



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES

Tesis para obtener el grado de
Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Fitorrestauración de suelos contaminados por vanadio
empleando pasto bermuda (*Cynodon dactylon*), malvón (*Pelargonium*
***hortorum*) y graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*)**

Presenta

Q. Olivia Adriana Peralta Miranda

Asesoras:

Dra. Mabel Vaca Mier (UAM-A)

Dra. María Neftalí Rojas Valencia (UNAM)

México, D.F., Febrero de 2015.

Resumen

En este trabajo se estudió el proceso de tratamiento de fitoextracción de vanadio en un suelo que contenía inicialmente 10150 mg V/kg. El proceso de fitorremediación es una herramienta económica empleada para limpiar suelos contaminados con metales. A fin de disminuir el efecto tóxico en las plantas, se realizaron diluciones de suelo que disminuyeron la concentración del metal hasta llegar a 1900, 5600 y 6500 mg V/kg de suelo.

Se evaluaron diferentes especies de plantas, se empleó pasto bermuda (*Cynodon dactylon*), malvón (*Pelargonium hortorum*) y graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*). La germinación de las semillas de pasto se llevó a cabo en contenedores de plástico, las plántulas de malvón y de graptopétalo se colocaron en recipientes de plástico que contenían el suelo contaminado.

Después de 15 días de adaptar las plantas al suelo contaminado, se adicionó ácido etilendiamintetracético disódico (EDTA-Na₂) 0.05 mmol/kg de suelo; en lapsos de 15 días durante 120 días.

Se estudió el crecimiento longitudinal en centímetros de cada una de las plantas en función al contenido de vanadio en suelo. En pasto bermuda cultivado en suelo que contenía concentraciones superiores a 1900 mg V/kg se inhibió el crecimiento en un 80%. Sin embargo, el pasto bermuda acumuló 2937 mg V/kg de planta en base seca. El malvón acumuló 224 mg V/kg y se inhibió la generación de flores. El graptopétalo acumuló 196 mg V/kg y no se afectó el crecimiento longitudinal de las plantas.

En experimentos con pasto bermuda, el mayor porcentaje de disminución de vanadio en suelo fue del 71% y el menor, del 2%. Para el experimento con malvón, se disminuyó hasta el 58% del vanadio inicial contenido en suelo. En la experimentación en la que se evaluó el graptopétalo, se consiguió eliminar el 54% del vanadio contenido en suelo.

Los mayores índices de bioacumulación en parte aérea se observaron en pasto bermuda entre 0.07 y 0.45, seguidos por el malvón con valores de 0.008 a 0.07; los menores índices de bioacumulación se observaron en el graptopétalo, de 0.007 a 0.03.

La biomasa generada durante el proceso de fitorremediación contenía metales los cuales pueden ser recuperados del tejido vegetal. Se propuso un proceso de lixiviación de vanadio para recuperar el metal del tejido vegetal empleando oxalato de amonio. Se obtuvieron porcentajes de lixiviación del 10% en parte aérea y del 63% en raíz, el extracto de parte aérea contenía 65 mg/L y el de raíz 211 mg/L.

Abstract

In this work, was tested a soil contaminated with phytoextraction treatment, the soil contained vanadium with 10150 mg/kg. The process of phytoremediation is an economic tool used to clean metal contaminated soils. To decrease the toxic effect on plants were performed soil dilutions to reduce metal concentration, obtaining 1900, 5600 and 6500 mg V/kg soil.

Were evaluated different plant species, bermuda grass (*Cynodon dactylon*), geranium (*Pelargonium hortorum*) and ghost plant (*Graptopetalum paraguayense*). The bermudagrass seed germination was conducted in plastic containers, seedlings geranium and ghost plant was placed in plastic containers that contained contaminated soil.

After 15 days the plants adapt to the contaminated soil, was started with the addition of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA- Na_2) 0.05 mmol/kg with a lapse 15 days by 120 days.

Longitudinal growth in centimeters as a function of vanadium content in soil was recorded. The bermuda grass growth in soil was affected with higher levels of vanadium, affecting growth by 80%. However, bermuda grass plants showed greater retention to uptake 2937 mg V/kg of dry mass. The geranium absorbed 224 mg V/kg and was inhibited the generation of flowers. The ghost plant absorbed 196 mg V/kg and growth wasn't affected.

In test with bermuda grass, the best percentage decrease of vanadium in soil was 71% and the lowest 2%. With geranium test, the initial vanadium content in soil decreased 58%. With the ghost plant test, vanadium decreased 54%.

The highest bioaccumulation factors in aerial part were in bermuda grass between 0.07 and 0.45, followed by geranium with values of 0.008 to 0.07; the lowest bioaccumulation factors were observed in the ghost plant, from 0.007 to 0.03.

The biomass generated during the phytoremediation process containing metals which can be recovered of the plant tissue. Was proposed a leaching process to recover vanadium from the plant tissue using ammonium oxalate. Leaching percentages of 10% in shoot and root 63% were obtained; in aerial part extract was contained 65 mg V/L and in roots was 211 mg V/L.

Dedicatoria

A Dios por permitir que las cosas comiencen y terminen.

A mis padres, Reyna y Antonio porque ustedes son mi orgullo, mi apoyo y mi fortaleza, los amo y les doy las gracias por estar a mi lado.

A mis abuelos Isabel y Álvaro, porque se adelantaron a preparar el camino, los extraño.

A la Tía Ángeles por permitirme estar contigo y por apoyarme tanto en este tiempo.

A mi hermana y hermanos, Zuri, Tony, David y Mauri, los adoro con todo mi corazón. A mi Frida hermosa porque eres a quien más amo.

A mis hermanas las chinas, Karen y Yare, que siempre han estado al pendiente de lo que pasa y son parte de mi vida, ustedes son un regalo que Dios me dio en el camino.

A Lulú, porque eres una guerrera invencible y te admiro por la fortaleza de tu corazón.

A Denny y Gaby porque simplemente las quiero.

A Raúl, porque fuiste una motivación para comenzar bien las cosas. Gracias por compartir este sueño conmigo y por decirme todos los días que le echara ganas.

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo y confianza brindados para realizar este importante proyecto.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por abrirme las puertas.

A la Dra. Violeta Mugica, Coordinadora de la Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales, por confiar en mi trabajo.

A la Dra. Mabel Vaca, asesora de esta investigación, por permitirme trabajar a su lado, por brindarme el apoyo necesario para llevar a cabo la investigación.

A la Dra. Neftalí Rojas por aceptar ser co-asesora y ayudarme a resolver mis dudas.

A las ingenieras e ingenieros del Laboratorio de Calidad de Agua y Residuos, por apoyarme. A Miguel y Silvia por sus consejos y ayuda, de inicio a fin. A Lulú y Dennise por todas sus ideas y apoyo. A Ximena, Gaby V., Gaby G., Iza, Blanca, Frida, Paloma, Martha, Rosalba, Marco, Víctor y Luisa.

A mis amigos de la maestría por acompañarnos estos dos años, a Denny, Gaby, Ara, Elia, Laura, Uzi, Rafa y Fer.

