivaciones experimentales en el laboratorio, se observó, visualmente, la abundante presencia de arcillas, que podrían contener metales. Por otra parte la infiltración en el suelo es posible que desempeñe un papel de "auto-filtro" y que la cantidad de arcillas en el proceso real sea diferente de la obtenida en los lixiviados estandarizados en el laboratorio. Para elegir las mejores opciones en el diseño de nuestro proceso, es importante cuantificar la influencia de una etapa de pretratamiento antes de la etapa de precipitación, para ver si la eliminación de las partículas y arcillas por filtración tiene un efecto significativo en la separación de metales y si es necesario implementarla en nuestro proceso.

Una vez se han obtenido los lixiviados, se realizó una filtración en fibra de vidrio, sobre arena y se reservó una muestra sin filtrar.

Los resultados obtenidos se representan en la figura 8. Para evaluar si y cómo la filtración influye en el contenido final de ETM (elementos traza metálicos) de la solución, su concentración se mide antes y después de la etapa de precipitación añadiendo CaO. En la segunda parte de la figura se compara el porcentaje residual de cada metal, en los lixiviados después de la precipitación, para comprobar si existe alguna diferencia de comportamiento entre ellos.

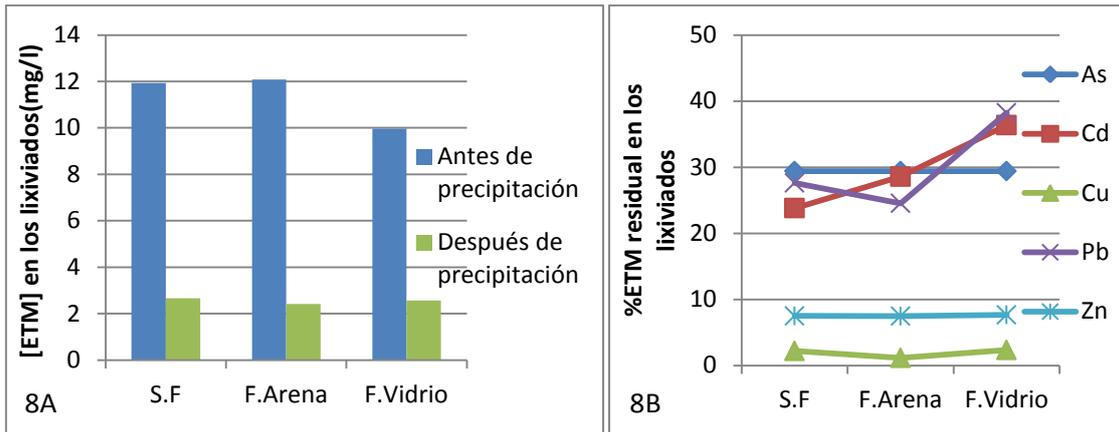


Figura 8: Influencia de la filtración sobre la precipitación de metales:  
 8A. Concentración total de ETM antes y después de la precipitación.  
 8B. Comparación de la tasa residual de cada metal, en las mismas condiciones.  
 Notación: Sin filtración (S.F); Filtración con arena (F. Arena); Filtración sobre fibras de vidrio (F. Vidrio); Elementos traza metálicos (ETM).

La cantidad de ETM que siguen en la disolución después de la precipitación es muy similar para todas las condiciones de filtración. La filtración en fibra de vidrio presenta una retención de una parte de los ETM, principalmente Pb y Cd; sin embargo si compramos los resultados después de la precipitación, esto demuestra que las partículas retenidas en el filtro son también precipitadas por la cal, es por eso que para estos dos metales el porcentaje de elementos traza metálicos residual calculado como  $(C_{\text{antes precipit.}}/C_{\text{despues precipit.}})*100$  en la figura 8B es mayor para el filtro de vidrio; la falta de mejora significativa descarta la opción de implementar una etapa de filtración como pretratamiento en el proceso industrial.

#### 4.1.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ALMACENAJE DE LIXIVIADOS ANTES DE LA PRECIPITACIÓN

El volumen diario de lixiviados que se obtendrá es difícil de determinar, ya que está muy influenciado por las condiciones meteorológicas. Por lo tanto, será necesario almacenar los lixiviados obtenidos en un depósito, cuyo volumen variará considerablemente. Sin embargo, se observó, que tras la lixiviación se forma una capa de precipitado después de 24 horas de almacenamiento. Debemos comprobar si la aparición de esta capa de precipitado antes de añadir el CaO puede perturbar esta etapa.

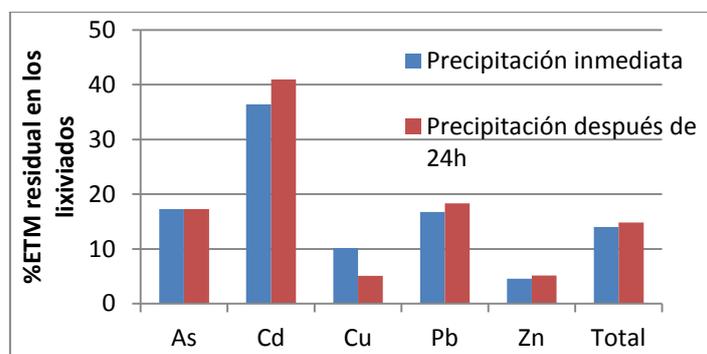


Figura 9: Porcentaje residual de ETM en los lixiviados tras realizar una precipitación inmediata y precipitación tras 24 horas de almacenamiento.

A pesar de la aparición de precipitados en los lixiviados después de 24 h de almacenamiento, el porcentaje de metales en los lixiviados después de la precipitación es muy similar si se añade la cal directamente tras lixiviación o si se almacenan los lixiviados durante 24 horas.

Por consiguiente, el almacenamiento de los lixiviados en el depósito puede realizarse, sin que la aparición de un precipitado antes de añadir la cal perturbe la eliminación de los ETM en la etapa de precipitación.

## 4.2. PRECIPITACIÓN

### 4.2.1. MECANISMOS EN JUEGO EN LA ETAPA DE PRECIPITACIÓN

Con el objetivo de obtener una eficacia máxima en la separación de los ETM por precipitación, es primordial conocer el comportamiento del agente precipitante. Se trata de evaluar si la eficacia de la precipitación de metales se ve influenciada sólo por el pH o si los iones desempeñan un papel importante.

Para poder comprender el funcionamiento de la cal, se realizó una etapa de precipitación con NaOH; esta base fuerte tiene la capacidad de aumentar el pH hasta los valores similares a los de la cal, con una cantidad inferior. En efecto, al realizar los ensayos se observó que, con sólo el 0,4% de NaOH se obtuvo un pH de 12,8, ligeramente superior al pH 12,6 que se obtuvo con un 1,5% de CaO.

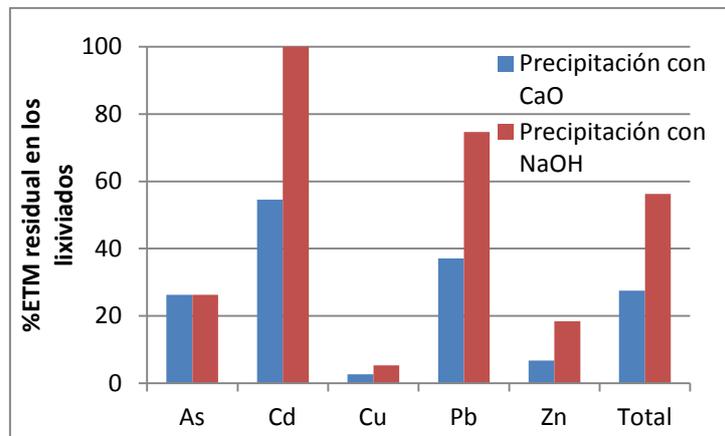


Figura 10: Porcentaje residual de metales en los lixiviados después de precipitación con CaO y NaOH; ETM (Elementos traza metálicos)

En la figura 10 se muestra que los resultados obtenidos con CaO son aproximadamente un 50% inferiores a los que se obtienen en la precipitación con el NaOH. Si se analiza cada metal, la tasa residual en lixiviados es diferente para cada uno, pero siguen la misma tendencia, el porcentaje residual disminuye a la mitad con una precipitación con CaO, en relación con la realizada con el NaOH.

La hipótesis que se formula a partir de estos resultados y basándose en la literatura, es que el  $\text{Ca}^{2+}$  forma un quelato con la EDTA y el  $\text{Na}^+$  forma un complejo. El quelato se distingue del simple complejo por el hecho de que el catión metálico queda fijado al quelante por al menos dos uniones de coordinación definiendo un ciclo con el metal, por consiguiente la constante de enlace con la EDTA es más elevada para el  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\log K_f=10.96$ ) que para el  $\text{Na}^+$  ( $\log K_f=1.66$ ) por

lo tanto el compuesto formado también será más estable. Los gráficos muestran que el EDTA con al  $\text{Ca}^{2+}$  forma una estructura tridimensional y una estructura plana con el  $\text{Na}^+$ .

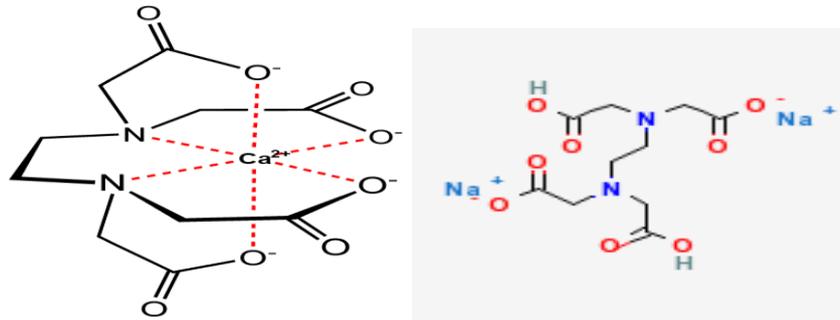


Figura 11: Estructuras del Ca-EDTA y del Na-EDTA [44]

Después de la precipitación con la cal, el quelante debe poder fijar de nuevo los metales; así pues es necesario asegurarse de que todas las constantes de formación metal-EDTA (Anexo 3) son más elevadas que para el Ca-EDTA. Como el EDTA presenta una mayor afinidad por los metales que por el  $\text{Ca}^{2+}$  es posible formular la hipótesis, que se comprobará más adelante, de que la solución de EDTA reciclada mantendrá la capacidad de extracción de metales.

Los resultados obtenidos en el laboratorio y la información encontrada en la literatura permiten concluir que el aumento del pH no es el factor más importante. En nuestra solución, están presentes metales complejados por la EDTA y se trata de separarlos por precipitación. El pH es un factor muy importante en el fenómeno de la precipitación, pero para llegar a romper los quelatos metal-EDTA, el agente precipitante utilizado desempeña un papel primordial. Para las próximas precipitaciones, se utilizará la cal como agente precipitante; será muy importante determinar la cantidad óptima a añadir.

#### 4.2.2. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD ÓPTIMA DE CaO

Con el objetivo de optimizar el proceso industrial, fue muy importante encontrar el mejor compromiso técnico y económico en las concentraciones óptimas de reactivos. Para ello se realizaron los ensayos presentados a continuación, se utilizaron distintas cantidades de cal (0,2 - 0,5 - 1 - 1,5 y 2%) durante la etapa de precipitación.

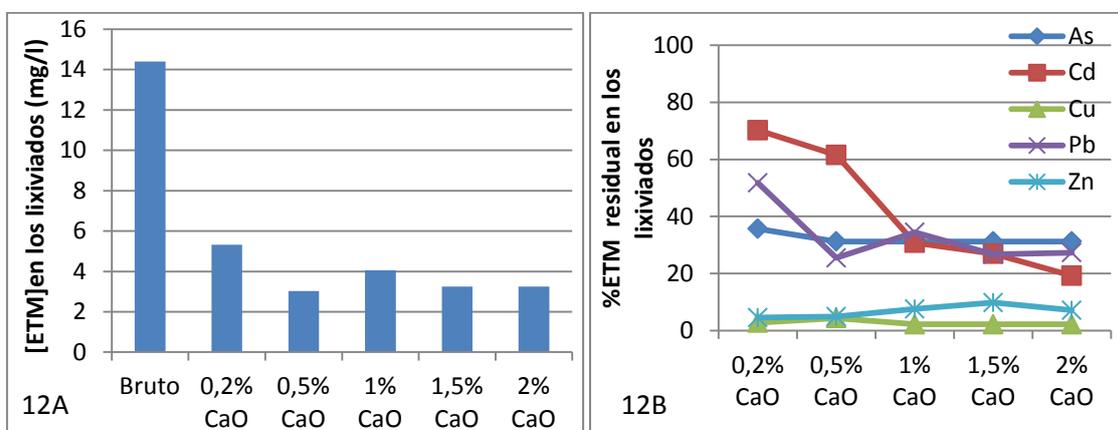


Figura 12: Influencia de la cantidad de CaO sobre la precipitación de metales. A: concentración de  $\Sigma\text{ETM}$  (As+Cd+Cu+Pb+Zn) en el lixiviado; B: Comparación de la tasa residual de cada metal, en las distintas condiciones estudiadas

La cantidad total de metales que permanecen en disolución después de la precipitación se ve poco afectada por el porcentaje de cal utilizado (0,2 a 2%). Para 0,2%, los valores más bajos de metales precipitados pueden explicarse por el hecho de que se está cerca del valor de disolución de la cal. Se puede deducir que es la única fracción disuelta que actúa en la precipitación/decantación.

La observación detallada, elemento por elemento, revela poca diferencia de comportamiento; sólo el valor del cadmio precipitado es más débil para los valores bajos de CaO añadido, pero cabe señalar que el valor medio de Cd presente en los lixiviados como muestra la tabla 1 es muy bajo, por lo tanto está más sujeto a una variación no significativa.

#### 4.2.3. PRECIPITACIÓN CON AYUDA DE LODOS FORMADOS EN LA ETAPA ANTERIOR

A partir de estos ensayos, se trató de comprender el efecto que los lodos de precipitado formados en una anterior decantación, podrían tener en los lixiviados. Este ensayo nos permitirá saber si es útil, necesario, o indispensable eliminar los lodos formados en cada ciclo de producción. Una precipitación con 1,5% de CaO es llevada a cabo sobre un lixiviado obtenido según el protocolo estándar; después de la precipitación, los lodos se extraen y son reutilizados para hacer precipitar los metales en el ciclo siguiente.

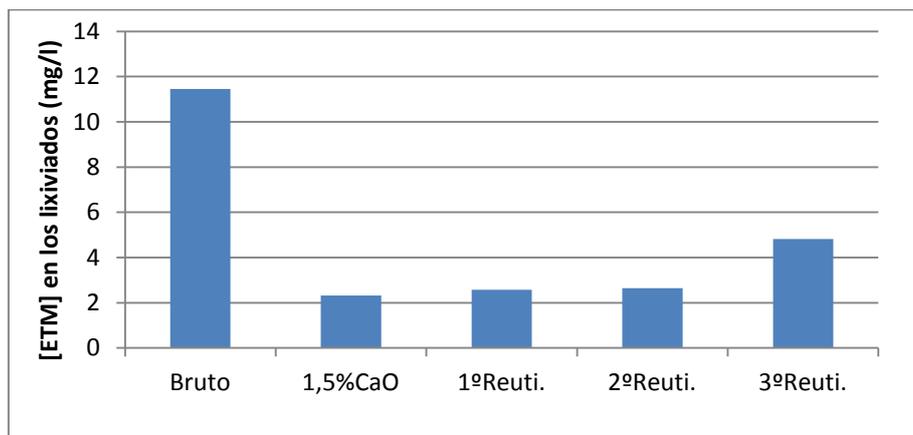


Figura 13: Concentración de los ETM en los lixiviados después de la precipitación con CaO y varias reutilizaciones de lodos.

A partir de la tercera reutilización de los lodos, la precipitación de metales es menos eficaz, pero se puede constatar que los lodos conservan un poder precipitante cercano al de la cal durante las 2 primeras reutilizaciones.

Esto demuestra que la presencia de lodos metálicos ya formados no perturba la etapa de precipitación; este punto podrá ser tomado en cuenta en el diseño del proceso industrial. Por otra parte, esto sugiere que los lodos contienen cal que no ha reaccionado, y por lo tanto, que el 1,5% es una determinación en exceso.

#### 4.2.4. VOLUMEN DE LODOS GENERADOS

Hacer una aproximación de la cantidad de lodos generados durante la precipitación, es importante para calcular la cantidad de lodos que se producirá durante el tratamiento de grandes volúmenes de lixiviados y que será necesario almacenar en nuestro proceso.

La medida visual del volumen de lodos formados fue realizada por un ensayo de precipitación con 0,5% y el 1% de CaO.