CONTENIDO

Resumen.....	0
Abstract	3
Dedicatoria	5
Agradecimientos.....	6
Lista de Tablas	10
Lista de Figuras	12
INTRODUCCIÓN.....	14
JUSTIFICACIÓN	17
OBJETIVOS	19
Objetivo general.....	19
Objetivos específicos	19
HIPÓTESIS	19
1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	20
1.1 Definición del suelo	21
1.2 Contaminación del suelo	23
1.3 Vanadio	27
1.3.1 Exposición a vanadio.....	29
1.3.2 Vanadio en el suelo	30
1.3.3 Vanadio en plantas	33
1.4 Fitotecnologías de remediación.....	37
1.4.1 Aplicaciones.....	37
1.4.2 Biodisponibilidad del metal	40
1.5 Plantas evaluadas	41
1.5.1 Pasto bermuda.....	41
1.5.2 Malvón	41
1.5.3 Graptopétalo	42
1.6 Disposición de biomasa.....	43
2.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
2.1 Sitio de experimentación	49

2.1.1	Temperatura	49
2.1.2	Humedad	50
2.2	Dilución de suelo contaminado.....	51
2.3	Caracterización de suelo	51
2.3.1	Indicadores biológicos	52
2.3.2	Contenido de nutrientes.....	53
2.3.3	Propiedades fisicoquímicas	55
2.4	Selección de plantas	60
2.4.1	Análisis de especies vegetales	61
2.5	Monitoreo de vanadio en suelo	63
2.6	Evaluación del proceso de fitoextracción	64
2.7	Disposición de biomasa.....	66
2.8	Análisis estadístico.....	68
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
3.1	Sitio de experimentación	72
3.1.1	Temperatura	72
3.1.2	Humedad	74
3.2.	Dilución de suelo	74
3.3.	Caracterización del suelo	75
3.3.1.	Indicadores biológicos	75
3.3.2	Contenido de nutrientes.....	77
3.3.3.	Propiedades fisicoquímicas	81
3.4	Análisis de tejido vegetal.....	87
3.4.1	Fitoextracción de vanadio empleando pasto bermuda	87
3.4.1.1	Generación de biomasa en pasto bermuda.....	87
3.4.1.2	Concentración de vanadio en tejido vegetal de pasto bermuda	90
3.4.1.3	Concentración de vanadio en suelo	93
3.4.2	Fitoextracción de vanadio empleando malvón	96
3.4.2.1	Generación de biomasa en malvón	96
3.4.2.2	Concentración de vanadio en tejido vegetal de malvón.....	99

3.4.2.3	Concentración de vanadio en suelo	103
3.4.3	Fitoextracción de vanadio empleando graptopétalo	105
3.4.3.1	Generación de biomasa en graptopétalo.....	105
3.4.3.2	Concentración de vanadio en tejido vegetal de graptopétalo	107
3.4.3.3	Concentración de vanadio en suelo	111
3.5	Vanadio en suelo.....	113
3.6	Evaluación del proceso de fitoextracción	117
3.6.1	Coeficiente de acumulación	117
3.6.2	Índice de bioacumulación.....	118
3.7	Disposición de biomasa.....	121
3.8	Selección de una especie fitoextractora	125
3.9	Limpieza total del suelo.....	124
CONCLUSIONES.....		131
RECOMENDACIONES.....		134
REFERENCIAS		137
APÉNDICE 1	Análisis estadístico.....	146
APÉNDICE 2	Fotografías de análisis microbiológico.....	156
ANEXO 2	Rutas de exposición a vanadio.....	157

Lista de Tablas

Tabla 1. Niveles mínimos de riesgo.....	30
Tabla 2. Contenido de vanadio en diferentes tipos de rocas.....	31
Tabla 3. Contenido de vanadio en cultivos.....	34
Tabla 4. Concentración de V soluble tóxico para las plantas.....	34
Tabla 5. Concentración de elementos traza en tejido vegetal.....	35
Tabla 6. Plantas acumuladoras de vanadio.....	36
Tabla 7. Indicadores de calidad del suelo.....	51
Tabla 8. Interpretación del contenido de materia orgánica en suelos.....	54
Tabla 9. Clasificación de suelos.....	59
Tabla 10. Supervivencia de plantas con y sin adición de EDTA-Na ₂	61
Tabla 11. Adición de EDTA-Na ₂	62
Tabla 12. Muestreo de plantas para análisis de contenido de vanadio.....	63
Tabla 13. Muestreo de suelo rizosférico.....	64
Tabla 14. Dilución de suelo.....	75
Tabla 15. Conteo de UFC's adaptadas al suelo contaminado.....	76
Tabla 16. Contenido de materia orgánica.....	77
Tabla 17. Nitrógeno orgánico disponible para las plantas.....	78
Tabla 18. Contenido de fósforo en suelo.....	79
Tabla 19. Micronutrientes disponibles para las plantas.....	80
Tabla 20. Textura del suelo contaminado.....	81
Tabla 21. Determinación del espacio poroso del suelo.....	82
Tabla 22. Contenido de humedad en suelo.....	82
Tabla 23. pH del suelo.....	83
Tabla 24. Capacidad de intercambio catiónico.....	85
Tabla 25. Metales contaminantes biodisponibles.....	86
Tabla 26. Deficiencia de crecimiento de pasto bermuda.....	89
Tabla 27. Acumulación de V en pasto bermuda.....	93
Tabla 28. Contenido de vanadio en suelo tratado con pasto bermuda.....	95

Tabla 29. Deficiencia de crecimiento de malvón	99
Tabla 30. Acumulación de V en malvón	103
Tabla 31. Monitoreo del contenido de vanadio en suelo tratado con malvón	104
Tabla 32. Acumulación de V en graptopétalo	111
Tabla 33. Monitoreo del contenido de vanadio en suelo	112
Tabla 34. Concentración de vanadio en suelo.....	113
Tabla 35. Coeficiente de acumulación en parte aérea de planta.....	117
Tabla 36. Disminución del contenido de vanadio	122
Tabla 37. Contenido de vanadio en el lixiviado (proporción 1:100)	122
Tabla 38. Contenido de vanadio en el lixiviado (proporción 1:50)	123
Tabla 39. Rendimiento energético de una tonelada de residuos.....	124
Tabla 40. Remoción total de vanadio empleando pasto bermuda.....	127
Tabla 41. Remoción total de vanadio empleando malvón	128
Tabla 42. Remoción total de vanadio empleando graptopétalo.....	129
Tabla 43. Factibilidad de la fitoextracción de metales	130
Tabla 44. Comparación de tratamientos.....	130

Lista de Figuras

Figura 1. Horizontes de suelo maduro.....	22
Figura 2. Superficie afectada por la degradación química en México	24
Figura 3. Hidrólisis de vanadil en solución acuosa	28
Figura 4. Estructura del EDTA.....	40
Figura 5. Pasto bermuda, <i>Cynodon dactylon</i>	41
Figura 6. Malvón, <i>Pelargonium hortorum</i>	42
Figura 7. Graptopétalo, <i>Graptopetalum paraguayense</i>	43
Figura 8. Proceso de tratamiento de biomasa generada en fitoextracción	44
Figura 9. Metodología experimental	48
Figura 10. Invernadero a dos aguas, UAM-Azcapotzalco	49
Figura 11. Termómetro Taylor 5458.....	50
Figura 12. Higrómetro, HYGRO HAAR-SYNT	50
Figura 13. Potenciómetro ORION 520.....	58
Figura 14. Adición de EDTA-Na ₂ en la superficie del suelo.....	62
Figura 15. Recuperación de vanadio contenido en biomasa generada.....	67
Figura 16. Temperatura promedio dentro del invernadero	72
Figura 17. Comparación de la temperatura externa e interna máxima.....	73
Figura 18. Comparación de la temperatura externa e interna mínima.....	73
Figura 19. Porcentaje de humedad al interior del invernadero	74
Figura 20. Variación de pH en suelo	84
Figura 21. Crecimiento de pasto bermuda después de 120 días de tratamiento... 88	
Figura 22. Crecimiento de pasto bermuda	89
Figura 23. Contenido de V en tejido vegetal de pasto	90
Figura 24. Absorción de V en raíz de pasto.....	91
Figura 25. Acumulación de V en parte aérea de pasto bermuda.....	92
Figura 26. Eficiencia de remoción de vanadio empleando pasto bermuda	94
Figura 27. Crecimiento de malvón.....	97
Figura 28. Crecimiento de malvón en suelo control y con EDTA.....	98

Figura 29. Contenido de V en tejido vegetal de malvón	100
Figura 30. Absorción de V en raíz de malvón.....	101
Figura 31. Acumulación de V en parte aérea de malvón.....	102
Figura 32. Eficiencia de la fitoextracción de vanadio empleando malvón.....	104
Figura 33. Crecimiento de graptopétalo después de 120 días de tratamiento	105
Figura 34. Longitud de graptopétalo.....	106
Figura 35. Crecimiento de graptopétalo, muestras control y con EDTA.....	107
Figura 36. Contenido de V en tejido vegetal de graptopétalo.....	107
Figura 37. Absorción de V en raíz de graptopétalo	109
Figura 38. Acumulación de V en parte aérea de graptopétalo.....	110
Figura 39. Fitoextracción de vanadio empleando graptopétalo	112
Figura 40. Disminución del contenido de vanadio (D1)	114
Figura 41. Disminución del contenido de vanadio (D2)	115
Figura 42. Disminución del contenido de vanadio (D3)	116
Figura 43. Comparación del coeficiente de acumulación entre plantas.....	118
Figura 44. Comparación de los índices de bioacumulación en parte aérea	119
Figura 45. Comparación de los índices de bioacumulación en raíz.....	120
Figura 46. Lixiviación de vanadio empleando oxalato de amonio.....	121
Figura 47. Diferencias de acumulación en tejido aéreo.....	125
Figura 48. Absorción de vanadio en raíces de tres plantas diferentes	126

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la industria y los procesos mineros ocasionan la generación de residuos depositados en el ambiente. Como consecuencia de varios siglos de actividad minera en México y posteriormente, debido a la industria de la química básica, petroquímica y de refinación del petróleo, se han producido cantidades grandes y difíciles de cuantificar de residuos peligrosos (INE-SEMARNAT, 2002).

En México existen áreas industriales consolidadas, en donde se concentran actividades prioritarias desde el punto de vista de generación de residuos peligrosos. Tal es el caso de la refinación de petróleo, petroquímica básica y secundaria, industria química y beneficio de minerales. De estas industrias se generan residuos como escorias provenientes de la fundición que contienen diversos metales (INE-SEMARNAP, 1996-2000).

Las actividades de la industria petroquímica y termoeléctrica se han desarrollado sin estricta supervisión ambiental durante décadas. La contaminación de suelo causada por vanadio representa riesgos a la salud humana. En México se localizan diversos sitios contaminados con vanadio, principalmente en regiones cercanas a refinerías o centrales eléctricas. La normatividad vigente permite una concentración máxima de 78 mg V/kg en suelos de uso residencial y de 1000 mg V/kg en suelos de uso industrial (SEMARNAT, 2004). Hernández y Rodríguez (2012), reportaron concentraciones de 666 ppm de vanadio en la zona urbana de Salamanca, Guanajuato, México; en donde las únicas fuentes de este metal son la refinería y la termoeléctrica.

Aunado a lo anterior, la intensa actividad de otras industrias, junto con accidentes durante el almacenamiento, transporte o trasvase de sustancias (fugas, derrames, incendios) y la disposición clandestina e incontrolada de residuos, contribuyen en gran medida a la contaminación de suelos (INE-SEMARNAT, 2002).

Ante estas circunstancias se han implementado algunas estrategias de remoción de contaminantes del suelo. En 2010, el INEGI reportó que de enero a junio de 2009, se remediaron 39,691m² de suelos contaminados por residuos peligrosos localizados en varias entidades. En dicha remediación participaron 205 empresas autorizadas, que contaban con una capacidad potencial de tratamiento de 127.6 millones de toneladas por año (INEGI, 2010).

Entre los procesos de remediación de suelos se encuentra la fitorremediación, que es una tecnología de emergencia para tratar un amplio espectro de contaminantes a un costo más bajo que las tecnologías tradicionales (EPA, 2005). En la fitoextracción de metales, el contaminante debe encontrarse biodisponible, a fin de que la absorción pueda ocurrir por la raíz. El movimiento del contaminante desde la raíz a los brotes de la planta, hace que el tejido pueda cultivarse fácilmente (INE-SEMARNAT, 2005).

En este trabajo se llevó a cabo un proceso de fitorremediación *ex situ* de un suelo que contenía vanadio en tres niveles de contaminación: 1900, 5600 y 6500 mg V/kg de suelo. Se emplearon las especies *Cynodon dactylon* (pasto bermuda), *Pelargonium hortorum* (malvón) y *Graptopetalum paraguayense* (graptopétalo).

El *Pelargonium hortorum* se ha probado como planta fitoextractora de Cd, Ni, Pb, Cr, Zn y Cu (Orroño, 2002). Del *Graptopetalum paraguayense* no se tiene registro del uso en fitoextracción de metales.

En estudios previos de fitoextracción de metales se reportó que *Cynodon dactylon* y *Crotalaria juncea* han sido empleadas en la fitoextracción de Ni y Cr (Sarma, 2011). El pasto bermuda es tolerante al vanadio, Makuya y colaboradores (2012) evaluaron el contenido Mn y V en pasto bermuda que creció alrededor de una mina de oro abandonada, la planta acumuló 91.99 µg V/g; el suelo se encontraba en condiciones ácidas (3.49<pH>3.66) y tenía una elevada conductividad (1568<µS/cm>1987). Smith y colaboradores (2013) demostraron que la toxicidad del V

en especies vegetales decrece a medida de que se aumenta el nivel de nutrientes en el suelo, por lo que se favorece la fitoextracción del metal.

Otras especies vegetales ya han sido empleadas en procesos de fitoextracción de otros metales como Ni, Cr y Pb. Fayica y colaboradores (2007) emplearon *Pteris vittata* para remover el 25% de As contenido en suelo. Paz-Alberto y colaboradores (2007) evaluaron *Chrysopogon zizanioides* con 62.2% de remoción del Pb del suelo.

JUSTIFICACIÓN

Los tratamientos biológicos, entre los que se encuentra la fitorremediación, son tecnologías que benefician al medio ambiente y son de bajo costo, los procesos de fitorremediación ya se han aplicado en el tratamiento de suelos contaminados por compuestos orgánicos como benceno, tolueno etilbenceno y xileno (BTEX), solventes clorados, hidrocarburos poliaromáticos (HAP), desechos de nitrotolueno, agroquímicos clorados y organofosforados; compuestos inorgánicos como Cd, Cr (VI), Co, Cu, Pb, Ni, Se y Zn, además de metales radiactivos (INE-SEMARNAT, 2002).

La evaluación de las especies vegetales que se usaron no ha sido reportada para el tratamiento de suelo contaminado con vanadio, pero si para otros metales, por lo que se esperaba que se obtuviera un proceso de fitoextracción eficiente.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el proceso de fitoextracción de vanadio en suelos contaminados, empleando pasto bermuda (*Cynodon dactylon*), malvón (*Pelargonium hortorum*) y graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*).

Objetivos específicos

- Evaluar la eficiencia de la fitoextracción del vanadio, a diferentes concentraciones en suelo y con adición de un agente quelante (EDTA- Na_2), empleando pasto bermuda, malvón y graptopétalo.
- Calcular el contenido de vanadio absorbido en tejido aéreo del pasto bermuda, el malvón y el graptopétalo.
- Evaluar el efecto de la concentración de vanadio en suelo sobre el crecimiento longitudinal del pasto bermuda, el malvón y el graptopétalo.
- Calcular los índices de bioacumulación final del vanadio en plantas a fin de proponer la disposición de la biomasa.
- Proponer un tratamiento de la biomasa generada durante el proceso de fitoextracción.

HIPÓTESIS

Las especies vegetales pasto bermuda (*Cynodon dactylon*), malvón (*Pelargonium hortorum*) y graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*) son capaces de fitoextraer vanadio en suelos contaminados.

CPÍTULO 1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

1.1 Definición del suelo

El suelo se origina de la desintegración de las rocas sólidas formando parte de un proceso de intemperización en el cual las rocas y minerales son alterados hasta obtener un equilibrio químico y físico. La intemperización transforma los compuestos químicamente inactivos y las rocas firmes (relativamente no porosas) en suelos que son suaves, porosos y químicamente activos (Williams, 2000).

El suelo proporciona soporte mecánico, así como nutrientes para el crecimiento de las plantas y microorganismos. Se considera como un cuerpo natural que interactúa con compuestos que se encuentran en la atmósfera y en el estrato que está por debajo del suelo; sirve como medio de crecimiento para diversos organismos (PNUMA-SEMARNAT, 2004).