Como se muestra en la Figura 14, el volumen de lodos es proporcional a la cantidad de CaO utilizado. Por otra parte, se observa que el volumen decantado se estabiliza de 2 a 3 h.

El nivel del volumen final, en la gama de concentraciones testadas, es proporcional a la tasa de cal, lo que es un argumento más para utilizar la mínima cantidad eficaz de cal en esta etapa.

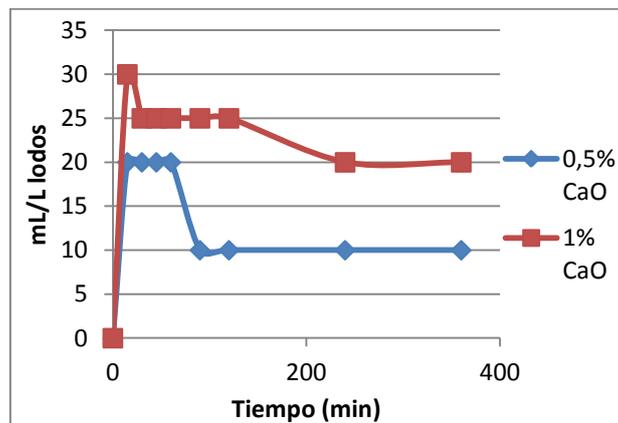


Figura 14: Influencia cantidad de CaO sobre el volumen de lodos formados y evolución en el tiempo

En conclusión, el conjunto de los resultados obtenidos durante los ensayos en esta etapa clave de precipitación nos permiten concluir que el pH no es el único factor influyente y que el calcio desempeña un papel importante en la precipitación de metales en los lodos metálicos. La cantidad total de metales que sigue en la disolución después de la precipitación se ve poco afectada por la cantidad de cal utilizado (0,5 a 2%). En el plano industrial, se puede establecer un límite variable de la cantidad de CaO óptima entre el 0,2% y 0,5%, porque la dosificación de cal en la instalación se realizará de manera menos precisa y por lo tanto será regulada entre estos dos valores. Un exceso de cal podrá volver a ser utilizado en el ciclo siguiente, el único inconveniente es el aumento del volumen de lodo generado.

### 4.3. NEUTRALIZACIÓN

El tratamiento con cal permite separar los elementos traza metálicos del EDTA y extraerlos de la solución acuosa para concentrarlos. Después de la precipitación y separación de los lodos metálicos, se obtiene una solución de EDTA que se va reutilizar en bucle cerrado para riego. Sin embargo, el pH de esta solución, en torno a 12,5, es demasiado básico para una utilización en riego, por lo tanto una etapa de tratamiento antes de la reutilización de la solución de EDTA regenerada es necesaria.

#### 4.3.1. NEUTRALIZACIÓN CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

Después de la precipitación y separación de los lodos metálicos, se realiza una neutralización con ácido clorhídrico, hasta un valor de pH apto para riego (entre 7 y 8).

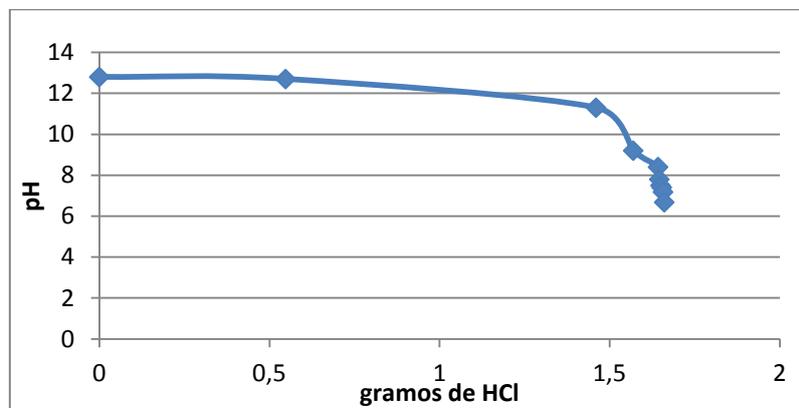


Figura 15: Influencia de los gramos de HCl sobre el pH de la disolución

La cantidad necesaria de HCl es de 1,65 gramos para la neutralización de un litro de solución. Para el diseño de nuestra proceso, esta cantidad aporta demasiados cloruros, que van a acumularse en cada repetición del proceso continuo.

#### 4.3.2. NEUTRALIZACIÓN POR CARBONATACIÓN

Un ensayo de carbonatación mediante aireación de la disolución, demostró la viabilidad de hacer descender el pH hasta valores cercanos a 9. De esta forma, la cantidad de HCl necesario para neutralizar la solución resultante es mucho más baja (véase el cuadro siguiente).

Tabla 4: Influencia de la cantidad de HCl sobre el pH de la disolución

pH	ml HCl/L de disolución
8,7	0
8,04	2
7,6	4
7,35	6
7,14	8
7,04	10

Esta técnica de carbonatación tiene la ventaja de aportar únicamente  $\text{CO}_2$  del aire, limitando la cantidad de cloruros inyectada en la solución en cada ciclo. Esta técnica también permite limitar el stock de reactivo sobre el terreno.

#### 4.3.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE LA ETAPA DE PRECIPITACIÓN SOBRE LA CARBONATACIÓN

Anteriormente se ha estudiado el efecto de la cantidad de cal en la etapa de precipitación. En este párrafo, se tratará de medir los efectos de esta cantidad, en la etapa de neutralización.

A partir de una misma muestra de lixiviado se realizaron tres precipitaciones con distintas cantidades de  $\text{CaO}$  (0,5%, 1%, 1,5%), tras decantación se realizó una filtración para eliminar los lodos formados. Posteriormente se midió el tiempo de carbonatación necesario para neutraliza cada muestra hasta un mismo pH.

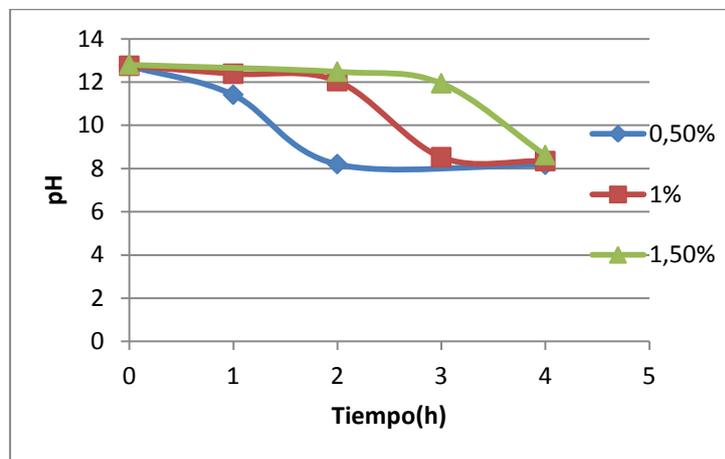


Figura 16: Influencia de la cantidad de  $\text{CaO}$  sobre el tiempo de carbonatación

El tiempo de carbonatación está muy influenciado por la cantidad de  $\text{CaO}$  añadida en la etapa anterior, en consecuencia la utilización de una menor cantidad de cal facilitará también la etapa de neutralización por carbonatación.

#### 4.3.4. COMPARACIÓN DEL TIEMPO DE CARBONATACIÓN POR AIREACIÓN Y POR AGITACIÓN

Dos métodos de aireación fueron comprados en este ensayo, una carbonatación por aireación se realizó con una sonda capaz de generar burbujas en la disolución, la otra se llevó a cabo mediante una agitación con un agitador a hélice de laboratorio. Se realizaron dos ensayos midiendo el pH en función del tiempo de carbonatación.

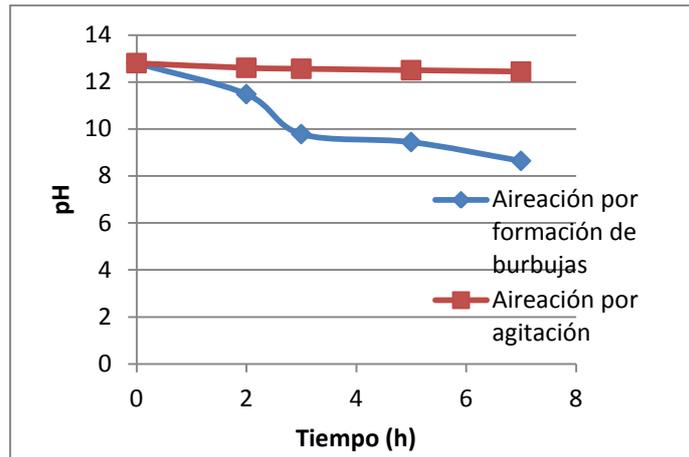


Figura 17: Evolución del pH por carbonatación, con dos sistemas diferentes de aireación.

Se observa que la eficacia de la carbonatación por agitación es más baja que la realizada con la sonda de formación de burbujas, la causa principal es la menor superficie de contacto entre los lixiviados y el aire.

En nuestro proceso industrial, se llevará cabo una neutralización por carbonatación gracias a un sistema de aireación y de difusión para la formación de burbujas; la neutralización con ácido será utilizada por seguridad para perfeccionar el ajuste del pH a valores en torno al 8.

#### 4.3.5. DETERMINACIÓN DEL PODER NEUTRALIZANTE DEL SUELO Y TIEMPO DE CONTACTO

En toda regulación industrial (aquí el pH), sea cual sea el punto de consigna, existe una variación del valor real alrededor de éste. Cuanto más baja deba ser la variación, a su vez más complejo deberá ser el mecanismo de regulación. Ahora bien, en el caso del Phytotertre®, el poder neutralizador del suelo puede aportar una cierta flexibilidad en la regulación del pH. Gracias a este ensayo se trató de cuantificar este potencial.

Dos muestras de lixiviados fueron tratadas con cal, según el procedimiento de precipitación estándar. El pH de estas dos muestras alcalinas fue acidificado con HCl, una hasta 9, la otra hasta pH 6.

Estas dos muestras fueron puestas en contacto con una muestra del suelo de Graulhet, según una proporción L/S de 3. Se midió el pH a intervalos regulares, a fin de seguir sus variaciones en el tiempo.

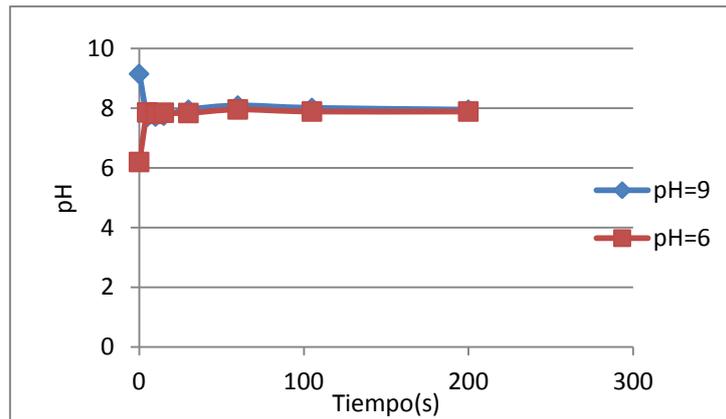


Figura 18: Variación del pH en función del tiempo para llegar a neutralización en contacto con el suelo. Leyenda: suelo en contacto con una muestra de solución de pH 6 / 9

Se observó que el poder neutralizador del suelo actúa muy rápidamente tanto en la muestra más alcalina, como en la muestra más ácida, reduciendo en los dos casos, el pH a 8 en menos de cinco minutos. Estos resultados nos permiten fortalecer el proceso, porque el ratio L/S utilizado aquí corresponde a 150 días de riego del Phytotertre® de 50m<sup>3</sup>. Según esta observación, nuestro proceso es seguro aunque pudiese darse un problema de regulación del pH, limitando el riesgo de que las plantas sean estropeadas.

#### 4.4. VALORACIÓN DEL EDTA

El control de la cantidad de quelante que circula en el sistema es un punto clave para el correcto funcionamiento del proceso, por eso es importante elegir una técnica sencilla de cuantificación.

##### 4.4.1. VALORACIÓN DE LAS FUNCIONES AMINA

El EDTA posee dos funciones amina terciarias. Sin embargo, la mayoría de los métodos de cuantificación de las aminas solo miden las aminas primarias. Las aminas terciarias son en general medidas por diferencia, después de medir el nitrógeno total, por el método Kjeldahl o Dumas.

Estos métodos, sin embargo aportaron resultados poco coherentes y parecen difícilmente compatibles con una medida que debe realizarse sobre el mismo terreno de la instalación industrial.

##### 4.4.2. VALORACIÓN COLORIMÉTRICA

El método elegido para determinar la cantidad total de EDTA que queda en los lixiviados es la valoración con FeCl<sub>3</sub> y ácido sulfosalicílico como indicador.

La preparación de las disoluciones y la realización del análisis han sido descritas en el apartado procedimiento experimental.

Tres disoluciones de EDTA de concentración conocida (1, 5 y 10 mmol/l) fueron preparadas y valoradas por el método descrito; se tomó nota de la inversa del volumen de disolución utilizado hasta el cambio de color.

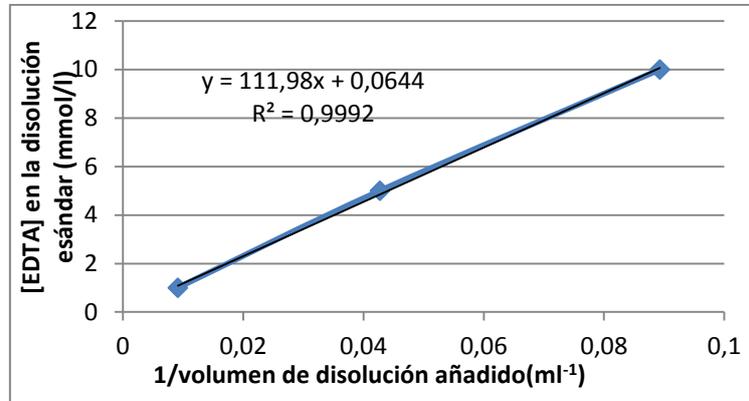


Figura 19: Relación volumen de EDTA añadido hasta cambio de color con la concentración de EDTA.

La correlación entre la inversa del volumen de solución añadida y la concentración de EDTA es muy fuerte, por lo tanto este método permitirá determinar de una forma segura la concentración de EDTA en nuestras disoluciones de concentración desconocida a partir de la relación:

$$[\text{EDTA}] \text{ (mmol/l)} = 111,98 \times 1/\text{ml añadidos} + 0,0644$$

#### 4.4.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE VALORACIÓN DEL EDTA A LOS LIXIVIADOS

Con el fin de dimensionar las necesidades de EDTA del proceso industrial en los controles rutinarios, se debe cuantificar la cantidad perdida durante un ciclo de tratamiento completo del lixiviado.

##### Por colorimetría

La medida por el método colorimétrico con ácido sulfosalicílico demuestra que una muestra de lixiviado después de sufrir las etapas de precipitación y neutralización de manera sucesiva, posee todavía un 90% del EDTA introducido en los lixiviados de partida.

##### Confirmación experimental

A semejanza de lo que ocurrirá en el momento de la sucesión de ciclos de tratamiento de lixiviados en la instalación industrial, se ha reutilizado el producto de lixiviado regenerado después de sufrir un ciclo completo de tratamiento, para lixiviar una segunda muestra de suelo. De esta forma se pudo comprobar, cómo la capacidad de extraer metales del suelo del producto de lixiviación regenerado es casi equivalente a la de la solución lixivante fresca.

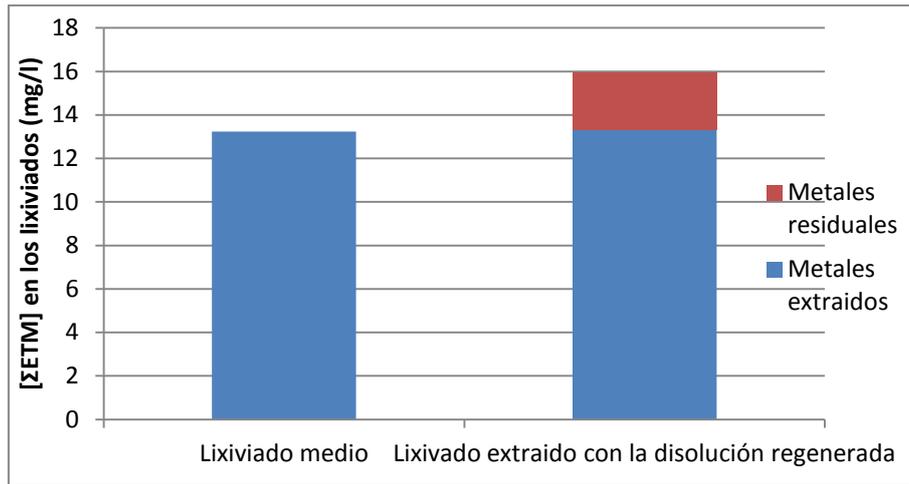


Figura 20: Comparación concentración media de metales en los lixiviados con la concentración en los lixiviados extraídos a partir de la solución regenerada; ETM (Elementos traza metálicos)

La cantidad total de metales es superior en los lixiviados obtenidos con la solución regenerada, pero hay que tener en cuenta la cantidad de metales residuales presentes después del primer ciclo de regeneración. Así pues, haciendo esta diferenciación en la cantidad total de metales en los lixiviados obtenidos con la disolución regenerada, se observa que las dos tasas de metales extraídos son muy similares, por tanto se puede concluir que la solución de EDTA recuperada mantiene un poder de extracción muy similar a la solución EDTA original.