Es de gran importancia ambiental ya que se considera como un reactor biológico, físico y químico en donde se descompone el material de desecho, que a su vez, es reciclado dentro de él (PNUMA-SEMARNAT, 2004).

El suelo es una mezcla de materiales inorgánicos (fracción mineral: limo, arcilla, arena y grava); y de materia orgánica, aire, agua y organismos vivos, que definen el tipo de suelo (INE-SEMARNAT, 2005).

La fracción mineral es la que constituye la mayor parte de la estructura del suelo. Los elementos más abundantes (orden descendente) son: O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti (INE-SEMARNAT, 2005). En la corteza terrestre, el contenido de vanadio es de 129 mg/kg, pero no se extrae en su estado metálico (Kabata-Pendias, 2011).

La fracción orgánica de los suelos se constituye por desechos vegetales y animales, además de cantidades variables de materia orgánica amorfa denominada

humus. Los componentes de los suelos maduros se disponen en una serie de zonas llamadas horizontes, los cuáles se representan en la Figura 1.

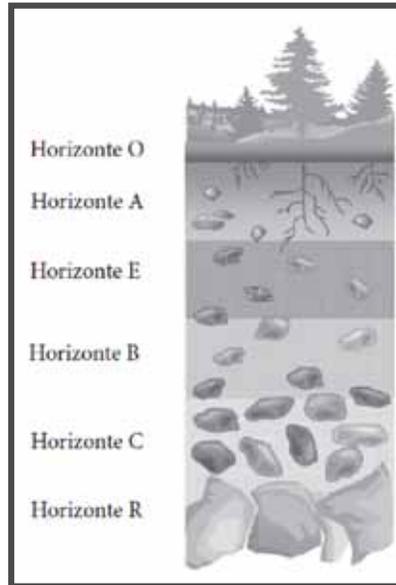


Figura 1. Horizontes de suelo maduro (INE-SEMARNAT, 2005)

El horizonte O es el estrato superficial en el que se retienen los residuos de materia orgánica, hojas y materia orgánica parcialmente descompuesta. El horizonte A, es el suelo superficial en donde se encuentra materia orgánica parcialmente descompuesta (humus), raíces, organismos vivos y minerales. La zona de lavado, o infiltración, se denomina horizonte E, que es la capa mineral que representa lixiviación de minerales, arcillas, y cationes, además de acumulación de partículas de arena y limo. El horizonte B es el subsuelo y es una zona en la que se acumulan arcillas, óxidos de hierro y aluminio, compuestos húmicos y los cationes que fueron lixiviados del horizonte A. El horizonte C es la zona poco afectada por procesos pedogenéticos, se compone por sedimentos y fragmentos de roca. El horizonte R es una capa compuesta por rocas y por lo tanto es difícil de penetrar, excepto por fracturas (INE-SEMARNAT, 2005).

La porción mineral de los suelos se clasifica en función del tamaño de partícula, en cuatro principales componentes: arcilla (<0.002 mm), limo (0.002-0.05 mm), arena (0.05-2 mm) y grava (>2.00 mm); las cantidades relativas de cada tipo de partícula determinan la textura del suelo y tienen impacto directo sobre sus propiedades físicas, químicas y biológicas (INE-SEMARNAT, 2005).

1.2 Contaminación del suelo

En México y a nivel mundial, el suelo sufre degradación acelerada a causa de actividades humanas incontroladas. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), indica que el 50% de los suelos de México presentan severa degradación o muy severa degradación, causada generalmente por la falta de políticas del uso del suelo y la mala disposición de los residuos peligrosos (OCDE, 2003. Citado en PNUMA-SEMARNAT, 2004).

Degradación química

La degradación química surge como consecuencia de actividad minera e industria química la cual engloba química básica, petroquímica, refinación de petróleo, fertilizantes y plaguicidas, produciendo grandes cantidades de residuos peligrosos, lo cual afecta directamente el equilibrio del suelo (SEMARNAT, 2013). Fue la mayor causa de degradación de suelo en México en el 2002, con un deterioro de alrededor de 34.04 millones de hectáreas del territorio (17.8%) (SEMARNAT, 2013).

Los tipos de degradación registrada incluyen la disminución de la fertilidad, salinización/alcalinización, eutrofización y contaminación:

Disminución de la fertilidad. La disminución de la fertilidad se origina cuando existe una reducción de nutrientes y de materia orgánica disponible en el suelo, es un

desbalance que repercute con la productividad del suelo. Corresponde al 92.7% de la superficie afectada por degradación química (SEMARNAT, 2013).

Salinización/alcalinización. La salinización y alcalinización se refiere al incremento en el contenido de sales en suelo superficial y provoca la disminución del rendimiento de los cultivos. Se produce cuando se riega con agua de mar, cuando se riega excesivamente y cuando se emplean sistemas de riego con alto contenido en sodio, ocasionando una capa de salitre que disminuye el drenaje y eleva la evaporación (SEMARNAT, 2013).

Eutrofización. Si se excede el contenido de nutrientes en suelo que perjudiquen el desarrollo de la vegetación se habla de eutrofización y se puede producir al aplicar un exceso de fertilizantes químicos (SEMARNAT, 2013).

Contaminación. La contaminación del suelo se origina de la concentración y efecto biológico que causan algunas sustancias químicas, las cuales pueden provenir de tiraderos a cielo abierto, derrames, residuos industriales, deposición de compuestos acidificantes y metales pesados (SEMARNAT, 2013).

La eutrofización, salinización/alcalinización y la contaminación, corresponden al 7.3% de la degradación causada por compuestos químicos (Figura 2), y no por ello dejan de ser importantes (SEMARNAT, 2013).

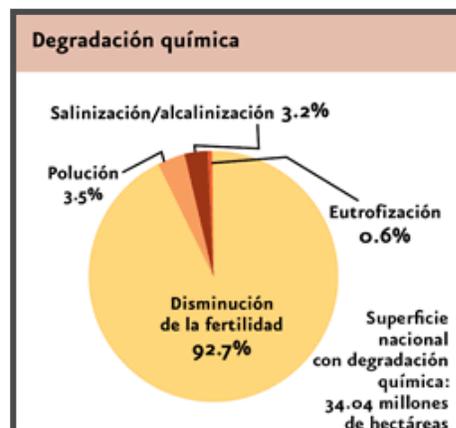


Figura 2. Superficie afectada por la degradación química en México (SEMARNAT, 2013)

Contaminación por metales pesados

Diversas actividades antropogénicas favorecen la contaminación por metales pesados, los cuales son agentes dañinos y persistentes y son expulsados al ambiente mediante actividades mineras, industria petroquímica, industria manufacturera, aguas residuales, energía, transporte, uso de agroquímicos y productos químicos caducos (SEMARNAT, 2013).

Fuentes de contaminación por metales pesados

Minería. Las operaciones de flotación son parte de los procesos de hidrometalurgia, en los cuales se busca enriquecer las especies minerales eliminando materiales sin valor. Cuando aumenta el número de reactivos en la flotación, el riesgo ambiental de los residuos es mayor. Los residuos mineros a pesar de que pueden recibir tratamiento de recuperación, son desechados (INE-SEMARNAT, 2005).

En la explotación del mineral, se generan los siguientes residuos metálicos:

- Acumulación de jales.
- Escurrimiento y arrastre.
- Oxidación de minerales insolubles y formación de sustancias solubles con alto contenido de metales (drenaje ácido).
- Lixiviados que contienen iones metálicos.

La fundición de los metales contribuye a la generación de aguas residuales, residuos peligrosos y emisiones a la atmósfera (INE-SEMARNAT, 2005).

Drenaje pluvial. El drenaje pluvial puede contener metales, dependiendo del tipo de camino y del material empleado en su construcción (INE-SEMARNAT, 2005).

Aguas residuales. A pesar de la normatividad establecida, las industrias pueden emitir mayor cantidad de residuos metálicos según las características del proceso (INE-SEMARNAT, 2005).