#### 4.5. VALIDACIÓN DE LAS ELECCIONES TÉCNICAS EN CONDICIONES REALES

En todas las experiencias realizadas hasta ahora, las técnicas han sido probadas sobre muestras de lixiviados normalizados, generados en un proceso de lixiviación de 1 h, según el protocolo de laboratorio. Antes de pasar a la construcción de la instalación piloto, es preciso validar cada elección sobre muestras que se aproximen lo más posible a los fluidos en circulación en la instalación piloto.

Los lixiviados obtenidos en el agitador de inversión presentaban la ventaja de poder producirlos según la demanda necesaria en los ensayos de manera reproducible, y sin las limitaciones del cultivo de los pélagoniums.

##### 4.5.1. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LOS LIXIVIADOS DE PELARGONIUM

ECOLAB, socio del proyecto DéPLAss metales, nos proporcionó las muestras de lixiviados, obtenidos en los cultivos en invernadero de Pelargonium sobre suelo de Graulhet. Los metales en disoluciones en estos lixiviados, han sido cuantificados antes y durante las distintas etapas del proceso de tratamiento. Se llamarán lixiviados a los obtenidos en el laboratorio y percolados a los obtenidos en los cultivos de Pelargonium por ECOLAB.

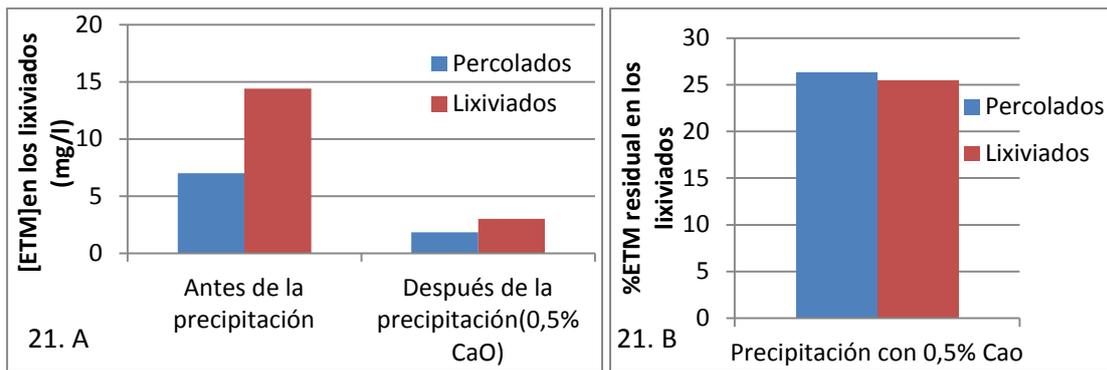


Figura 21: A. Concentración de los ETM (Elementos traza metálicos) en los lixiviados y percolados antes y después de la precipitación. 21. B. Porcentaje residual de ETM en los lixiviados y percolados

El contenido de metales es el doble en los lixiviados obtenidos en el laboratorio, este hecho puede explicarse porque ECOLAB ha utilizado una disolución de EDTA y de ácidos fulvicos para el riego de los Pelargonium con una concentración 5 mmol/l de EDTA

Si se comparan los resultados del porcentaje de metales residuales en los percolados de Pelargonium y en los lixiviados obtenidos en el agitador la diferencia es muy baja. Por lo tanto se llegó a las conclusiones siguientes:

- Los lixiviados sintéticos creados al laboratorio son una buena reproducción de los percolados que se obtendrán en los cultivos del proyecto piloto.
- Los resultados de los ensayos obtenidos sobre los lixiviados pueden extrapolarse a los percolados.

#### 4.5.2. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS CON EL AGUA OBTENIDA EN EL POZO DE GRAULHET

Como se ha descrito en materiales y métodos, las experiencias en el laboratorio han sido realizadas con agua destilada. Sin embargo en la aplicación industrial, por razones técnicas y prácticas, se utilizará el agua de un pozo que se encuentra situado al lado del Phtotertre® en Graulhet.

Se tomó una muestra del agua de este pozo que posteriormente fue utilizada para realizar una lixiviación y comparar los resultados obtenidos con las lixivaciones realizadas con agua destilada.

Una disolución de EDTA de concentración 10 mmol/l ha sido realizada con agua del pozo y utilizada para una lixiviación estándar, seguida de una precipitación con una cantidad de 0,5% de CaO, en las mismas condiciones que los análisis realizados anteriormente.

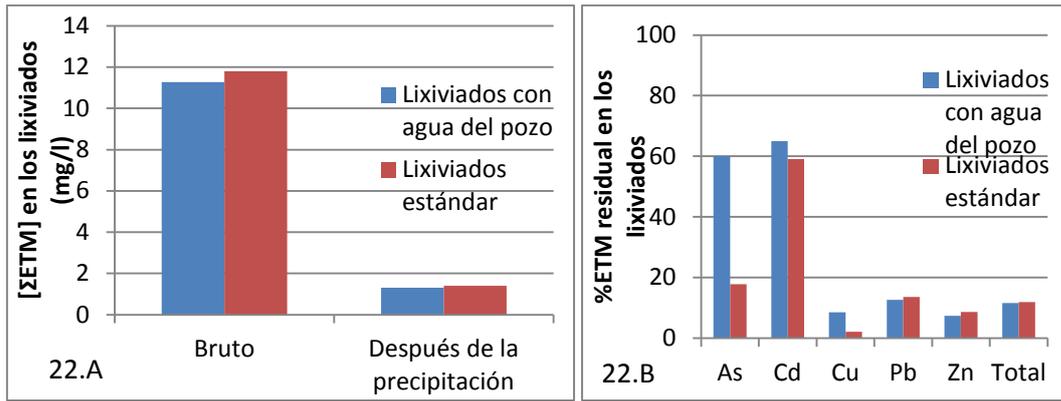


Figura 22: Comparación de los contenidos de ETM en los lixiviados con agua destilada y el agua del pozo. 22. A. Concentración antes y después de la precipitación; 22.B. Porcentaje residual después de la precipitación

La cantidad total de metales extraídos es muy similar en las dos experiencias. La gran diferencia es el porcentaje de arsénico, este hecho puede explicarse ya que la concentración de este metal es muy baja en relación con los demás: la diferencia es del orden de 0,004 mg/l con el 45% de incertidumbre, en general, se puede concluir que los resultados obtenidos son muy similares

#### 4.6. CREACIÓN DEL PROCESO INDUSTRIAL A PARTIR DE LOS ENSAYOS EN LABORATORIO

Al mismo tiempo que se realizaban los ensayos en el laboratorio, se comenzó la construcción del Phytotertre® y el montaje de la filial de tratamiento de lixiviados en Graulhet. Para albergar el proceso industrial del tratamiento de los lixiviados, por un lado, y un laboratorio y oficina, dos cabañas de madera han sido construidas al lado del Phytotertre®. En la descripción de la construcción de la filial de tratamiento, las preconizaciones resultantes de los ensayos realizados en el laboratorio están descritas en azul.

##### 4.6.1. ACONDICIONAMIENTO DE LA PARCELA Y DISPOSICIÓN DE LAS TIERRAS CONTAMINADAS



Construcción del fondo de la parcela



Instalación de la membrana



*Colocación de las tierras contaminadas en el Phytotertre®*

#### **4.6.2. PUESTA EN MARCHA DEL DISPOSITIVO DE RIEGO**



*Sistema de riego+ Cubierta vegetal*

#### **4.6.3. PLANTACIÓN DE LOS PÉLARGONIUMS SOBRE EL PHYTOTERTRE® Y CONSTRUCCIÓN DELASCABAÑAS**



#### 4.6.4. CONSTRUCCIÓN DE LA FILIAR DE TRATAMIENTO

Las etapas principales son las siguientes:

- Los lixiviados recogidos en el drenaje del Phytotertre® son extraídos y enviados al depósito de almacenaje, de 8 m<sup>3</sup>, que sirve para desconectar el volumen de lixiviados recogido, y que estará sujeto a las variaciones climáticas, del volumen de tratamiento posterior que será siempre el mismo. La decantación natural de las arcillas que puedan producirse en el depósito no perturba la continuación del proceso.



Tanque de almacenaje de lixiviados

- El proceso se regula por un dispositivo automático; un volumen de aproximadamente 1 m<sup>3</sup> es tratado en cada ciclo. Cada transferencia entre cada etapa es realizado por medio de una bomba, controlada por los niveles de depósitos receptores y emisores.

- El tratamiento comienza añadiendo el CaO: 0,2% a 0,5%, de cal serán inyectados y mezclados con los lixiviados, durante 15 min. La dosis será regulada entre estos dos valores en función de los controles periódicos y de la cantidad en exceso del fondo, puesto que se ha demostrado que un ligero exceso no perturba, e incluso contribuye en el ciclo de precipitación siguiente.



Dosificador de CaO

- Después de la agitación y mezcla, un tiempo de decantación permite la aparición y decantación de los hidróxidos de metal y sales de calcio, en forma de flóculos, que pueden decantar en el fondo cónico del depósito. Los lodos metálicos concentrados serán regularmente recogidos del fondo y almacenados en un tanque. Estos lodos metálicos se enviarán a una ISDD al final de proyecto



**Precipitación : depósito de mezcla y de decantación**

- Después de la etapa de precipitación con cal, la disolución contiene 60-70% de menos de ETM, pero presenta un pH alcalino incompatible con el uso de riego.



**Carbonatación :depósito equipado de un inyector de burbujas**

- Una etapa de carbonatación gracias al  $\text{CO}_2$  del aire es realizada mediante la inyección de burbujas de aire en la solución. El carbonato de calcio producto será recogida periódicamente y eliminado con los lodos de precipitación con cal.

- Antes del riego, la neutralización final **con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico** se realiza en un cuarto depósito, con el fin de garantizar que el pH este en torno a un valor compatible con el riego (alrededor de 8). Este paso es controlado para una sonda de medición del pH.



**Neutralización : depósito equipado con un agitador y una bomba para la dosificación de HCl**

- La cantidad de EDTA se ajustará de manera periódica después de una **valoración manual con ácido sulfosalicílico y  $\text{FeCl}_3$**

## 5. CONCLUSIÓN

La lixiviación de la solución quelante a través del suelo permite extraer, poco a poco, los metales en forma iónica, sin embargo genera una gran cantidad de agua, rica en EDTA y contaminada con elementos traza metálicos. El objetivo de este proyecto ha sido elegir los parámetros óptimos con el fin de validar y dimensionar la construcción de un proceso de tratamiento para el reciclaje y la regeneración de lixiviados. Es decir, determinar las mejores condiciones y etapas para poder separar por una parte los metales pesados haciéndolos precipitar y por otra el EDTA en disolución que será reutilizado para volver a extraer los metales del suelo contaminado en un proceso continuo.

Se han estudiado diversas etapas clave del proceso de tratamiento de lixiviados. Los objetivos fijados durante la creación de este proceso de tratamiento y reciclado de lixiviados, a partir de los parámetros y resultados obtenidos en los experimentos realizados en el laboratorio, han sido cumplidos en el tiempo y con los medios disponibles.

Los lixiviados colectados contienen metales en forma iónica. Se ha elaborado un proceso continuo, que permite extraer los elementos metálicos y concentrarlos gracias a un tratamiento con cal. Se ha demostrado, en la etapa de precipitación, que el pH no es el único factor influyente y que el calcio desempeña un papel importante en la precipitación de metales.

Se han trabajado muchos parámetros de esta etapa clave, la cantidad de cal óptima ha sido determinada entre un 0,2% y un 0,5%, la dosis será regulada entre estos dos valores en función de los controles periódicos y de la cantidad en exceso del fondo, puesto que se ha demostrado que un exceso de cal puede ser reutilizado en el ciclo siguiente, el único inconveniente es un aumento del volumen de lodos generados.

Tras la precipitación y extracción de los lodos metálicos, se obtiene una disolución donde todavía está presente la mayor parte de EDTA de partida (~90%). Esta solución se reutiliza en bucle cerrado para el riego y la reextracción de metales presentes en el suelo contaminado. El principal punto a corregir es que, después de la etapa de tratamiento de los lixiviados con cal, se obtiene una solución a pH muy básico ~12,5 que no es utilizable para riego.

Se ha elaborado una técnica que permite reducir el pH por carbonatación, con un ajuste final con HCl. La técnica de carbonatación permite hacer descender el pH hasta un valor cercano a 9, gracias a la acidificación con el CO<sub>2</sub> del aire, por una simple ventilación. En el plano industrial, hemos probado un aparato de inyección de aire y rampas perforadas, para generar una importante formación de burbujas que incrementen la superficie de contacto aire/agua. La duración real de la carbonatación aún debe ser validada en las condiciones industriales para determinar la duración del tiempo de tratamiento por ciclo.

En una última etapa el pH es ajustado a 8, con una aportación de HCl, regulada por una sonda de medición del pH. Después de esta última etapa se obtiene una solución que es apta para reutilizarse para el riego y volver a iniciar el ciclo en bucle cerrado de tratamiento.

Los ensayos con el procedimiento elaborado en el laboratorio, han demostrado que el 90% de EDTA (~) permanece en los lixiviados. Para realizar la valoración del EDTA y los análisis periódicos que nos permitan saber si es necesario realizar una aportación de EDTA, hemos adaptado una técnica de determinación colorimétrica con  $\text{FeCl}_3$  y ácido sulfosalicílico como indicador. Los ensayos de laboratorio han permitido elegir las etapas y parámetros óptimos para el diseño de nuestro proceso de tratamiento de los lixiviados al nivel industrial. A la hora de la redacción de esta memoria la instalación de la filial de tratamiento en la instalación industrial piloto, que incluye un Phytotertre® experimental de 100 m<sup>2</sup> está en curso de construcción, permitirá la validación industrial de los fenómenos testados y validados en el laboratorio.

## 6. PERSPECTIVAS

Durante la realización de los ensayos de laboratorio y la redacción de esta memoria, se instaló el Phytotertre® y se realizó la plantación de 1006 'Pelargonium capitatum 'attar of rosas y la construcción de las dos cabañas. En la primera, la instalación del proceso de tratamiento de los lixiviados está en curso de validación técnica, el segundo contendrá la oficina y el laboratorio donde se realizarán los análisis periódicamente. El principal tema que queda por profundizar, para optimizar la creación de la cadena de tratamiento y reciclado de lixiviados, es la realización de los ensayos experimentales sobre una larga duración y en condiciones reales. La validación y el seguimiento a un nivel industrial de los fenómenos reflejados en el laboratorio permitirán realizar la validación y proceder a la realización de las modificaciones o mejoras posibles.

A nivel general, se debe todavía mejorar la industrialización del proceso, por ejemplo, mediante la creación de un mecanismo de plantación automatizado. Este punto mejorará la rentabilidad industrial del proceso.

Una vez el suelo haya sido tratado, la biomasa de Pelargoniums se utilizará para la extracción de aceites esenciales y se realizará un estudio de mercado para este producto. El socio LCA deberá validar el método de extracción sobre la materia vegetal bruta y caracterizar el producto obtenido.

A nivel de la solución de riego, es necesario fijar un equilibrio entre el EDTA y ácido fúlvico a utilizar. El primer favorece la extracción de metales como lixiviados y el segundo refuerza la producción de biomasa vegetal por los Pelargoniums.

La extracción de arsénico en la lixiviación es un punto a mejorar, ya que se ha comprobado que la cantidad extraída de este metaloide es muy baja en relación con los otros ETM. La implantación de otra especie vegetal con una mejor capacidad de extracción de arsénico, como complemento del Pelargonium podrá ser estudiada.

A nivel de la normativa, el Phytotertre® debería estar sujeto a autorización, según la rúbrica 2790.2 de la nueva Nomenclatura del ICPE. Para la creación del Phytotertre® de dimensión industrial, será necesario realizar un dossier de solicitud de autorización con un estudio del impacto, del peligro y de la seguridad.

La ciudad de Graulhet tiene como perspectivas la mejora de la comunicación del proyecto. Algunas participaciones en programas de radio han sido realizadas y también la instalación de carteles informativos.