Drenaje doméstico. Debido a que las tuberías de drenaje doméstico contienen ciertos metales (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Cr, Ni, Co, As), éstos pueden ser lixiviados o transportados. En las plantas de tratamiento, se pueden remover metales del agua, sin embargo, los lodos de desecho quedan con elevadas concentraciones de metales (INE-SEMARNAT, 2005).

Rellenos Sanitarios. El lixiviado de los rellenos sanitarios usualmente contiene Cu, Zn, Hg y Pb (INE-SEMARNAT, 2005).

Quema de combustibles fósiles. Es la principal fuente de contaminación atmosférica por metales y de contaminación de agua superficial (INE-SEMARNAP, 1995).

Catalizadores agotados. Proviene de las plantas de desintegración catalítica de gasóleos pesados, que sirven para producir gasolina de alto octano y olefinas. Al perder la reactividad, el catalizador es desechado y sustituido por uno nuevo (INE-SEMARNAP, 1995).

Escoria de calderas y calentadores. Proviene del uso de combustibles con alto contenido de azufre, vanadio y otros metales, en los equipos de calentamiento (INE-SEMARNAP, 1995).

1.3 Vanadio

El vanadio (V) tiene la posición 23 de la Tabla periódica y masa molecular de 50.942 g/mol y constituye el 0.02% de la corteza terrestre. Alrededor del mundo se encuentra en proporciones del 1.5 al 2.5% en forma de titaníferos magnetita (Guillespie y Beltrán, 1990).

El vanadio puro tiene resistencia a la corrosión, es de color gris acerado. A temperatura ambiente es atacado únicamente por ácido fluorhídrico. Es un metal muy reactivo frente a oxígeno, carbono y nitrógeno con temperaturas elevadas (Odetti y Bottani, 2006).

El vanadio se utiliza en aleaciones de hierro (ferrovanadio) lo que le confiere ductibilidad y resistencia al choque. Las aleaciones de titanio-aluminio-vanadio se emplean en la industria aeroespacial. Se usa en la industria electrónica y de pinturas, y como catalizador. En las plantas de generación eléctrica aprovechan baterías de vanadio-REDOX (Odetti y Bottani, 2006; Taylor *et al.*, 2006).

El vanadio metálico es insoluble en agua; el pentóxido de vanadio (V_2O_5) es poco soluble en agua (8g/L); compuestos como el vanadil sulfato ($VOSO_4$), metavanadato de sodio ($NaVO_3$), ortovanadato de sodio (Na_3VO_4) y metavanadato de amonio (NH_4VO_3) tienen mayor solubilidad (534.64, 211, 110 y 58 g/L, respectivamente) (EPA, 2011).

En solución acuosa, el V^{5+} existe en forma de oxoaniones denominados vanadatos. El estado tetravalente del V en solución acuosa se presenta en forma del ión vanadil (VO^{2+}); en ausencia de complejos ligantes y con el incremento del pH se producen numerosas reacciones de hidrólisis, tal como se observa en las reacciones de la Figura 3 (Morrell *et al.*, 1985).

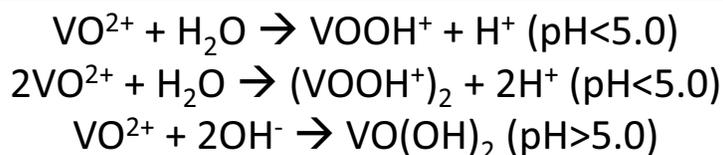


Figura 3. Hidrólisis de vanadil en solución acuosa (Morrell *et al.*, 1985)

En pH ácido se favorece el estado tetravalente de vanadio (vanadil), estas especies son susceptibles de ser oxidadas en medio alcalino; el estado pentavalente (vanadato) se favorece en pH básico (EPA, 2011; Morrell *et al.*, 1985).

El vanadio no se encuentra en su forma metálica, está contenido en más de 152 diferentes minerales y de yacimientos de combustibles fósiles, como petróleo crudo, carbón o arenas bituminosas (aceitosas) (Siebe *et al.*, 2005). El V forma parte de la estructura molecular del petróleo y su concentración varía en diferentes regiones del mundo; el petróleo de Venezuela contiene hasta 1200 ppm de V (Bose, 2007).

El petróleo crudo de origen mexicano con denominaciones *Maya*, *Istmo* y *Olmeca*, presenta concentraciones de vanadio de 277.5, 38.1 y 8.0 mg/L, respectivamente (Siebe *et al.*, 2005).

El proceso de refinación de petróleo reduce el contenido de V y otros metales, sin embargo, el aceite residual contiene V en forma de complejos organometálicos, cuando estos combustibles son quemados, se producen óxidos de vanadio (V_2O_4 , V_2O_5) (Bose, 2007).

La quema de combustibles fósiles y el procesamiento de las diversas combinaciones minerales produce vanadio como un subproducto, pero tiene bajo aprovechamiento económico; sin embargo, el vanadio es más abundante que el cobre, zinc, níquel y cromo (McMahon, 2014).

A nivel mundial, la quema de combustibles fósiles emite a la atmósfera 240,080 ton/año de vanadio y la producción de ferrovandio emite 70 ton de V/año (Kabata-Pendias, 2011).

1.3.1 Exposición a vanadio

El vanadio exhibe múltiples estados de oxidación: +2, +3, +4 y +5. Los últimos tres estados son de importancia biológica. El estado +3 se manifiesta en cordados marinos; los estados +4 y +5 se presentan en los organismos vivos (Morrell *et al.*, 1985).

La entrada de vanadio al organismo de los mamíferos ocurre a través de la piel, por el tracto intestinal y el sistema respiratorio. Puede acumularse en los tejidos como resultado de la contaminación industrial y agrícola, y la corrosión de prótesis médicas y dentales (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006).

En sus estados de oxidación +3 y +4 se genera estrés oxidativo en las células de mamíferos. En las células de ovario se tiene mayor sensibilidad a este metal, en donde se induce daño citogenético y en concentraciones elevadas de V^{5+} , enlaces cruzados de ADN-proteínas (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006).

Los órganos que no remueven con facilidad el vanadio son huesos, músculos y pulmón, donde permanece por tiempo prolongado. El vanadio absorbido es desechado rápidamente por los riñones o a través de la bilis, y excretado en las heces y orina (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006).

Por los daños que causa el vanadio al organismo, se han elaborado regulaciones que restringen la exposición al metal y sus compuestos. En la Tabla 1 se muestran los niveles de mínimos de riesgo de ingesta e inhalación permitidos por la Administración de Salud y Seguridad Laboral de los Estados Unidos (OSHA).

La OSHA permite un límite de exposición máximo de 24 horas a 1 mg V/m³ y 3 mg V/m³ como límite de exposición a corto plazo (OSHA, 2012). Por ejemplo, si un trabajador mantiene exposición crónica por un año o más a pentóxido de vanadio, el límite mínimo de riesgo deberá ser de 0.001 mg/m³ (ATSDR, 2012b).

Tabla 1. Niveles mínimos de riesgo

Límite de exposición	Referencia
1 mg/m ³ TWA-24 horas 3 mg/m ³ STEL	(OSHA, 2012)
0.0008 mg/m ³ (Inhalación aguda ≤14 días) 0.0001 mg/m ³ (Inhalación crónica ≥1 año) 0.01 mg V/kg-día (Exposición oral 15-364 días)	(ATSDR, 2012b)

ATSDR=Agencia para el registro de sustancias tóxicas y enfermedades (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*); OSHA=Administración de salud y seguridad laboral (*Occupational Safety and Security Administration*); STEL=Límite de exposición a corto plazo (*Short Term Exposure Limit*); TWA=Media ponderada en el tiempo (*Time Weighted Average*).

En el anexo 1 se describen las rutas de exposición a vanadio.

1.3.2 Vanadio en el suelo

El vanadio es de los metales de mayor abundancia en las rocas del suelo. Cuando en el suelo se encuentran de manera natural concentraciones de vanadio entre 150 y 460 ppm, quiere decir que el suelo se originó a partir de rocas máficas; si el suelo contiene concentraciones más bajas de vanadio (5 a 22 ppm), el suelo proviene de material orgánico (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). El contenido de vanadio en rocas magmáticas se encuentra entre 30 y 250 ppm, mientras que las rocas sedimentarias contienen entre 10 y 130 ppm (Tabla 2).