Figura 23: Carteles informativos en Graulhet

Como complemento del método de determinación del EDTA, un balance de la biodisponibilidad, cantidad fijada en el suelo y duración de vida deberá realizarse para saber cómo se comportará en el suelo. Un balance de materia será también realizado para conocer finamente la cantidad de metales que se acumulan en las tierras, en las partes aéreas de la planta y la cantidad extraída en los lixiviados. Por último, el análisis del ciclo de vida permitirá realizar una evaluación medioambiental del proceso, cuantificable y comparable.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADEME : "Traitement biologique des sols contaminés recherche et innovation ". 2006 ; "Les pyrotechnologies appliquées aux sites et sols pollués :Etat de l'art et guide de mise en oeuvre". 2012 ; "Traitement biologique par biotertre sur site". 2013.
- [2] Agence Nationale de la Recherche : "Programme écotechnologies et développement durable". N° de dossier: ANR-08-PRECODD-00. 2008.
- [3] Alkorta, L.et al.: "Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metal". Reviews in Environmental Science and Bio/Technology vol 3,55-77. 2004.
- [4] Alloway, B. J.: "Heavy metals in soils". Blackie academic & professional.1995.
- [5] Anderson, C. W. N.; Stewart, R.B.; Simcock, R.: "Harvesting a crop of gold in plants Brooks ". Nature. 1998.
- [6] Arshad, M.et al.: "A field study of lead phytoextraction by various scented Pelargonium cultivars". Institut National Polytechnique. 2008.
- [7] Arshad, M. : "Phytoextraction du plomb par les Pélargoniums odorants :Interactions sol-plante et mise en place d'outils pour en comprendre l'hyperaccumulation". Institut National Polytechnique .2009.
- [8] Baize, D.: "Eléments traces dans les sols - Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités". Courrier de l'environnement de l'INRA n°57.2009.
- [9] Barnes, J.D.et al. : "Analyse chimique quantitative de Vogel". De Boeck.2005.
- [10] Basol.: "Pollution des sols" .(<http://basol.developpement-durable.gouv.fr>)
- [11] Basias.: "Inventaire historique de sites industriels et activités de services" : (<http://basias.brgm.fr/>)
- [12] Blaylock, M.J.et al.: "Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil applied chelating agents" . John Wiley & Sons .1997.
- [13] Behra, P.; Sigg, L. ; Stumm, W. : "Chimie des milieux aquatiques" .Dunod. 2006.

- [14] Cadière, F. et al. : " Annexe technique à la décision n°1372C0004 entre l'ADEME et Valgo" .Proyecto Déplass métaux - Démonstrateur de PhytoLixiviation Assistée des Métaux, 6. 2013.
- [15] Cecchi, M. et al.: "Multi-metalcontamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant". Geoderma.2008.
- [16] CNRS, INRS, CARSAT, CRAM, et CGSS. : " Tanneries et Mégisseries". Fiche d'aide au repérage, FAR 17,1-2. 2013.
- [17] Comisión Europea : (<http://ec.europa.eu> )
- [18] Commune de Graulhet. : " Exemplarité du chantier de la plaine de millet" .2014.
- [19] Cunningham. et al.: "Remediation of contaminated soils and sludges by green plants". Institut National Polytechnique.1995.
- [20] Dictionnaire environnement : (<http://www.actu-environnement.com/>)
- [21] Ecolab: "Présentation Ecolab" . 2013. (<http://www.ecolab.omp.eu/presentation>)
- [22] Harris, D.C.: "Quantitative chemical analysis". Freeman and company. 2007.
- [23] Herbert, K.; Oliver, K.: "Pharmacological profile of extracts of Pelargonium sidoides". Phytomedicine, 10, 18-24.2003.
- [24] Jeannot. et al.: "Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués". Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 98-F-108 et de la convention MATE 23/98 - étude n°4,15. 2000.
- [25] Jenny, H.: " The soil resource". Springer- Verlag. 1980.
- [26] Kabata-Pendias, A. ;Pendias ,H.: " Trace éléments in soils and plants". CRC PressLLC.1992.
- [27] Kirpichtchikova, T.: "Phytoremediation par jardins filtrants d'un sol pollue par des métaux lourds" .Tesis doctoral. 2009.
- [28] Laurent, E.A.: "Phytolixiviation du plomb par les Pélargoniums odorants, en presence de chélatants :Etude préalable à la mise en place d'un Phytotertre®". Proyecto fin de carrera. 2013.
- [29] Legrand, C. : "Traitement des sites et sols pollués".Territorial editions. 2006.

- [30] Lis-Balchin, M.; Dean.R.L.: "Antimicrobial effects of hydrophilic extracts of Pelargonium species".Lett. Appl. Microbiol, 23, 205-207.1996; "Growing pelargoniums in the garden, conservatory and for shows".Geranium and Pelargonium,92. 2002.
- [31] Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-Sites-et-sols-pollues-.html>
- [32] Morel, J. L : " Dossier pour la science n° 77 ". 2012 : [http://www.pourlascience.fr/ewb\\_pages/a/article-de-nombreuses-especes-de-plantes-aident-a-ameliorer-l-etat-des-sols-pollues-c-est-la-phytoremediation-30460.php](http://www.pourlascience.fr/ewb_pages/a/article-de-nombreuses-especes-de-plantes-aident-a-ameliorer-l-etat-des-sols-pollues-c-est-la-phytoremediation-30460.php)
- [33] Pilon-Smith.: "Phytoremediation". Annual Review of Plant Biology. 2005.
- [34] Range, C. M.et al.: "Rare exitary amino acid from flower of zonal geranium responsible for paralyzing the Japanese beetle" .PNAS.2011
- [35] Robinson.et al.: " The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator Berkheya coddii for phytoremediation and phytomining ". Tesis doctoral.1997.
- [36] Saraswathi, J.: "Phytopharmacological importance of Pelargonium species".Journal of Medicinal Plants Research, 5(13), 2587-2598.2011
- [37] Shahid, M.: "Induction de la phytotoxicité du Plomb chez Vicia faba L.: rôles de l'absorption et de la spéciation". Tesis doctoral. 2000.
- [38] Soil Science Society of America. Madison .1998.
- [39] Stancheva, I.et al.: "Antioxidant Capacity of Sage Grown on Heavy Metal-Polluted Soil". Russian Journal of Plant Physiology, 57(6),799-805.2010.
- [40] Sterckeman, T. ; Ouvrard,S. ; Leglize,P. : "Phytoremédiation des sols".Dans Technique de l'ingénieur - bio5300,8. 2011.
- [41] Sylvestre, J.: " Poster : Pilote de dépollution Déplass métaux". 2014.
- [42] Thannberger, L. : "Phytotertre: la phytoextraction efficace des métaux lourds". Conferencia Intersol. 2013.
- [43] Thannberger, L.et al. : "Procédé de dépollution par phytolixiviation d'éléments traces métalliques de sols industriels en présence de Pélargonium odorants".Dossier de soumission.2013.
- [44] Universidad Nacional de Callao : <http://www.unac.edu.pe>

- [45] Weast, C.: "Handbook of chemistry and physics". CRC Press. 1987.
- [46] Webber, M.D.et al.: "Contamination of agricultural soils".D.F Acton and L.J. Gregorich. 1995.
- [47] Zhuang, S.R. et al.: "Effect of citronellol and the chinese medical herb complex on cellular immunity of cancer patients receiving chemotherapy/radiotherapy".  
Phytotherapy Research, 23,785-790.2009.

## ANEXO 1: AMPLIACIÓN TÉCNICAS DE FITORREMEDIACIÓN

La planta puede considerarse como un sistema biológico de bombeo y filtración, accionado por el sol, que tiene capacidades inherentes de absorción, degradación y almacenamiento. Las raíces pueden encontrar, alterar y mover, elementos y compuestos contra gradientes químicos importantes. Las superficies de las raíces soportan bio-films bacterianos activos y extensiones fúngicas que aumentan significativamente la superficie de contacto con el suelo y las capacidades metabólicas de la planta. En el transcurso de la evolución las plantas han desarrollado mecanismos para adaptarse y multiplicarse en condiciones hostiles. Algunas plantas han adoptado mecanismos en sus raíces que permiten inmovilizar los metales en las raíces y disminuir su transferencia a las hojas donde los metales serían tóxicos. Otras plantas han desarrollado mecanismos complejos para tolerar, absorber y acumular en sus tejidos cantidades significativas de metales [27].

### A1.1.TIPOS DE FITORREMEDIACIÓN

Las diversas estrategias de fitorremediación son las siguientes:

- **La fitoestabilización** es una técnica in situ de estabilización, basada en la utilización de plantas. No es una técnica de descontaminación, pero es una forma de gestionar los suelos contaminados mediante la estabilización de los elementos metálicos del suelo. Esta técnica consiste en implementar una cubierta vegetal que reduzca la movilidad de los contaminantes y por lo tanto el riesgo de dispersión.
- **La fitoextracción** consiste en la utilización in situ de plantas que son capaces de acumular elementos traza metálicos en sus partes aéreas recolectables, permitiendo reducir la concentración de los contaminantes en el suelo, además de contribuir a su descontaminación.
- **La fito/rizodegradación** es una técnica in situ que utiliza las plantas y microorganismos para degradar los contaminantes orgánicos por mineralización [1]. La fitodegradación se estudia contra los contaminantes orgánicos que resisten la degradación natural, notablemente los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Esta técnica es también utilizada contra los disolventes clorados.

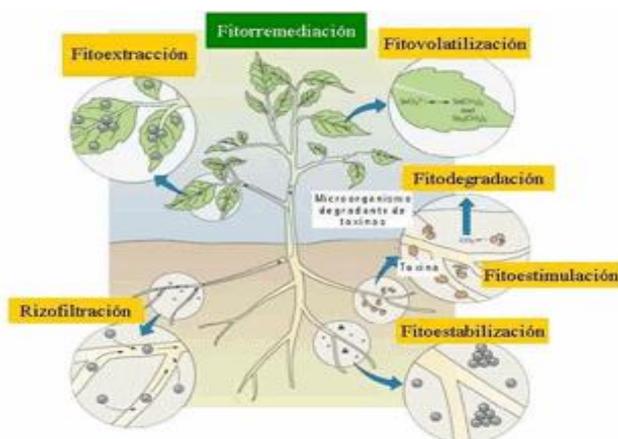


Figura A1.1: Principales técnicas de fitorremediación [33].

- **La fitovolatilización** consiste en la utilización de plantas para absorber los compuestos indeseables, que son además “transpirados” a través de la planta. Sean minerales, como el Selenio, o sean compuestos orgánicos de baja masa molecular, como el tricloroetileno y el pentacloroetileno. Estas sustancias pasan a la savia de la planta a través de la cual son transportadas hasta las hojas, donde por diversos mecanismos, se evacúan hasta la atmósfera [32].
- **La fitoestimulación** consiste en una estimulación de la actividad de biodegradación de los contaminantes orgánicos a nivel de las raíces: normalmente se produce gracias al aumento de la infiltración de las aguas de aireación a través del sistema de raíces.

### **A1.2. VENTAJAS DE LAS FITOTECNOLOGÍAS**

Las principales ventajas de estas técnicas son:

- Su adecuación con los principios del desarrollo sostenible. Su aplicación se ve beneficiada de un eco favorable de la opinión pública.
- La posibilidad de una valorización agraria.
- La posibilidad de una gestión in situ de las tierras en comparación con las técnicas que requieren excavación y transporte.

Además, el aporte de una cobertura vegetal, cualquiera que sea el método utilizado, es fundamental para limitar la erosión del suelo, la lixiviación de los elementos tóxicos y mantener o restablecer una microflora y una microfauna adaptada, que guarden la funcionalidad de los suelos [1].

## ANEXO 2: FOCUS SOBRE LA FITOEXTRACCIÓN DE METALES

En el caso concreto de los metales pesados, los fuertes vínculos con la matriz sólida de los suelos hacen difícil su extracción, las vías químicas y físico-químicas conducen siempre a una modificación drástica de las propiedades del suelo. En estas condiciones, la reutilización de los suelos como soporte de vegetación para fines paisajísticos o de producción agrícola se ve a menudo comprometida.

La extracción de metales depende de su disponibilidad para las plantas. Los elementos traza metálicos son más o menos disponibles en función de su especiación química, es decir de la forma en que se encuentren. Algunos metales están más disponibles (Cd, Ni, Zn, As, Se, Cu) que otros (Pb, Cr, U) [3]. La disponibilidad de los metales depende de las características del suelo (pH, granulometría, contenido de materia orgánica) y de la capacidad de la planta para movilizar los metales en las raíces o por la adición de un quelante [7]. La biodisponibilidad de los metales es más baja en los suelos arcillosos, seguido de los suelos arcillosos-limosos, luego limosos y por último arenoso [46].

### A2.1. MECANISMO

La fitoextracción es una técnica in situ de descontaminación basada en la utilización de las plantas capaces de acumular contaminantes en sus partes aéreas. Las plantas, mediante sus raíces, absorben los contaminantes del suelo y los transfieren a sus partes aéreas (tallos, hojas) donde se almacenan.

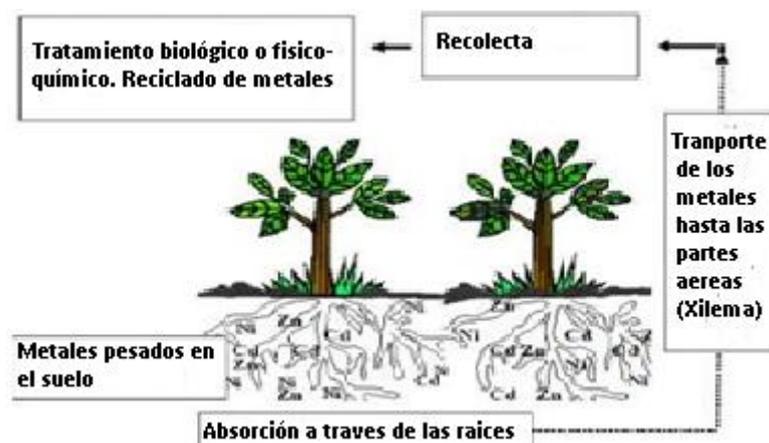


Figura A2.1: Representación esquemática del proceso de fitoextracción de metales pesados.

Esta técnica utiliza la capacidad de las plantas acumuladoras para extraer los metales del suelo y de los sedimentos. Se basa en el cultivo de plantas con alta tolerancia a los metales y que poseen la capacidad de acumular y concentrar los metales en sus partes aéreas [1].

Después de recolectar las partes aéreas, y concentrar los metales mediante tratamientos térmicos, químicos o microbiológicos estos pueden ser recuperados y reutilizados con finalidad económica [35].

La eficacia de la fitoextracción reside en la capacidad de las plantas para concentrar los contaminantes en sus partes aéreas y producir una fuerte biomasa. El producto de la

concentración de contaminantes por la biomasa producida por unidad de superficie corresponde al rendimiento de la extracción.

## **A2.2.ELECCIÓN DE LAS ESPECIES VEGETALES**

Las plantas son seleccionadas por su capacidad para transferir y almacenar los contaminantes en sus partes aéreas (tallos y hojas). La biomasa aérea producida debe ser cosechada para retirar definitivamente del emplazamiento los contaminantes extraídos. El tratamiento de la biomasa enriquecida de contaminantes es objeto de investigaciones.

Idealmente, las especies vegetales utilizadas para la fitoextracción deben poseer las características siguientes:

- Transferencia significativa de contaminantes hacia las partes aéreas.
- Crecimiento rápido y producción de biomasa elevada.
- Resistencia a los agentes contaminantes.
- Fácilmente recolectables.

## **A2.3. LA HIPERACUMULACIÓN EN LAS PLANTAS**

Las hiperacumuladoras son plantas capaces de almacenar en sus partes aéreas concentraciones de contaminantes al menos diez veces más elevadas a las que normalmente se encuentran en las plantas que se desarrollan en el mismo suelo. En relación con los conocimientos actuales, dichas plantas son poco frecuentes en el reino vegetal.

Dado que las especies hiperacumuladoras solo almacenan, en general, un único elemento metálico, en el caso de la multicontaminación metálica, puede considerarse la posibilidad de seleccionar varias especies con capacidad de almacenamiento complementarias. A excepción de algunas especies, las hiperacumuladoras son plantas de lento crecimiento y más baja biomasa que las especies no hiperacumuladoras [1].

La planta ideal para la fitoextracción debe ser capaz de absorber altos contenidos en metales y acumularlos en las partes recolectables [12]. Las plantas deberán ser preferentemente:

- De ciclo corto o perenne para permitir varias cosechas de las partes aéreas, enriquecidas con contaminantes, durante el año.
- De especies locales adaptadas a las condiciones climáticas del sitio.
- No apetentes (atractivas) para no ser comidas por los animales herbívoros, para así impedir la transferencia de contaminantes en la cadena alimentaria [1].