Las características geoquímicas del vanadio dependen del estado de oxidación (+2, +3, +4 y +5) y de la acidez del medio. Se conocen diversos complejos de óxidos catiónicos y aniónicos e hidróxidos que contienen vanadio. Aparentemente, el catión

vanadil (VO^{2+}) podría ser la forma más importante de V en los suelos y puede resultar de la reducción del anión metavanadato (VO_3^-). El catión vanadil es movilizado con los complejos de los ácidos húmicos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Los estados de oxidación +4 y +5 del V mantienen una fuerte tendencia a formar complejos estables con una gran variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos (Morrell *et al.*, 1985).

Tabla 2. Contenido de vanadio en diferentes tipos de rocas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Tipo de roca	Contenido de vanadio (ppm)
<i>Rocas magmáticas</i>	
Rocas ultramáficas (Dunitas, peridotitas, piroxenitas)	40-100
Rocas maficas (Basalto, gabros)	200-250
Rocas intermedias (Dioritas, sienitas)	30-100
Rocas ácidas (Granito, gneises)	40-90
Rocas ácidas-volcánicas (Riolitas, trachitas, dacitas)	70
<i>Rocas sedimentarias</i>	
Sedimentos arcillosos	80-130
Lutitas	100-130
Areniscas	10-60
Calizas, dolomitas	10-45

Cuando las formas aniónicas de V (VO_4^{3-} , VO_3^-) se movilizan en el suelo, suelen ser más tóxicas para la población microbiana del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El V^{3+} tiene un radio similar al Fe^{3+} , y puede reemplazarlo en los minerales de hierro. El V está presente en las rocas como una sal insoluble de V^{3+} (Alloway, 1990).

Durante la formación del suelo, el V^{3+} contenido en el mineral es oxidado a V^{5+} . Los oxoaniones de V^{5+} son solubles en un amplio intervalo de pH, y generalmente son formas móviles en el suelo. El grado de movilidad depende de las características físicas y geoquímicas del suelo (Alloway, 1990).

A continuación se enlistan los factores que precipitan el vanadio o disminuyen su solubilidad (Alloway, 1990):

- a) Presencia de agentes reductores,
- b) Elementos nativos que forman vanadatos insolubles (Ca^{2+} , por ejemplo),
- c) Precipitación en presencia de cationes uranilo ($(\text{UO}_2)^{2+}$),
- d) Presencia de iones de aluminio o férrico.

Aunque no se tienen muchos reportes de contaminación de suelo con V, es cierto que los procesos de extracción de minerales del suelo y la quema de combustibles fósiles incrementa la deposición de residuos de V en el suelo. Alrededor de centrales eléctricas se han encontrado concentraciones de V desde 350 hasta 840 ppm (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). En la zona urbana cercana a la refinería de Salamanca, Guanajuato, Hernández y Rodríguez (2012) reportaron concentraciones entre 64 y 666 ppm de V en suelo.

La máxima concentración permitida en suelo de uso agrícola es de 150 mg V/kg, si se observan concentraciones entre 100 y 300 mg V/kg se tendrían que efectuar acciones inmediatas de remediación del suelo (compilación de Kabata-Pendias, 2011). En México, la concentración máxima permitida de vanadio en suelo de uso agrícola o habitacional, debe ser menor a 78 mg V/kg; en suelo de uso industrial, el suelo debe contener menos de 1000 mg V/kg. Si se exceden estos límites, se tendrá que efectuar un proceso de remediación del suelo (SEMARNAT, 2004).

1.3.3 Vanadio en plantas

No existe evidencia de que V sea esencial para el crecimiento de las plantas, sin embargo, en algunas especies de algas el V estimula la fotosíntesis. Las algas verde-azules toleran altas concentraciones de V_2O_5 en solución (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Se ha probado que el V es un catalizador selectivo que ayuda a fijar el N_2 en las plantas. Existen reportes de la acumulación de V en los nódulos de algunas legumbres (3 a 12 ppm–base seca), lo cual sugiere que el V se asocia con la fijación de N_2 (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El V soluble es absorbido fácilmente por las raíces de las plantas y existen especies que tienen la capacidad de acumular el metal. La absorción de V es una función lineal de la concentración y depende ampliamente del pH del suelo. Estos resultados sugieren que las especies de VO^{2+} que se presentan en condiciones ácidas se absorben más rápido que las especies de VO_3^- y HVO_4^{2-} las cuales predominan en soluciones neutras y alcalinas. Las especies catiónicas y aniónicas son capaces de formar quelatos y de esta manera contribuyen con la acumulación de V por plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Morrell y colaboradores (1985) estudiaron el proceso de bioquímico del V en las plantas reportando que existe un proceso de bio-transformación de ión vanadato (VO_3^-) a vanadil (VO^{2+}) durante el proceso de absorción de las plantas. La reducción de V en las plantas es significativa, ya que el V^{5+} es un inhibidor de muchas enzimas, mismas que no se afectan con la forma reducida, V^{4+} . El V en los tejidos de las plantas está presente en su forma tetravalente.

Cuando el suelo contiene V de manera natural las plantas no presentan síntomas de toxicidad y pueden absorber grandes cantidades de V (Tabla 3), el frijol puede contener hasta 700 ppm (Gough *et al.*, 1979).

Tabla 3. Contenido de vanadio en cultivos (Gough *et al.*, 1979)

<i>Cultivo</i>	<i>Contenido de vanadio (ppm)</i>
Frijol	700
Col	50
Tomate	30
Espárragos	20

Por contaminación antropogénica, el vanadio en plantas es tóxico desde que comienza la germinación de semillas, pero es más tóxico en etapas posteriores de crecimiento. Se reportó que 500 ppm de óxido de vanadio en solución produce toxicidad en plántulas de arroz y que 1000 ppm provocan la muerte de todas las semillas. Los síntomas de toxicidad que se muestran en las plantas son principalmente disminución de la longitud del tallo de las plantas y clorosis (Gough *et al.*, 1979).

Investigaciones concluyeron que concentraciones de 0.5 ppm o más son tóxicas para las plantas. En plantas como la soya se manifiestan signos de toxicidad cuando el suelo contiene desde 10 ppm de vanadio soluble, plantas como la cebada toleran hasta 40 ppm de vanadio soluble (Tabla 4) (Gough *et al.*, 1979).

Tabla 4. Concentración de V soluble tóxico para las plantas (Gough *et al.*, 1979)

<i>Cultivo</i>	<i>Toxicidad por vanadio (ppm de V soluble)</i>
Soya	10-20
Trigo	20
Avena	22
Betabel	26
Cebada	40

En comparación con otros metales, el vanadio es tóxico en bajas concentraciones, metales como Cu, Fe, Mn o Zn al ser micronutrientes, no representan un peligro inmediato para el desarrollo de plantas y éstas son capaces de tolerar

concentraciones máximas de 30, 300, 300 y 150 mg/kg, respectivamente (Tabla 5) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Los metales no esenciales para las plantas son el Cd, Ni Pb y V, éstos presentan efectos tóxicos a partir de 5, 10, 30 y 5 mg/kg de planta, respectivamente (Tabla 5).

Tabla 5. Concentración de elementos traza en tejido vegetal (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

<i>Elemento</i>	<i>Deficiencia de elementos esenciales</i>	<i>Suficiente o normal</i>	<i>Excesivo o tóxico</i>
	<i>mg/kg de planta seca</i>		
Cd	-	0.05-0.2	5-30
Cu	2-5	5-30	20-100
Fe	11	50-300	500
Mn	10-30	30-300	400-1000
Ni	-	0.1-5	10-100
Pb	-	5-10	30-300
V	-	0.2-1.5	5-10
Zn	10-20	27-150	100-400

El vanadio es tóxico para las plantas en concentraciones menores a 10 mg V/kg (Kabata-Pendias y Pendias, 1992); como se puede observar en la Tabla 6, la acumulación de vanadio no es la misma en las diferentes plantas. En plantas de lechuga, los efectos negativos en el crecimiento comienzan a presentarse a partir de 0.2 a 1 mg V/kg; efectos tóxicos como reducción en el número de raíces secundarias y necrosis se presentan entre 0.5 y 1 mg V/kg (Gil *et al.*, 1995). Estudios realizados por Nakata y colaboradores (2011) revelaron que especies de pasto como *Dudleya caespitosa* que se encontraba expuesta a coque de petróleo, presenta signos de toxicidad por absorción de vanadio a partir de 4 µg V/g.