Actualmente, los mecanismos de hiper-acumulación son aún poco conocidos debido a la falta de herramientas genómica y moleculares. Sólo unas pocas plantas como “*Arabidopsis Halleri*” (acumuladora de Zn y de Cd) y “*Thalpi Caerulescens*” (acumulador de Pb, Zn y Cd) han constituido modelos de estudio moleculares. Los genes implicados en la regulación de la absorción, de la translocación y de la neutralización de metales han sido identificados en estos

modelos. El Pelargonium es reconocido como hiper-acumulador, pero los mecanismos celulares y moleculares implicados en este proceso no son conocidos [7].

#### A2.4. ELECCIÓN DEL PELARGONIUM

El Pelargonium ha sido reconocido por su capacidad de extracción de metales, capacidad de crecer sobre un suelo contaminado por metales y el aumento de la biodisponibilidad de metales gracias a la acidificación vinculada al sistema de sus raíces, fue elegido para el proyecto “DePláss metaux”.

Desde 2001, Ecolab realiza trabajos de fitoextracción, sobre dos variedades de Pelargonium (P. attar of rosas y P. clorinda), estos dos variedades pusieron de manifiesto las buenas facultades extractoras del plomo, en el laboratorio y sobre sitios contaminados. Los trabajos, in situ, han sido realizados entre 2004 y 2006 sobre dos polígonos industriales, uno en Toulouse, y el otro en Bazoches y ocho variedades de Pelargonium (Los que ofrecieron mejores resultados fueron: P. cultivar var. Lady Plymouth, P. capitatum var. Atómica Snowflake, P. capitatum var. Attar of Roses) [6] [15].



Figura A2.2: Diferentes especies de Pelargonium

El Pelargonium presenta las características siguientes: cultivo simple, fácil reproducción, coste reducido de producción, presenta un rápido crecimiento, produce mucha biomasa, es fácil de recolectar, tolera y acumula el contaminante a extraer en su parte aérea, es poco comestible por la fauna, es resistente a las enfermedades y a las variaciones climáticas [14].

El Pelargonium presenta casi todas estas cualidades, su única debilidad es la sensibilidad a las heladas, pero debidamente protegido durante el invierno, el sistema de raíces resiste bien y en la primavera la planta crece de nuevo. La posible valorización de sus aceites esenciales de reconocida calidad es una ventaja económica [36]. Clasificado entre los 20 primeros aceites esenciales en el mundo. Este abarca una amplia gama de aplicaciones ya sea en la perfumería, los cosméticos o la industria de los sabores [36] [23] [30]. Se ha demostrado que el aceite esencial del Pelargonium tiene diferentes propiedades farmacéuticas, terapéuticas y químicas, en particular las propiedades antiinflamatorias, anti-tumorales [47], anti-microbianos e insecticidas [34] que siempre son ventajas para su valorización. La acumulación de metales pesados en el aceite esencial del Pelargonium no ha sido descrita en la literatura [39].

## **A2.5. PRINCIPALES LIMITACIONES DE LA FITOEXTRACCIÓN**

Las principales limitaciones de la fitoextracción que pueden citarse son los siguientes:

- Las plantas solo tienen acceso a los contaminantes que se encuentran en el suelo colonizado por sus raíces (en promedio hasta 50 cm de profundidad). En función de las especies vegetales, esta zona puede extenderse hasta 1,5 m de profundidad.
- Las plantas solo tienen acceso a una parte de la fracción total de los elementos traza. Esta limitación hace que la fitoextracción sea una técnica de descontaminación parcial.
- En relación con los conocimientos actuales sobre las fitotecnologías, los sitios donde se aplican dichas técnicas solo pueden acoger proyectos de larga duración, y esta dependerá de los usos presentes y futuros del sitio.

La duración, que es una de las principales limitaciones, podría ser compensada por la valorización de la tierra mediante valorización económica de la biomasa producida en un sitio contaminado o la valorización ecológica.

El objetivo de las fitotecnologías no es sólo el de limpiar o controlar los riesgos sino aportar un valor añadido al lugar y generar una actividad que pueda ser rentable [1]. La mejora de estas limitaciones, y el aumento del rendimiento de la fitoextracción pueden llevarse a cabo mediante la incorporación de enmiendas químicas o biológicas.

## **ANEXO 3: CRITERIOS PARA LA ELECCIÓN DEL QUELANTE**

Las enmiendas químicas permiten aumentar el rendimiento de la fitoextracción haciendo más móvil los metales y metaloides en el suelo. Para aumentar la fracción de elementos traza fácilmente asimilable por las plantas (elementos en forma iónica solubles o intercambiables), es posible aplicar agentes quelantes o abonos acidificantes de los suelos.

### **A3.1. ELECCIÓN DEL QUELANTE**

La formación de complejos de los metales con los ligandos inorgánicos (fosfatos, carbonatos, sulfatos, cloruros, etc.) modifica la carga del ion, y por lo tanto su adsorción sobre los componentes del suelo. En determinadas condiciones, estos complejos también pueden precipitar. En los suelos alcalinos, los hidróxidos y los carbonatos son susceptibles de formar complejos con iones metálicos, incluso si la actividad de estos metales en disolución sigue siendo baja en esas condiciones [4].

Los ligandos orgánicos solubles pueden afectar al poder de retención de los iones metálicos por las superficies minerales a través de la formación de complejos metal-ligando estables [26]. Este principio es la base de la extracción de elementos metálicos por un agente complejante. Si este agente presenta ligandos con una mayor afinidad por los elementos metálicos que las por la matriz del suelo y si forma complejos más estables que los presentes en el suelo, los elementos metálicos serán extraídos del suelo en forma de complejos solubles con el agente complejante.

La elección del quelante utiliza diferentes criterios. En primer lugar, deberá ser específico del o de los metales a tratar. El pH óptimo para formar el complejo debe ser compatible con las condiciones de vida de la planta y su pH de liberación no debe ser demasiado elevado. Su costo y su toxicidad también se deben tener en cuenta. Los ácidos aminopolicarboxílicos (APCA) quelantes de los cationes metálicos son los más estudiados [40].

Entre éstos, se encuentra los ácidos Etilendiaminotetraacético (EDTA), Nitrilotriacético (NTA), la hidroxietileno diamina tetracético (HEDTA) o dietileno pentacético o (DTPA).

El EDTA, históricamente utilizado como enmienda para aportar elementos nutritivos a las plantas, ha sido reconocido como acelerador de la extracción del plomo por "Brassica Juncea" [6] y el Pelargonium. El EDTA es un ligando que forma complejos metálicos muy estables. Su afinidad por los metales varía con el pH, la formación de quelatos metal-EDTA y la influencia del pH se explica más profundamente en el Anexo 8.

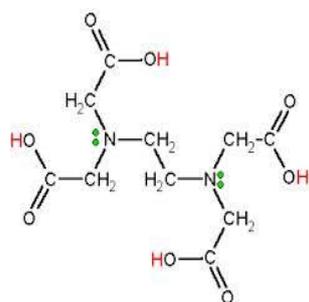


Figura A3.1: Molécula de EDTA

Desde hace más de 50 años, el impacto de la utilización de quelatantes sobre el medio ambiente ha sido un tema polémico, incluida la utilización del EDTA ya que es poco biodegradable. La lixiviación de los metales hacia las aguas subterráneas debido a una disolución mayor de los metales es una de las causas. Estos problemas pueden evitarse gracias al aislamiento de los suelos tratados del medio ambiente circundante mediante la instalación de un Phytotertre® .

Tabla A3.1: Constantes de estabilidad de diferentes complejos

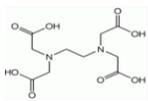
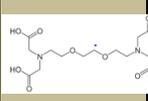
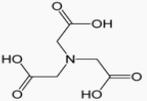
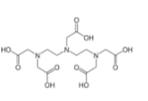
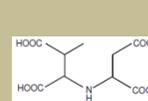
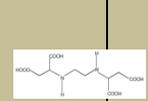
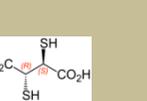
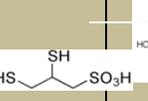
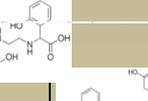
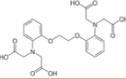
	Pb <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
DTPA	18,66	10,75		21,4	19	18,29
EGTA	14,54	10,86		17,57	16,5	12,6
EDTA	18,1	10,65	1,86	18,78	16,5	16,5
HEDTA	15,6	8,2		17,4	14,2	14,6
EEDTA	14,8	9,96	0,9	18	16,1	15,2
NTA	11,4	8,81	1,2	17,5	14,39	14,24
CDTA	20,24	13,15		21,92	19,84	19,35

➤ Bibliografía : comparación de la eficacia de diferentes quelantes

Réactifs utilisés	Métaux étudiés	Plantes utilisées	Observations	Références bibliographiques
EDTA, HEDTA, DTPA, EGTA, EDDHA	Pb	<i>Zea mays</i> (maïs), <i>Pisum sativum</i> (pois)	Ordre d'efficacité : EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA. Amélioration de la translocation vers les feuilles	Huang et al., 1997
EDTA	Pb, Zn, Cd	<i>Brassica rapa</i> (chou chinois)	Augmentation des concentrations en métal dans les feuilles. EDTA permet l'absorption et améliore la translocation à travers la plante	Gréman et al., 2001
EDDS, EDTA	Pb		Accumulation de Pb dans les feuilles, mais capacités insuffisantes pour une réelle application	Kos et Leštan, 2003
EDTA	Pb	<i>Brassica juncea</i> (moutarde indienne)	Augmentation de la concentration de Pb dans les feuilles, cependant diminution de la biomasse	Epstein et al., 1999
EDTA	Cu, Zn, Pb, Cd		Faible accumulation des métaux	Wu et al., 2004
EDTA, HEDTA	Cr, Cd, Ni	<i>Helianthus annuus</i> (tournesol)	Augmentation des concentrations dans les tissus (Ni et Cd dans les feuilles, Cr dans les racines), cependant diminution de la biomasse. L'EDTA est plus efficace	Chen et Cutright, 2001
EDTA	Cd, Cr, Ni		Augmentation de l'absorption et du transport des racines aux feuilles Diminution de la biomasse	Turgut et al., 2004
Acide citrique	Cd, Cr, Ni		Stimulation du transport jusqu'aux feuilles dans le cas de Cr Possible diminution de la biomasse due à une forte remobilisation des métaux	
Acide citrique	Cd, Cu, Pb, Zn	<i>Sinapis alba</i> (moutarde jaune), <i>Lolium perenne</i> L. (graminée), <i>Lupinus hartwegii</i> (lupin)	Absorption plus importante des métaux par <i>Sinapis alba</i> , qui est un hyperaccumulateur Faible absorption par <i>Lolium perenne</i> et <i>Lupinus hartwegii</i>	Römkens et al., 2002
Acide citrique	Pb, Cd	Radis	Diminution de la toxicité de Pb et de Cd Stimulation du transport jusqu'aux feuilles dans le cas de Cd Accumulation de Pb dans les racines	Chen et al., 2003

HEDTA : acide hydroxyéthyle éthylènediaminetracétique ; EDDS : acide [S, S] - éthylène diaminedisuccinique ; EGTA : acide éthylène glycol tétraacétique ; EDDHA : acide éthylène (dihydroxyphényl) acétique.

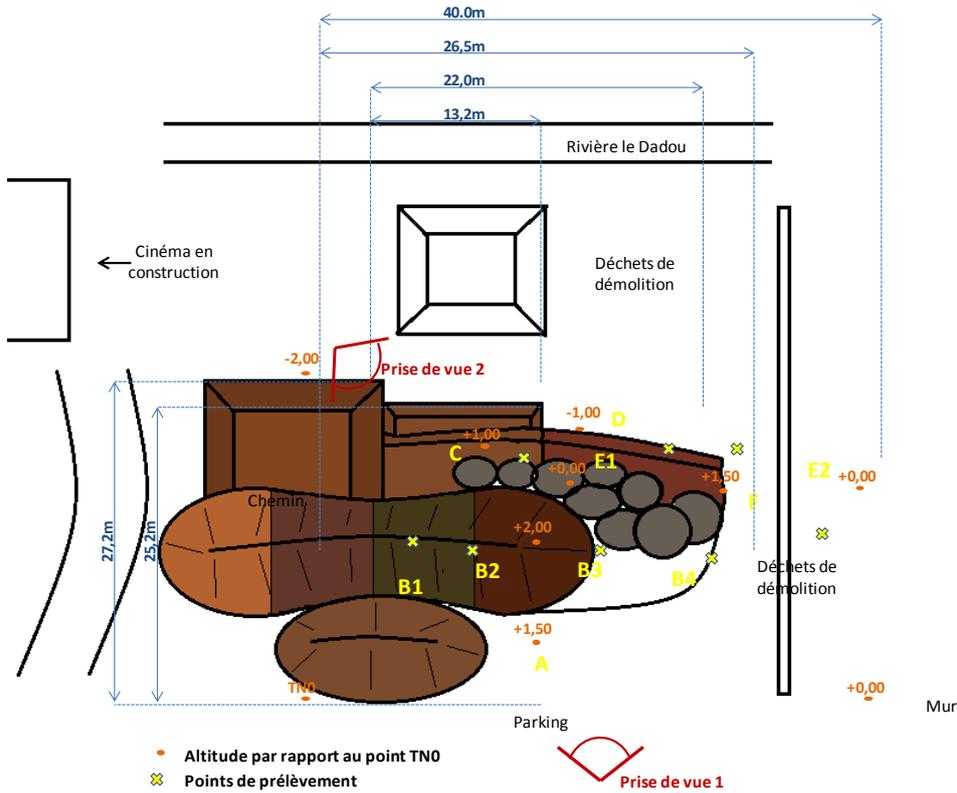
Tabla A3.2: Características de diferentes quelantes [28]

	EDTA	EGTA	NTA	DTPA	IDS	EDDS	DMSA	DMPS	EDDHA	BAPTA
Molécula										
pH de adición					Estable para una larga gama de pHs	Valores de pKa cercanos a los del EDTA			Desorción a pH demasiado elevado	
Toxicidad	Poco biodegradable, puede transportar los metales pesados en el medio ambiente y es soluble en agua => perturbación de la especiación natural y modificación de la biodisponibilidad de metales		Poco biodegradable, puede transportar los metales pesados en el medio ambiente y es soluble en agua => perturbación de la especiación natural y modificación de la biodisponibilidad de metales	Poco biodegradable, puede transportar los metales pesados en el medio ambiente y es soluble en agua => perturbación de la especiación natural y modificación de la biodisponibilidad de metales						
biodegradabilidad	Baja $T_{1/2\text{vie}}=120-130\text{días}$		Baja	Baja	Muy importante	Muy importante $t_{1/2\text{vie}}=2-8\text{jours}$				
Capacidad de formar complejos	Fuerte poder quelante		Fuerte poder quelante	Fuerte poder quelante	Comparable con el EDTA	Comparable con el EDTA				Selectivo $\text{Ca}^{2+}$
Cinética de extracción	lente									
Coste (/kg)	65,40 €	1 424,40 €	100,66 €	131,20 €		416,00 €	10 523,00 €	104 900,00 €		
Proveedor	Acros	Acros	Acros	Acros		Allsciences				

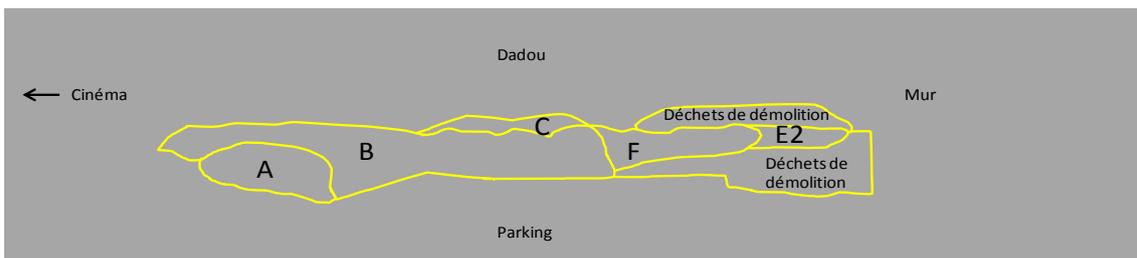
## ANEXO 4: CARACTERIZACIÓN DEL SUELO DE REFERENCIA

El suelo utilizado ha sido tomado de Graulhet. Varios montones de tierra que han sido registrados y localizados:

Plan de Graulhet:



Vista 1:



Vista 2:



Una muestra de suelo de cada montículo fue enviado al laboratorio de análisis para analizar su contenido en elementos metálicos.

La elección de las tierras se efectuó según el contenido de elementos metálicos y el panel de metales presentes en concentraciones superior al ruido de fondo geoquímico local. El ruido de fondo geoquímico es el contenido « natural u original » en elementos metálicos en ausencia de todo proceso de aportación o de exportación hacia o fuera de un emplazamiento considerado [10] [11]. En ausencia de datos locales, la gama de concentración utilizada para la comparación es la de los suelos naturales llamados ordinarios (sin anomalías geoquímica) por el INRA.

Se elaboró un sistema de evaluación, con el fin de seleccionar las mejores muestras en relación a su contenido en elementos metálicos y el número de metales con un contenido superior al ruido de fondo. Algunos se eliminaron directamente por análisis visual. Es el caso de la tierra B1 se consideró muy arcillosa al tacto y la tierra B2 con una cantidad de desechos demasiado importante. Las otras tierras son calificadas según la escala presentada en la tabla A4.1

Tabla A4.1: Notación de las tierras de Graulhet

Criterios de notación		Puntos atribuidos
Concentración en ETM	>1x ruido de fondo	1
	>2x ruido de fondo	2
Número de ETM por encima del ruido de fondo		1 por elemento

La cantidad de elementos traza metálicos (ETM) en los diferentes montículos de tierra se presenta a continuación en la tabla siguiente:

Tabla A4.2: Cantidad de ETM en los diferentes montículos de tierra analizados de Graulhet

METALES		A	B1	B2	B3	B4	C	E1	E2	F	Ruido de fondo ordinario
As	mg/kg MS	49	11	22	41	20	23	38	41	16	25
Cd	mg/kg MS	0,27	0,2	1,2	0,4	0,39	2,4	0,42	0,29	0,34	0,45
Cr	mg/kg MS	14	22	28	36	64	31	64	140	48	90
Cu	mg/kg MS	17	16	19	28	32	18	37	28	30	20
Hg	mg/kg MS	0,12	0,04	0,09	0,12	0,13	0,09	0,09	0,06	0,08	0,2
Pb	mg/kg MS	190	19	120	84	93	180	420	240	78	50
Ni	mg/kg MS	13	12	9,3	13	14	11	13	18	13	60
Zn	mg/kg MS	61	61	530	120	110	160	120	88	97	100

Leyenda :

< Ruido de fondo
> Ruido de fondo
> 2xRuido de fondo

Tras analizar la cantidad de ETM medios y los criterios de notación elegidos, los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla A4.3: Resultados de los montículos de tierra de Graulhet según la cantidad de ETM

Criterios	A	B3	B4	C	E1	E2	F
Número de ETM con una cantidad superior al ruido de fondo	2	4	3	3	4	4	2
Concentración en ETM	3	4	3	5	5	5	2
TOTAL	5	8	6	8	9	9	4

Los montones C, E1 y E2 son por lo tanto más interesantes según los criterios seleccionados. El montón B2 no se utilizará ya que presenta un tipo de desechos demasiado importante. Se ha realizado el cálculo de las concentraciones medias de ETM para una mezcla a partes iguales de C y E2. Según las concentraciones medias calculadas, esta mezcla obtiene la nota más elevada, con un total de 12 (5 puntos para el número de ETM con un contenido superior al ruido de fondo; 7 puntos para la concentración de ETM). Se tomará en consideración para la cultura de los Pelargoniums en vista de su riqueza en ETM tanto en concentración, como en diversidad. Las principales características de este suelo han sido medidas y están agrupadas en la tabla A4.4

Tabla A4.4: Cantidad de ETM en la mezcla

ETM	Concentración (mg/kg de MS)	Ruido de fondo geoquímico (mg/kg de MS)
Ar	21	25
Cd	0.47	0.45
Cr	38	90
Cu	31	20
Pb	98	50
Zn	140	100

Leyenda

< Ruido de fondo
>Ruido de fondo
> 2xRuido de fondo

El suelo muestra valores superiores al ruido de fondo para el cadmio, cobre, plomo y zinc. Así que son estos cuatro ETM que se estudian.

## ANEXO 5: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA Y EL TIEMPO DE CONTACTO CON EL SUELO

Se cuantificó la influencia del tiempo de contacto del EDTA con el suelo y de la concentración de EDTA en la solución de lixiviación sobre el porcentaje de plomo lixiviado. Para ello, se realizaron una serie de lixivaciones de las tierras C y E1 con diferentes contenidos de plomo (respectivamente 180 y 420 mg de plomo/kg de suelo seco) haciendo variar el tiempo de lixiviación y la concentración de EDTA. Los factores de variaciones son presentados en la tabla A5.1. Las lixivaciones se realizaron con 200 g de suelo seco por botella de lixiviación y un coeficiente líquido/sólido de 3 l/kg según el método descrito en el procedimiento experimental. Los lixiviados obtenidos mediante ensayos abióticos representan los percolados del cultivo.

Tabla A5.1: Factores de variación entre los lixiviados

Concentración de Pb (mg/kg de tierra seca)	180																420																			
	0				1				5				10				0				1				5				10							
Concentración en EDTA (mmol/L)	0				1				5				10				0				1				5				10							
Tiempo de lixiviación (horas)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4

Por razones económicas y temporales, se realizó un ensayo por lixiviación, pero se realizaron los análisis de lixiviados considerados más pertinentes. No se pudieron realizar análisis estadísticos sobre estos resultados, por lo tanto se consideraron los órdenes de magnitud y las tendencias. Los ETM analizados son aquellos cuya concentración en el suelo es superior a la del ruido de fondo geológico. El conjunto de los resultados del análisis es detallado en el la tabla Tabla A5.2 .

Tabla A5.2 : Concentración de ETM en µg/L en los lixiviados del suelo C y E1 lixiviados con diferentes concentraciones de EDTA y diferentes tiempos

ETM analizados	Tiempo de lixiviación	suelo C				suelo E1			
		0 mmol/L	1 mmol/L	5 mmol/L	10 mmol/L	0 mmol/L	1 mmol/L	5 mmol/L	10 mmol/L
Pb	1 h	230	3000	8500	12000	170			26000
	2 h	200	3100	10000	14000	160			27000
	4 h	390	2200	8900	11000	260	16000	20000	31000
Cd	4 h	0,87	13	19	24				
Zn	4 h	280	990	2000	2500	63	1800	2000	2400
Cu	4 h					76	790	1300	

Para comparar la eficacia de cada lixiviación se evalúa la cantidad de elementos metálicos en los lixiviados sobre la cantidad de elementos metálicos inicial en los suelos.

### A5.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA SOBRE EL PORCENTAJE DE METALES LIXIVIADOS

La Figura A5.1 muestra el porcentaje de elementos metálicos lixiviados después de 4 horas de lixiviación con distintas concentraciones de EDTA para los suelos C y E1.

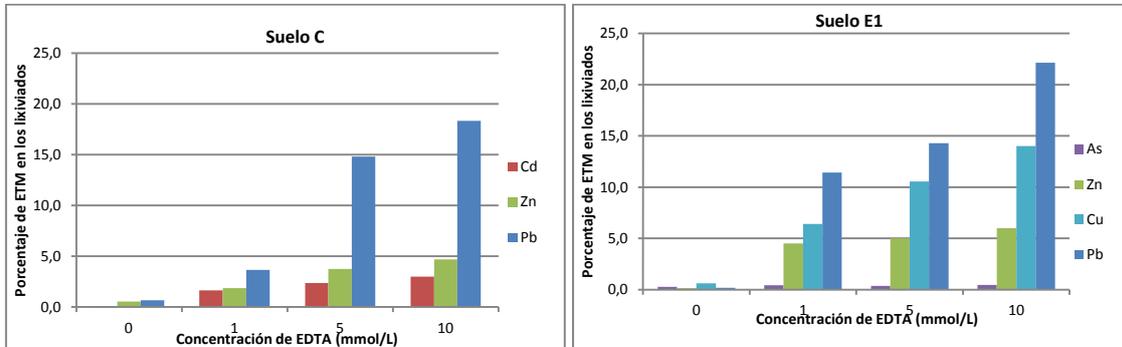


Figura A5.1: Influencia de la concentración de EDTA sobre el porcentaje de ETM lixiviados después de 4 h de lixiviación de los suelos C y E1

El porcentaje de ETM lixiviados aumenta con la concentración de EDTA para todos los metales analizados. Para las lixiviaciones se conserva el máximo valor estudiado (10 mmol/l), ya que es el valor óptimo que respeta el compromiso entre la cantidad máxima de EDTA que pueden soportar las plantas sin ser dañadas y el máximo rendimiento de extracción de metales en los lixiviados.

En los dos suelos y para todas las concentraciones de EDTA, el plomo es el elemento traza metálico más lixiviado. Por consiguiente, es el utilizado como marcador para supervisar el comportamiento de los metales.

### A5.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO DEL SUELO CON EL EDTA SOBRE EL PORCENTAJE DE PLOMO LIXIVIADO

La figura A5.2 muestra la evolución del porcentaje de plomo lixiviado con distintas concentraciones de EDTA en función del tiempo de lixiviación. Para todas las concentraciones de EDTA probadas, la lixiviación es rápida. Al cabo de una hora con una concentración de EDTA de 10 mmol/l, el 33% del plomo es lixiviado y el 38% al cabo de dos horas. La cantidad de plomo lixiviado durante la segunda hora es insignificante comparada a la cantidad de plomo lixiviado durante la primera hora.

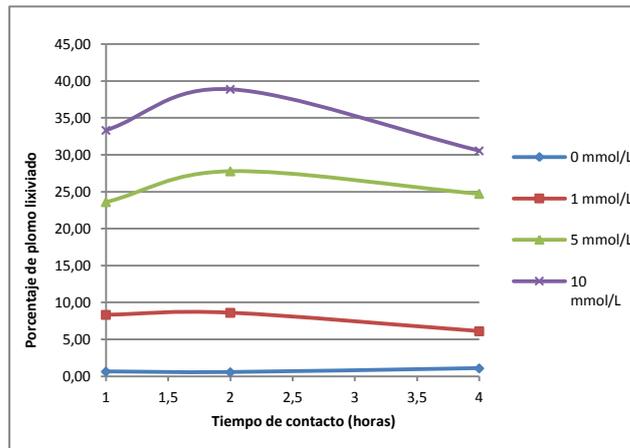


Figura A5.2: Evolución del porcentaje de plomo lixiviado en el suelo C en función del tiempo de contacto del suelo con el EDTA para diferentes concentraciones de EDTA.

Por razones de optimización de eficacia y de tiempo, un tiempo de lixiviación de una hora se aplica a los experimentos de lixiviación descritos en apartado de procedimiento experimental.

## ANEXO 6: FITOLIXIVIACIÓN DEL PLOMO POR DIFERENTES TIPOS DE PELARGONIUM

### A6.1. PLANTAS: CRECIMIENTO Y BIOMASA

La comparación del crecimiento medio de los cultivos de Pelargonium regados con EDTA y sin EDTA se presenta en los gráficos de la figura A6.1. Se observa que el crecimiento de las plantas es globalmente más importante para las plantas tratadas con EDTA, salvo en el caso del cultivo de Pelargonium var. Attar of roses.

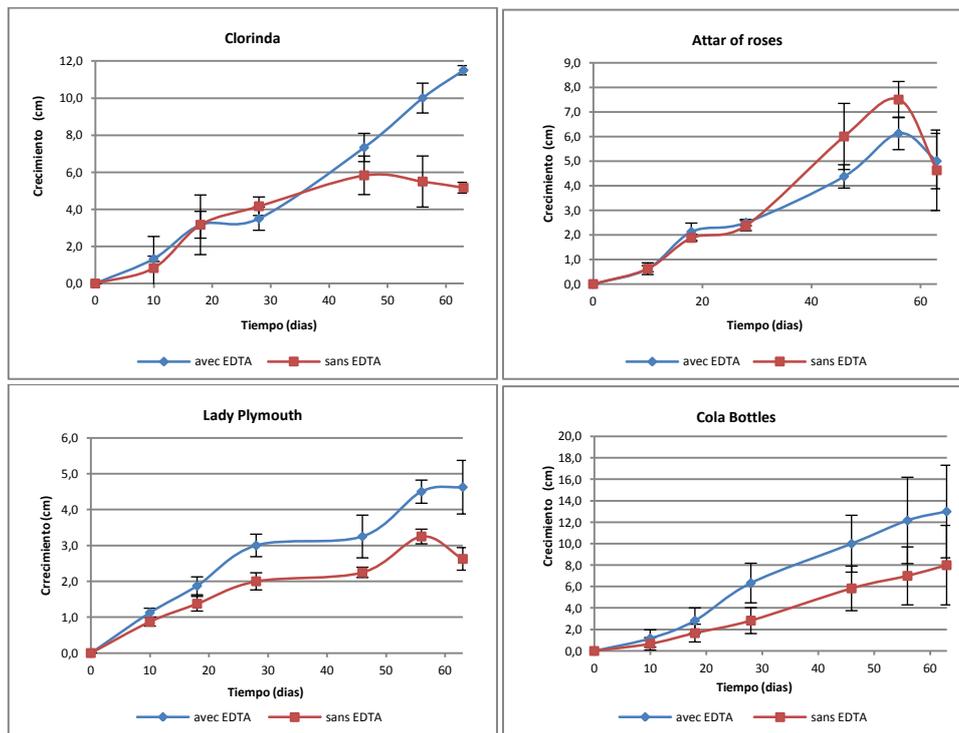


Figura 6.1: Crecimiento de los cultivos de Pelargonium tratados con EDTA (avec EDTA) y sin tratar (Sans EDTA).

En este suelo industrial pobre en el sentido agronómico, cabe suponer que el EDTA ha contribuido a mejorar la extracción de nutrientes útiles para el crecimiento de plantas.

La biomasa seca producida por los distintos cultivos de Pelargonium en tres meses y medio de cultivo se presenta en la figura A6.2.

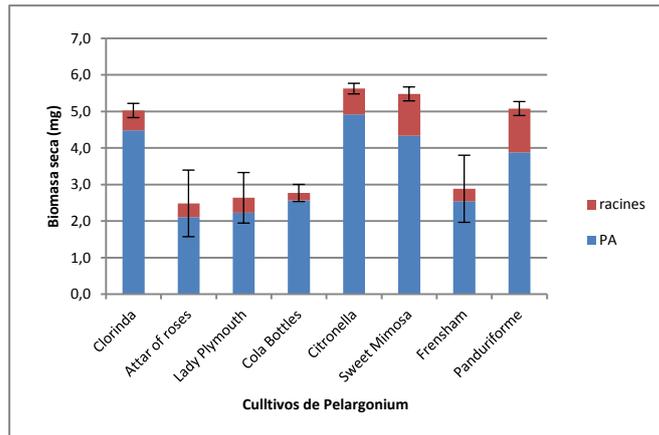


Figura A6.2: Biomasa seca producida por diferentes tipos de Pelargonium en tres meses y medio de cultivo y riego con EDTA.

Leyenda: Raíces (racines); Parte aérea (PA)

La causa de la elevada variabilidad en algunos tipos de plantas puede deberse al escaso número de repeticiones.

La eficacia de una planta en fitoremediación depende principalmente de su capacidad para acumular los metales y de la cantidad de biomasa producida. Los cultivos de Pelargonium var. Clorinda, Citronella, Sweet Mimosa y Panduriforme son especialmente interesantes por la cantidad de biomasa que producen

### A6.2. ANALISIS DEL PLOMO EN LOS PERCOLADOS

El plomo es utilizado como marcador para supervisar la evolución de las cantidades de metales lixiviados. La acumulación de las cantidades de plomo medias lixiviadas por los distintos cultivos de Pelargonium se presenta en la figura A6.3

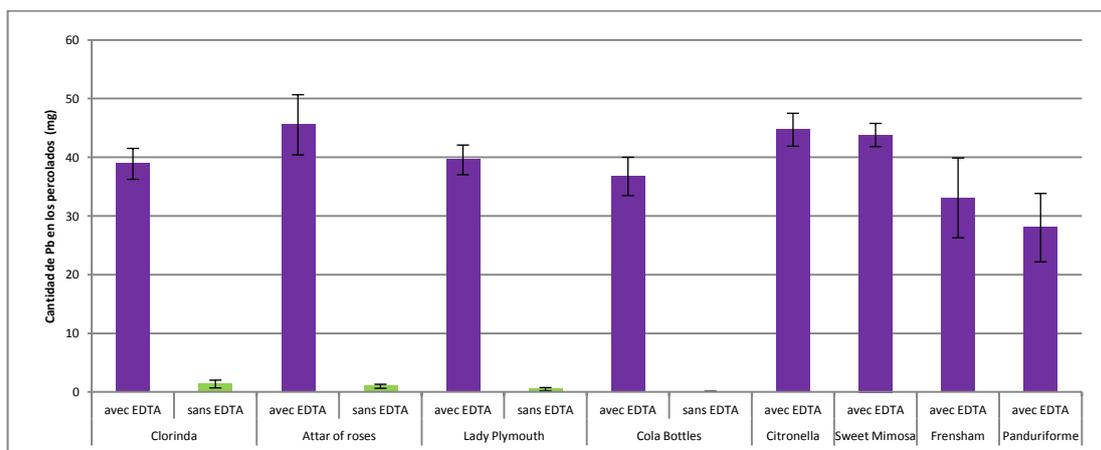


Figura A6.3: Efecto del tipo de Pelargonium sobre la cantidad media de Pb extraída del suelo por percolación en tres meses y medio de cultivo.