Plantas acumuladoras de metales como la mostaza china, acumulan en tejido aéreo hasta 1295 mg V/kg y en raíz 13400 mg V/kg (Tabla 6). La alfalfa absorbe hasta 154 mg V/kg en tejido aéreo y 3440 mg V/kg en raíz. En tomate, la translocación de vanadio en tejido aéreo es menor ya que puede acumular 8 mg V/kg, sin embargo, en la

raíz se acumulan hasta 5240 mg V/kg. La col china acumula 2 mg V/kg en parte aérea y 25 mg V/kg en raíz. El tabaco puede acumular 24 mg V/kg en parte aérea y 531 mg V/kg en raíz (Vachirapatama *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011; Sánchez *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2014).

Pruebas realizadas por Vachirapatama y colaboradores (2011) demostraron que la absorción de vanadio por las plantas puede variar de una especie a otra, incluso si se tienen las mismas condiciones. La mostaza china acumula en tejido aéreo hasta 1295 mg V/kg y el tomate 8 mg V/kg, ambas fueron cultivadas en un medio hidropónico con 80 mg V/L (Tabla 6).

Tabla 6. Plantas acumuladoras de vanadio

<i>Plantas</i>	V en el medio	Contenido de V (mg/kg de planta base seca)		Referencia
		Parte aérea	Raíz	
<i>Alfalfa</i>	200-400 mg/kg ^s	154	3440	<i>Yang et al., 2011</i>
<i>Mostaza china</i>	80 mg/L ^{ac}	1295	13400	<i>Vachirapatama et al., 2011</i>
<i>Tomate</i>	80 mg/L ^{ac}	8	5240	<i>Vachirapatama et al., 2011</i>
<i>Col china</i>	372 mg/kg ^s	2	25	<i>Tian et al., 2014</i>
<i>Tabaco</i>	80 µM ^{ac}	24	531	<i>Sánchez et al., 2014</i>

^{ac} solución acuosa; ^s suelo

Qian y colaboradores (2014) estudiaron plantas que crecen de manera natural en zonas donde existe vanadio, encontraron que el mayor porcentaje de vanadio absorbido se deposita en las raíces.

1.4 Fitotecnologías de remediación

La fitorremediación es una tecnología de emergencia que tiene un amplio potencial para el tratamiento de contaminantes y mantiene un menor costo en comparación con las tecnologías tradicionales. Esta tecnología aprovecha los procesos fisiológicos de varios tipos de plantas para degradar, remover, contener o inmovilizar contaminantes en suelo y agua. La fitorremediación ha sido usada para la remediación de solventes clorados, metales, explosivos y propelentes, plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, radionucleidos y compuestos de petróleo (EPA, 2000).

1.4.1 Aplicaciones

Las aplicaciones de la fitorremediación dependen del tratamiento que se le dé al contaminante: degradación, remoción, retención, o combinación de éstos. Cada mecanismo incluye la extracción de los contaminantes del suelo o de aguas subterráneas, concentración de contaminantes en raíces de las plantas; degradación de contaminantes por procesos bióticos o abióticos, volatilización o transpiración de contaminantes volátiles por plantas hacia el aire, inmovilización de los contaminantes en la zona de la raíz, control hidráulico de agua subterránea contaminada y control de escorrentía y erosión (EPA, 2000).

Dependiendo del tipo de contaminante, condiciones del sitio y nivel de limpieza requerido, las especies vegetales se pueden aplicar en tecnologías de fitorremediación como medios de contención (rizofiltración, fitoestabilización o fitoinmovilización) o eliminación (fitodegradación, fitoextracción y fitovolatilización) (Delgadillo-López *et al.*, 2011).

Rizofiltración

La rizofiltración se refiere a la adsorción o precipitación de los contaminantes dentro de la raíz de la planta, o absorción de los contaminantes que se encuentran en solución alrededor de la raíz de la planta (Ann Peer *et al.*, 2005). La rizofiltración es un proceso en el que los contaminantes se inmovilizan o acumulan sobre la planta o dentro de ella (EPA, 2000).

Fitoestabilización

En la fitoestabilización las raíces absorben y acumulan los contaminantes para evitar el transporte a través del suelo, sedimentos o lodos; la adsorción se lleva a cabo sobre la raíz; la precipitación, la formación de complejos y reducción de los estados de valencia ocurren dentro de la raíz. La vegetación disminuye el fenómeno de erosión del suelo causada por aire y agua, evitando así la escorrentía de los contaminantes y la dispersión de emisiones fugitivas de polvo; puede reducir o prevenir la generación de lixiviados (EPA, 2000).

Fitodegradación

Con la fitodegradación, los contaminantes orgánicos son transformados en compuestos de menor toxicidad mediante la actividad de enzimas externas e internas de la planta (Ann Peer *et al.*, 2005). Se han investigado las interacciones de las plantas con trinitrotolueno (TNT), hidrocarburos totales de petróleo (TPH), pentaclorofenol (PCP), e hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) (EPA, 2000).

Fitovolatilización

Las plantas remueven sustancias tóxicas del suelo o del agua a través de la fitovolatilización. Las plantas absorben el contaminante por la raíz, lo transfieren al tejido y después se liberan hacia la atmósfera (Ann Peer *et al.*, 2005). La fitovolatilización ha sido usada en proyectos que requieren el tratamiento de agua subterránea contaminada por solventes clorados (EPA, 2005).

Fitoextracción

La fitoextracción o fitominería, es el proceso de siembra de un cultivo del que se conoce que se acumulan los contaminantes en los brotes y las hojas de las plantas, así se continua con la cosecha del cultivo y la eliminación de los contaminantes del sitio. A diferencia de los mecanismos de degradación destructivos, esta técnica produce una masa de plantas y contaminantes (generalmente metales) que deben ser transportados para su eliminación o reciclaje. Con esta tecnología se puede recuperar y reciclar el contaminante (EPA, 2000).

1.4.2 Biodisponibilidad del metal

Para que un proceso de fitoextracción sea eficiente, se requiere la biodisponibilidad del metal para las plantas. La fitoextracción natural aprovecha factores como el pH, contenido de materia orgánica o el intercambio catiónico que favorecen de manera natural la solubilidad de los metales. La adición de un complejo ligante incrementa la disponibilidad de los metales y se conoce como fitoextracción inducida, sin embargo, la planta al absorber mayor contenido de metal genera menor cantidad de biomasa (Ali *et al.*, 2013; Luo *et al.*, 2005).

El EDTA es una abreviatura del *ácido etilendiaminotetracético* (Figura 4), un compuesto que forma complejos 1:1 fuertes con la mayoría de los iones metálicos (Harris, 2003).

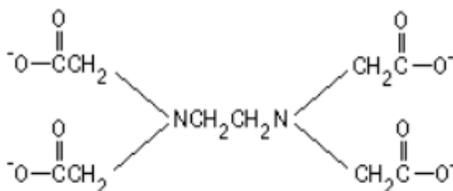


Figura 4. Estructura del EDTA (Harris, 2003)

El EDTA forma complejos solubles en agua con los metales del suelo y ayuda a la desorción del metal adherido a las partículas suelo (Ali *et al.*, 2013). Es un ligando quelante que se ha empleado ampliamente en procesos de fitorremediación por su gran eficiencia en la extracción de metales (Luo *et al.*, 2005).