En los resultados se ve claramente reflejada la influencia del EDTA sobre la extracción del plomo del suelo a través de los percolados.

### A6.3. ANALISIS DEL PLOMO EN LA BIOMASA

Los análisis de Pb en la biomasa han sido realizados prioritariamente sobre los cultivos tratados con EDTA y según la cantidad total de Pb lixiviado. Así, los cultivos seleccionados son aquellos en los que la acumulación de la cantidad de plomo en la lixiviación es la más elevada (Pelargonium var. Attar of roses, Citronella, Sweet Mimosa) y la más baja (Pelargonium var. Panduriforme).

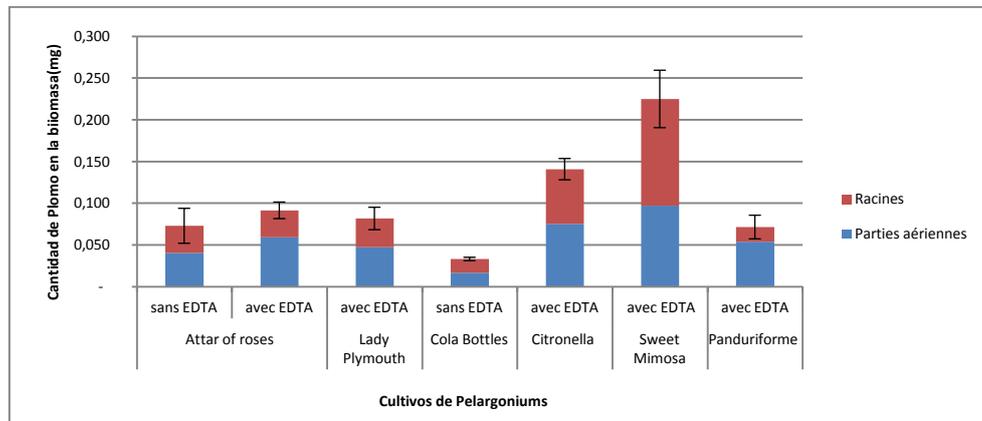


Figura A6.4: Efecto del tipo de Pelargonium sobre la cantidad de Plomo medio acumulado en la biomasa.

#### A6.4. PLOMO TOTAL EXTRAÍDO DEL SUELO

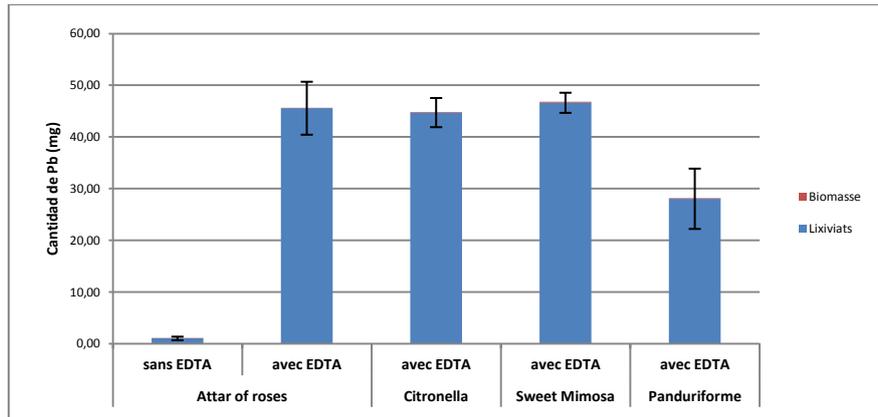


Figura A6.5: Cantidad de Pb medio extraído del suelo por percolación y por acumulación en la biomasa por distintos tipo de Pelargonium.

La cantidad de plomo extraída por las plantas representada en la figura A6.5 es insignificante en comparación con la cantidad de plomo percolada. Por lo tanto, para realizar las estimaciones del tiempo de tratamiento para cada uno de los cultivos, se utilizaran solo los datos en relación a los lixiviados.

#### A6.5. CURVAS DE PREVISIÓN DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO

Para cada cultivo tratado con EDTA, se puede constatar en la figura A6.6 una pérdida de pendiente sobre las curvas que representan la evolución del porcentaje de plomo extraído del suelo por percolación durante tres meses y medio de cultivo. Sin embargo, la solubilidad y la movilidad del plomo dependen de su especiación química

El plomo más disponible (plomo libre) se extrae en primer lugar y más rápidamente, y corresponde con la pendiente de la curva más importante. En un segundo tiempo, la fracción de plomo menos disponible (plomo asociado a las moléculas orgánicas e inorgánicas del suelo) es extraída, la pendiente de la curva es constante y menos importante. Se considera que la evolución del porcentaje de plomo extraído del suelo en relación con el contenido en plomo inicial se hará siguiendo la pendiente de la segunda curva para cada una de las variedades.

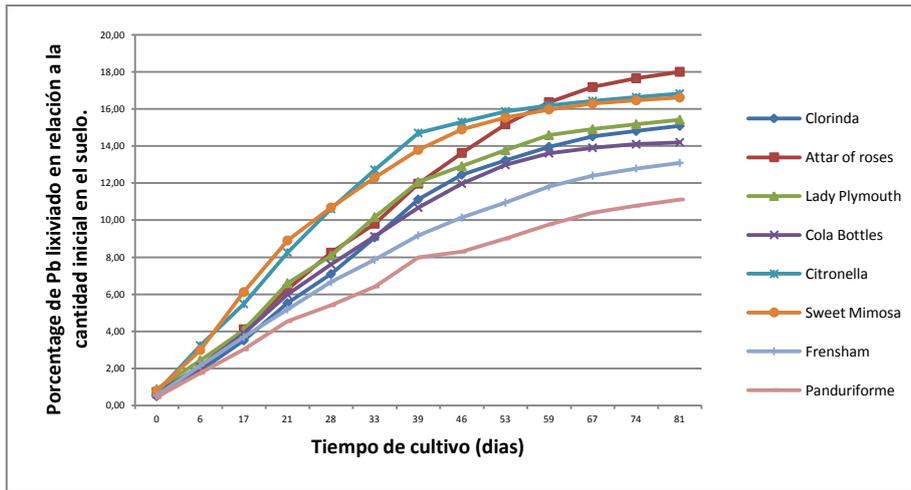
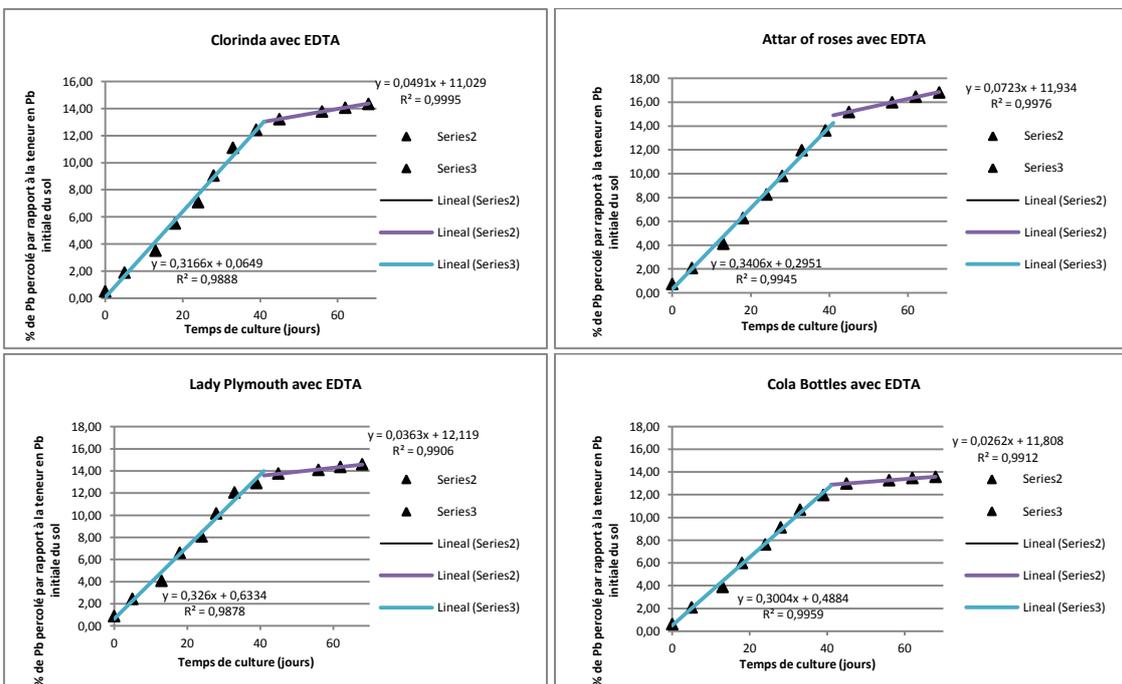


Figura A6.6: Evolución del porcentaje de Pb percolado en relación a la cantidad inicial de Pb en el suelo en el transcurso de tres meses y medio de cultivo de diferentes tipos de Pelargonium tratados al EDTA.

Se realiza una regresión lineal para los dos tramos de la curva de cada uno de los cultivos. Los detalles de las regresiones lineales son visibles en la figura A6.7. La pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R de la segunda parte de la curva se presentan en la tabla A6.1. Puesto que los valores obtenidos para el coeficiente  $R^2$  son bastante cercanos a 1, se determina que estas ecuaciones son válidas.



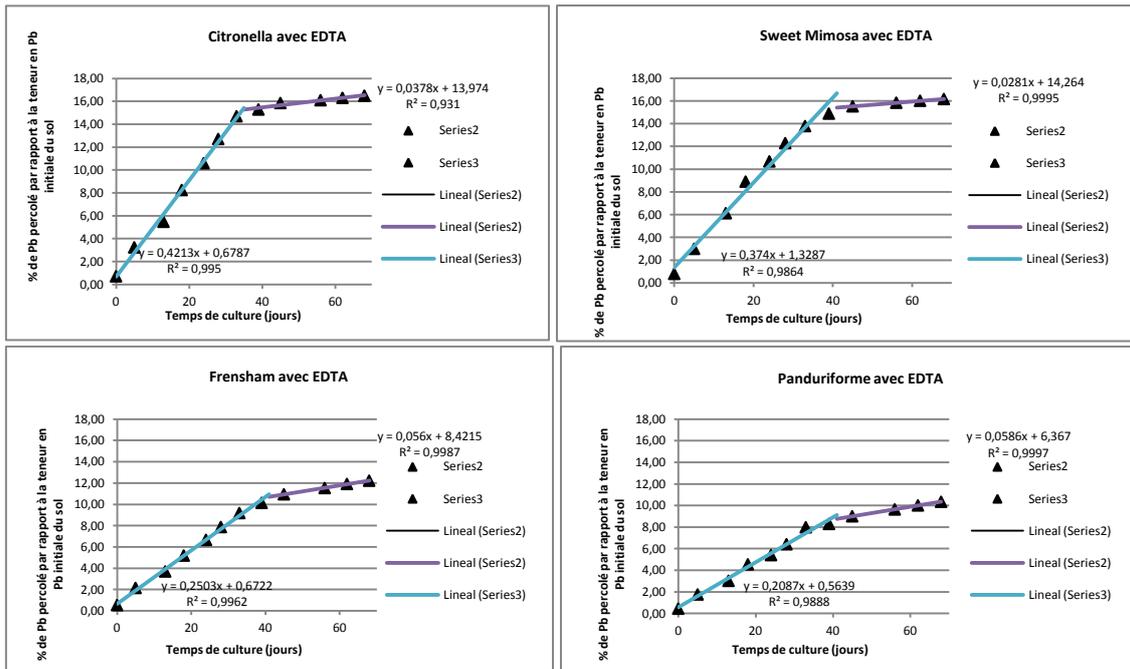
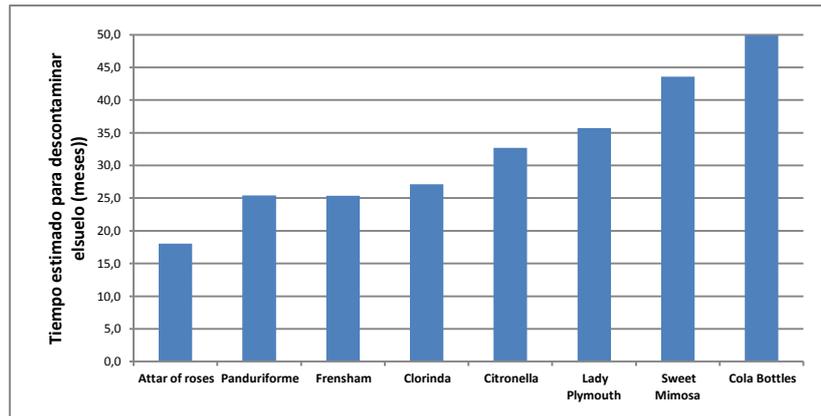


Figura A6.7: Regresión lineal de las curvas de evolución del porcentaje de Pb extraído del suelo a lo largo de tres meses y medio de cultivo para cada uno de los tipos de Pelargonium tratados con EDTA.

Tabla A6.1: Coeficientes de regresión lineal de la segunda parte de la curva de evolución del porcentaje de Pb extraído del suelo para cada uno de los tipos de Pelargonium tratados con EDTA.

	Pendiente	Ordenada en el origen	R <sup>2</sup>
<b>P. Clorinda</b>	0,0491	11,090	0,9995
<b>P. Attar of roses</b>	0,0723	11,934	0,9976
<b>P. Lady Plymouth</b>	0,0363	12,119	0,9906
<b>P. Cola Bottles</b>	0,0262	11,808	0,9912
<b>P. Citronella</b>	0,0378	13,974	0,9310
<b>P. Sweet Mimosa</b>	0,0281	14,264	0,9995
<b>P. Frensham</b>	0,0560	8,4215	0,9987
<b>P. Panduriforme</b>	0,0586	6,3670	0,9997

Los datos obtenidos en la tabla A6.1. permiten obtener las ecuaciones de las segundas partes de las curvas de la figura A6.7 sobre el modelo  $y = \text{pendiente} \times x + \text{ordenada en el origen}$ . Se calcula el tiempo  $x$  después del cual el suelo se podría considerar descontaminado, es decir el tiempo después del cual la concentración de plomo alcanzaría la del ruido de fondo geoquímica (50 mg/kg de tierra seca). Esta concentración corresponde a  $y = 51\%$  de plomo extraído del suelo en relación con el contenido en plomo inicial del suelo.



FiguraA6.8: Tiempo estimado para descontaminar el suelo (meses) C-E2 para diferentes cultivos de Pelargonium tratados al EDTA.

El tiempo de descontaminación estimado para el cultivo del Pelargonium var. Attar of rosas es significativamente inferior al estimado para los demás cultivos. Entre los cultivos de ensayo, el Pelargonium var. Attar of rosas es el más eficaz en lo que se refiere al tiempo de descontaminación por tratamiento de EDTA sobre el suelo C-E2 del sitio de Graulhet.

## ANEXO 7: ENSAYOS PREVIOS A LOS TRATAMIENTOS DE LIXIVIADOS

### A7.1.PRECIPITACIÓN DEL PLOMO EN CONTACTO CON $\text{CaHPO}_4$ Y $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : ENSAYO EN MICROCOLUMNAS

La precipitación química permite recuperar los metales de una disolución mediante métodos físicos (decantación, filtración). El método más frecuente consiste en hacer precipitar los metales en forma de hidróxidos actuando sobre el pH .

Los fosfatos tienen la capacidad de precipitar algunos metales. En particular, son utilizados en tratamiento de aguas para controlar el contenido en plomo en el agua de distribución [13].

A partir de esta información se procedió a realizar los primeros ensayos de precipitación.

Se utilizó una solución de  $\text{PbCl}_2$  a 10 mg de plomo por litro. Esta concentración fue elegida porque es del orden de magnitud de las concentraciones de plomo medidas en los lixiviados de Pelargonium tratados con EDTA.

Como se muestra en figura A7.1, el porcentaje de plomo que precipita es más importante en contacto con el fosfato dicálcico que con el fosfato de disodio.

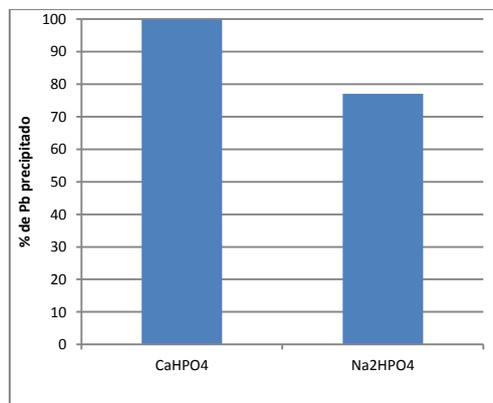


Figura A7.1: Porcentaje de plomo precipitado por percolación en micro-columnas de fosfato dicálcico y fosfato de disodio

El paso de 100 ml de disolución metálica a través de las columnas requiere aproximadamente 4 horas. Existe un riesgo de obstrucción ya que el paso a través de la columna no es posible sin adición de lana de vidrio para crear las vías de circulación. Por lo tanto no se retiene este sistema para el tratamiento de los percolados a gran escala.

En lecho fluido, la fase sólida se mantiene en suspensión por el líquido que pasa de abajo a arriba, lo que evita el riesgo de obstrucción. Por lo que se llevan a cabo los ensayos sobre este tipo de sistema.

## A7.2.PRECIPITACIÓN DEL PLOMO EN CONTACTO CON $\text{CaHPO}_4$ : ENSAYOS SOBRE LECHO FLUIDIZADO.

31,4 L de solución de  $\text{PbCl}_2$  a 10 mg de Pb/L y a un pH neutro y posteriormente 13,9 L de esa solución a pH 12 se inyectan en continuo en un lecho fluidizado según el montaje descrito en el capítulo procedimiento experimental. El caudal varía entre 0,3 y 2 ml/min. A cada litro recogido, la botella situada a la salida de la columna se sustituye por una botella vacía y se realizan análisis sobre el litro recogido. Se mide el pH, el contenido en fosfatos y el contenido en plomo. La determinación del plomo se realizó de manera puntual en el espectrofotómetro de absorción atómica de llama.

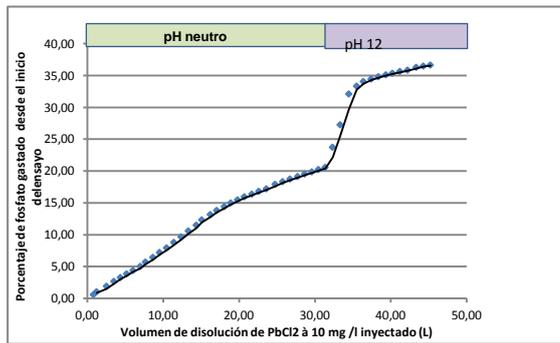


Figure A7.2: Porcentaje de fosfato gastado desde el inicio del ensayo en función del volumen de disolución de Pb inyectado y de su pH

El desgaste de la columna, procede más bien de la disolución de las partículas de fosfato dicálcico que por agotamiento del reactivo. Las diferencias de pH entre la entrada y salida de la columna visibles en la figura A7.3 son muy escasas y se considera que el fosfato dicálcico no influye en el pH de la solución de  $\text{PbCl}_2$ .

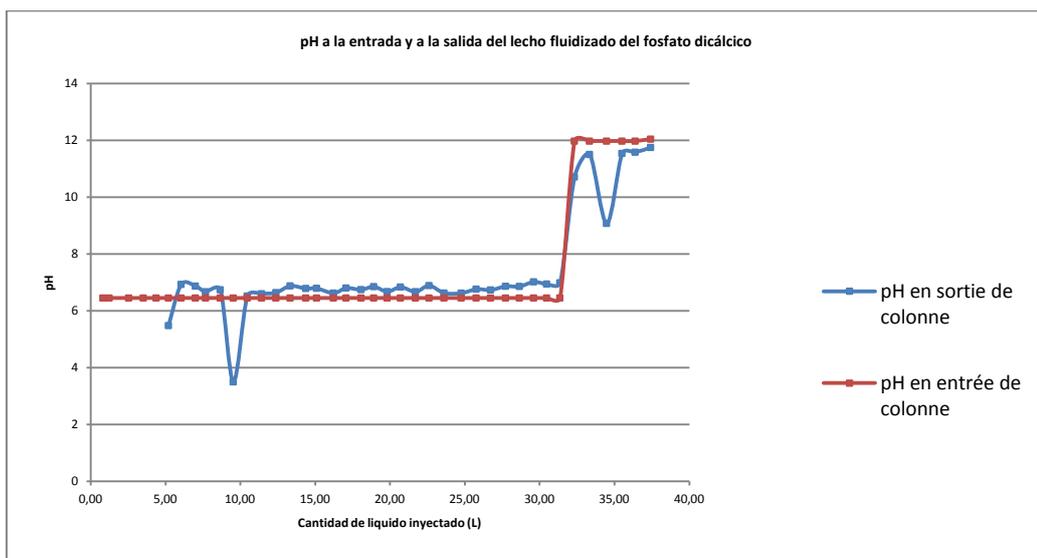


Figure A7.3: Medidas del pH a la entrada y salida del lecho fluidizado de  $\text{CaHPO}_4$

Con el aumento del pH, se observa un pronunciado aumento del porcentaje de fosfato dicálcico erosionado, por lo que la causa puede ser una mayor solubilización a un pH elevado. Este efecto de arrastre podría ser limitado por la adición de un filtro a la salida de la columna.

### A7.3.PRECIPITACIÓN DE DIFERENTES ETM PRESENTES EN LOS PERCOLADOS DE LOS CULTIVOS DE PELARGONIUM EN CONTACTO CON EL CaHPO<sub>4</sub>: ENSAYOS EN MICRO-COLUMNAS

Se pasaron 100 ml de cada una de estas disoluciones a través de las micro-columnas de fosfato dicálcico

- CdSO<sub>4</sub> a 10 mg de Cd/L
- CuSO<sub>4</sub> a 10 mg de Cu por litro
- ZnCl<sub>2</sub> a 10 mg de Zn/L
- Pb-EDTA a 10 mg de Pb/L, 5 mmol de EDTA/L, pH 7
- Pb-EDTA a 10 mg de Pb/L, 5 mmol de EDTA/L, pH 12
- Percolados de *Pelargonium* tratados con EDTA a pH neutro
- Percolados de *Pelargonium* tratados con EDTA a pH 12

Los contenidos en ETM se determinaron en el laboratorio de análisis Eurofins. Los resultados de los ensayos en micro-columna de fosfato dicálcico se enumeran en la tabla A7.1

Tabla A7.1: Precipitación de elementos traza metálicos en contacto con el fosfato dicálcico

Disolución metálica	ETM analizados	Disolución antes del tratamiento			Disolución después del tratamiento		Porcentaje de ETM precipitados
		Concentración en ETM (µg/L)	Concentración en EDTA	pH	Concentración en ETM (µg/L)	pH	
CdSO <sub>4</sub>	Cd	10 000	0	5,82	20	6,60	99,8
CuSO <sub>4</sub>	Cu	10 000	0	5,52	260	6,72	97,4
ZnCl <sub>2</sub>	Zn	10 000	0	6,28	< 20	6,54	>99,8
PbCl <sub>2</sub>	Pb	10 000	0	7,00	19	7,11	99,8
PbCl <sub>2</sub>	Pb	10 000	5	7,02	8 000	7,18	20,0
PbCl <sub>2</sub>	Pb	10 000	5	12,00	9 600	7,62	4,0
Lixiviados	Pb	16 000	5	10,02	16 000	7,50	0,0
Lixiviados	Pb	16 000	5	12,00	16 000	7,58	0,0

El cadmio, el cobre, plomo y zinc precipitan en contacto con el fosfato dicálcico cuando han sido introducidos en forma de soluciones metálicos sin EDTA. El plomo libre (inyectado en forma de solución metálica PbCl<sub>2</sub>) es retenido mientras que el plomo asociado al EDTA no lo es.

**A7.4.PRECIPITACIÓN DE LOS METALES POR AUMENTO DEL pH Y POSTERIOR TRATAMIENTO EN EL LECHO FLUIDIZADO DE CaHPO<sub>4</sub>**

La solución metálica utilizada es una mezcla de percolados de Pelargonium tratados con EDTA. Una muestra de 100 ml de estos percolados es enviado al Laboratorio de análisis. Los análisis efectuados sobre los elementos metálicos presentan concentraciones superiores al ruido de fondo geoquímico en el suelo de cultivo de los Pelargonium.

Se aumenta el pH de 1,8 L de percolados por adición de sosa hasta observar una precipitación. Después de la decantación y filtración, los percolados son inyectados en el lecho fluido de fosfato dicálcico con ayuda de una bomba HPLC. Los elementos metálicos de la disolución se determinan en las distintas etapas. La etapa 1 corresponde al aumento de pH y la etapa 2 al paso en el lecho fluido de fosfato dicálcico. Las concentraciones en elementos metálicos en las diferentes etapas del tratamiento de lixiviados se presentan en la figura A7.4. Los porcentajes de elementos traza metálica eliminados en cada etapa son visibles en la tabla A7.2

Tabla A7.2: Porcentaje de ETM precipitados a lo largo de las diferentes etapas de tratamiento de lixiviados

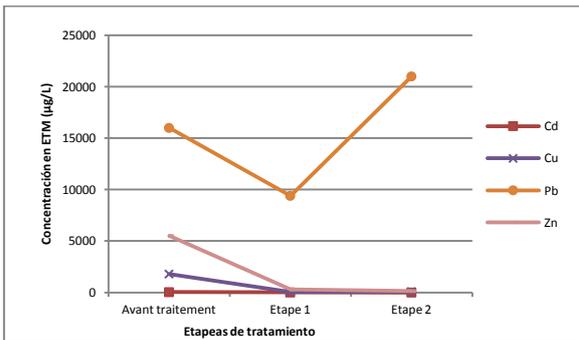


Figura A7.4. : Evolución de la concentración de elementos traza metálicos a lo largo de las diferentes etapas de tratamiento de los lixiviados

	Etapa1	Etapa 2	Etapa 1 + Etapa 2
Cd	89,3	76,7	97,5
Cu	97,4	0,0	95,3
Pb	41,3	0,0	0,0
Zn	94,5	53,3	97,5

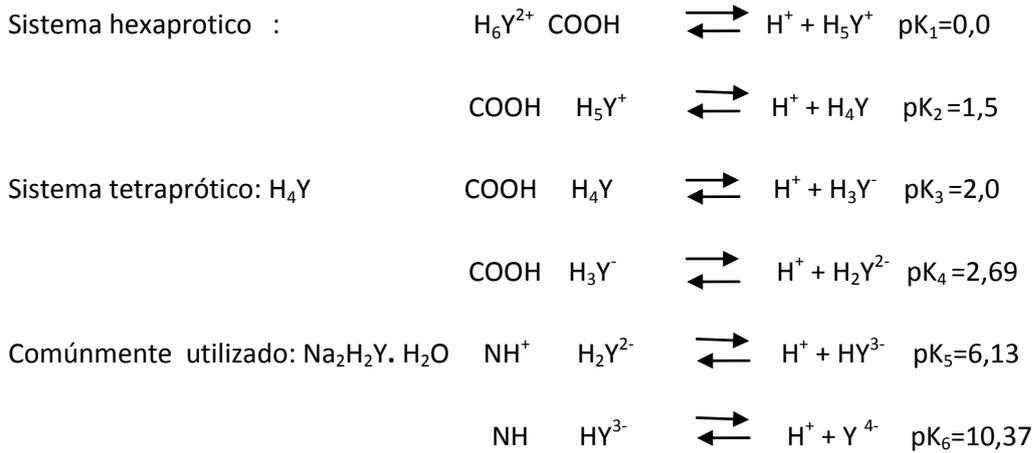
< 25 %  
 25 à 75 %  
 %  
 >75 %

El aumento de pH es el paso más eficaz para el Cd, el Cu, el Pb y el Zn. El porcentaje de elementos metálicos precipitados durante la etapa 2 es insignificante en comparación con el paso 1. Además, se observa un aumento de la concentración de plomo de la disolución tras el paso en el lecho fluido de fosfato dicálcico. El lecho fluidizado se ha utilizado en el transcurso de los ensayos anteriores, por lo tanto se puede suponer que proceden de los fosfatos de plomo formados en el transcurso de experiencias previas

## ANEXO 8: FORMACIÓN DE QUELATOS METAL-EDTA

El EDTA,  $H_6Y^{2+}$ , es un sistema hexaprótico. Presenta seis hidrógenos que pierde en la formación de complejos metal-EDTA. Los cuatro primeros valores de pK concierne a los protones carboxílicos y los dos últimos a los protones amonio.

Los valores de pK son los siguientes:



*Nota: Los valores de pKa a 25°C y  $\mu=0,1$  M salvo  $pK_1$  aplicado a  $\mu=1,0$  M*

El pH de una disolución de EDTA afecta al valor de las constantes de formación metal-EDTA. La figura siguiente nos muestra la cantidad de EDTA de cada especie en función del pH:

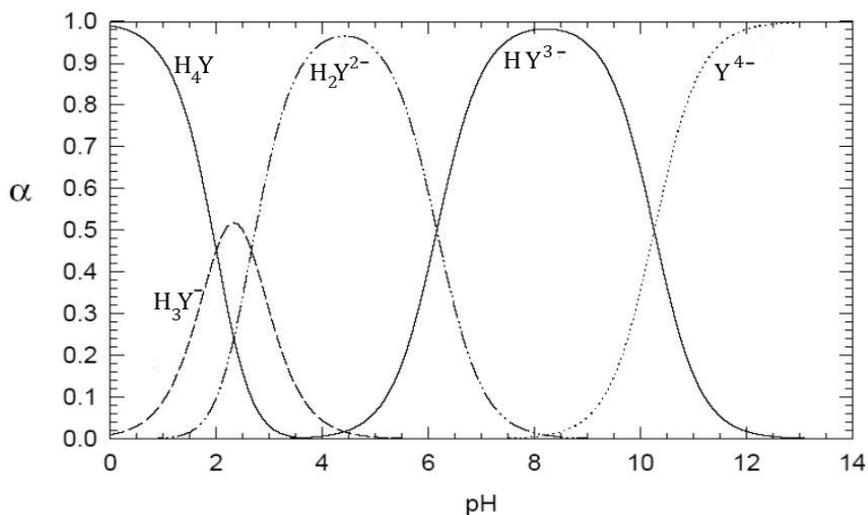


Figura A8.1: Composición fraccional de cada especie en función del pH [22]

Se define  $\alpha$  como la fracción de EDTA en la forme  $Y^{4-}$ :

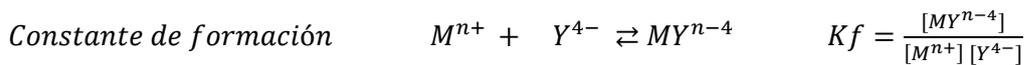
$$\alpha_Y^{4-} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$

[EDTA] es la concentración total de todas las especies de EDTA 'libres' (no complejadas) presentes en la disolución:

$$[EDTA] = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\alpha_Y^{4-} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6}{\{[H^+]^6 + [H^+]^5 K_1 + [H^+]^4 K_1 K_2 + [H^+]^3 K_1 K_2 K_3 + [H^+]^2 K_1 K_2 K_3 K_4 + [H] K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6\}} \quad [22]$$

Reacción con un ion metálico:



$K_f$  se define solamente para  $Y^{4-}$ , pero se puede constatar que la mayor parte del EDTA no se encuentra en esta forma para un pH inferior a 10.

Tabla A8.1: Valores de  $\alpha_Y^{4-}$  para el EDTA a 20°C et  $\mu=0,1 M$ ; [22]

pH	$\alpha_Y^{4-}$	pH	$\alpha_Y^{4-}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$	8	$4,2 \times 10^{-3}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$	9	0,041
3	$2,1 \times 10^{-11}$	10	0,30
4	$3 \times 10^{-9}$	11	0,81
5	$2,9 \times 10^{-7}$	12	0,98
6	$1,8 \times 10^{-5}$	13	1,00
7	$3,8 \times 10^{-4}$	14	1,00

Constante de formación condicional:

Conocida la definición de  $\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$ , se puede expresar la concentración de  $Y^{4-}$  como:  
 $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$

Se puede sustituir esta expresión en la ecuación del equilibrio de formación y se obtiene:

$$Kf = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha^{4-}[EDTA]}$$

$$\text{Constante de formación condicional } Kf' = Kf \alpha^{4-} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

Esta expresión se denomina constante de formación condicional o constante de formación efectiva. Describe la formación de  $MY^{n-4}$  para todos los valores de pH.