1.5 Plantas evaluadas

1.5.1 Pasto bermuda

El pasto bermuda (*Cynodon dactylon*) se reproduce vegetativamente por medio de tallos rastreros. Por ser una especie pura, no se multiplica por semilla. Las hojas tienen forma laminar lanceolada, de 1.5 a 4 mm de ancho, mantienen un color verde azulado. El sistema radicular es potente y profundo. Es capaz de colonizar cualquier tipo de suelo, incluso los que tienen deficiencia de nutrientes (Zulueta, 2013).

Sampanpanish (2006) concluyó que es posible usar *Cynodon dactylon* para remediar suelos contaminados con Cr, y es considerado como un hiperacumulador de Cr, absorbiendo 400 ppm que no se transporta a las hojas.



Figura 5. Pasto bermuda, *Cynodon dactylon*

1.5.2 Malvón

El malvón (*Pelargonium hortorum*) es una planta del género *Pelargonium*, de la familia de las Geraniáceas. Es una planta ornamental con varias ramificaciones; produce flores simples o dobles, blancas, rosadas o rojas (Peña, 1997). Alcanzan

medidas de 30 a 50 cm de alto y de 50 a 70 cm de ancho en su estado de madurez. La planta da flores entre el verano hasta el invierno (Figura 6).



Figura 6. Malvón, *Pelargonium hortorum*.

Orroño (2002) estudió la fitoextracción de Cu, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn empleando malvón, y concluyó que el mayor contenido de metales se concentraba en la raíz de la planta.

1.5.3 Graptopétalo

El graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*) es conocido también por sus nombres comunes como madre perla o planta fantasma (Figura 7). Forma rosetones de aproximadamente 10 cm de diámetro, y de 45 cm de largo. Se conforma de hojas triangulares que al reunirse alrededor del tallo forman una flor semejante a una serie de Fibonacci (Baldwin, 2013).



Figura 7. Graptopétalo, *Graptopetalum paraguayense*

El nombre de *planta fantasma* se debe a que sus hojas tienen una ligera coloración gris-blancuzco. En condiciones cálidas se tornan rosas-amarillentas; en condiciones secas, gris-azulado. El graptopétalo no es originario de Paraguay, sino de México (Baldwin, 2013).

Aún no se tiene registro de que el graptopétalo se haya empleado en algún proceso de fitorremediación.

1.6 Disposición de biomasa

Después del proceso de fitoextracción de metales, es necesario disponer de la biomasa generada pues contiene metales que pueden ser tóxicos si se liberan nuevamente al ambiente (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004).

Los residuos provenientes de un proceso de fitorremediación también se tendrían que someter a un proceso:

1. Valorización: reducir, reutilizar y reciclar. El reciclaje, la vitrificación y la incineración implican la recuperación de energía. Este proceso es efectivo si

- los residuos son separados lo más posible, ya que hay menos contaminantes a eliminar antes de su reúso o reciclaje.
2. Tratamiento: disminuir la cantidad o peligrosidad de los residuos. El tratamiento puede resultar en una reducción de toxicidad o movilidad de contaminantes, o la extracción de un subproducto valioso.
 3. Disposición final: en instalaciones autorizadas, o sea vertederos para uso mixto o rellenos de seguridad para residuos peligrosos.

En la Figura 8 se muestra un proceso de tratamiento de biomasa contaminada en donde se propone incineración o disposición directa como disposición final, se tendría que realizar un tratamiento previo de compactación o pirólisis a fin de reducir el volumen después de que se ha obtenido una fitoextracción exitosa (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004).

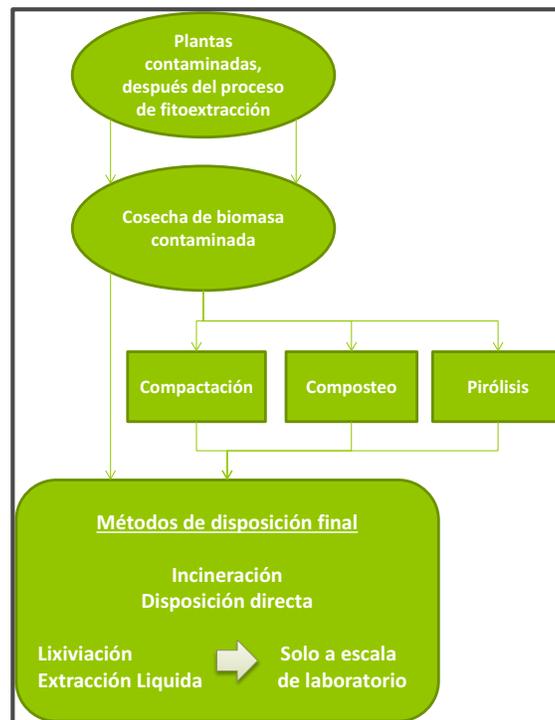


Figura 8. Proceso de tratamiento de biomasa generada en fitoextracción (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004)

Es posible efectuar un proceso de incineración con la biomasa generada, ya que contiene material orgánico de fácil combustión, si la biomasa se encuentra totalmente seca o con porcentajes menores al 50% de humedad es posible aprovechar el tratamiento térmico para la generación de energía (Castells, 2012), sin embargo, la incineración de un residuo debe ser la última opción a considerar para eliminar un residuo ya que es costoso y puede generar compuestos tóxicos que se emiten al ambiente.

Si el contenido de metal en la biomasa generada es muy elevado, es posible recuperar selectivamente el metal. Los procesos de lixiviación o extracción de metales sólo se han aplicado en escala de laboratorio (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004).

Núñez y colaboradores (2009) describieron una metodología de lixiviación y recuperación de plomo proveniente de lirio acuático empleado en fitorremediación. Consistió en lixiviación secuencial empleando oxalato de amonio como agente lixivante, obteniendo porcentajes de recuperación del 91% de Pb después de 8 horas de tratamiento.

CPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología que se siguió se presenta y se resume en la Figura 9 y se describe a continuación.

Se caracterizó un suelo de origen industrial con 10150 mg V/kg. A fin de disminuir el efecto tóxico en las plantas, se realizaron 3 diluciones de suelo (1:5, 1:2 y 1:1.5), combinando suelo contaminado con suelo limpio de origen forestal.

Una vez realizadas diluciones de suelo, se caracterizó cada sustrato, se analizaron parámetros biológicos, nutrientes y propiedades fisicoquímicas del suelo.

- ✓ *Indicadores biológicos:* cuenta bacteriana.
- ✓ *Contenido de nutrientes:* materia orgánica, nitrógeno inorgánico, fósforo y micronutrientes disponibles (Fe, Mn, Zn y Cu).
- ✓ *Parámetros fisicoquímicos:* textura, contenido de humedad, porosidad del suelo, pH, capacidad de intercambio catiónico, metales contaminantes biodisponibles (Cd, Pb y Ni) y contenido de vanadio total.

Después de realizar la caracterización del sustrato, se inició la germinación de las semillas de pasto bermuda y la siembra del malvón y graptopétalo. Después de 15 días de adaptar las plantas al medio contaminado, se agregó el EDTA-Na₂ 0.05 mmol/kg en la superficie del suelo.

Las plantas tuvieron un período de exposición al suelo contaminado de 120 días. Finalizando este período, se caracterizó el suelo, analizando nuevamente propiedades biológicas, fisicoquímicas y contenido de nutrientes.

Se midió la longitud de cada una de las plantas en los diferentes sustratos. Se cuantificó el contenido de vanadio en suelo y en plantas empleando espectrometría de absorción atómica. Con los datos obtenidos se calculó la eficiencia del proceso de fitoextracción evaluando el coeficiente de acumulación y el índice de bioacumulación.

Para comparar los tratamientos y determinar la planta que acumuló mayor contenido de vanadio, se realizó un análisis estadístico de tres variables que influyeron en la acumulación del vanadio: especie vegetal, contenido de vanadio en suelo y efecto del EDTA- Na_2 0.05 mmol/kg.

Después de analizar el contenido de vanadio en la biomasa, se propusieron dos opciones de disposición de residuos generados. Se planteó un proceso de lixiviación de vanadio contenido en plantas empleando oxalato de amonio. También se realizó un análisis teórico de los beneficios que podría tener la incineración de la biomasa generada.

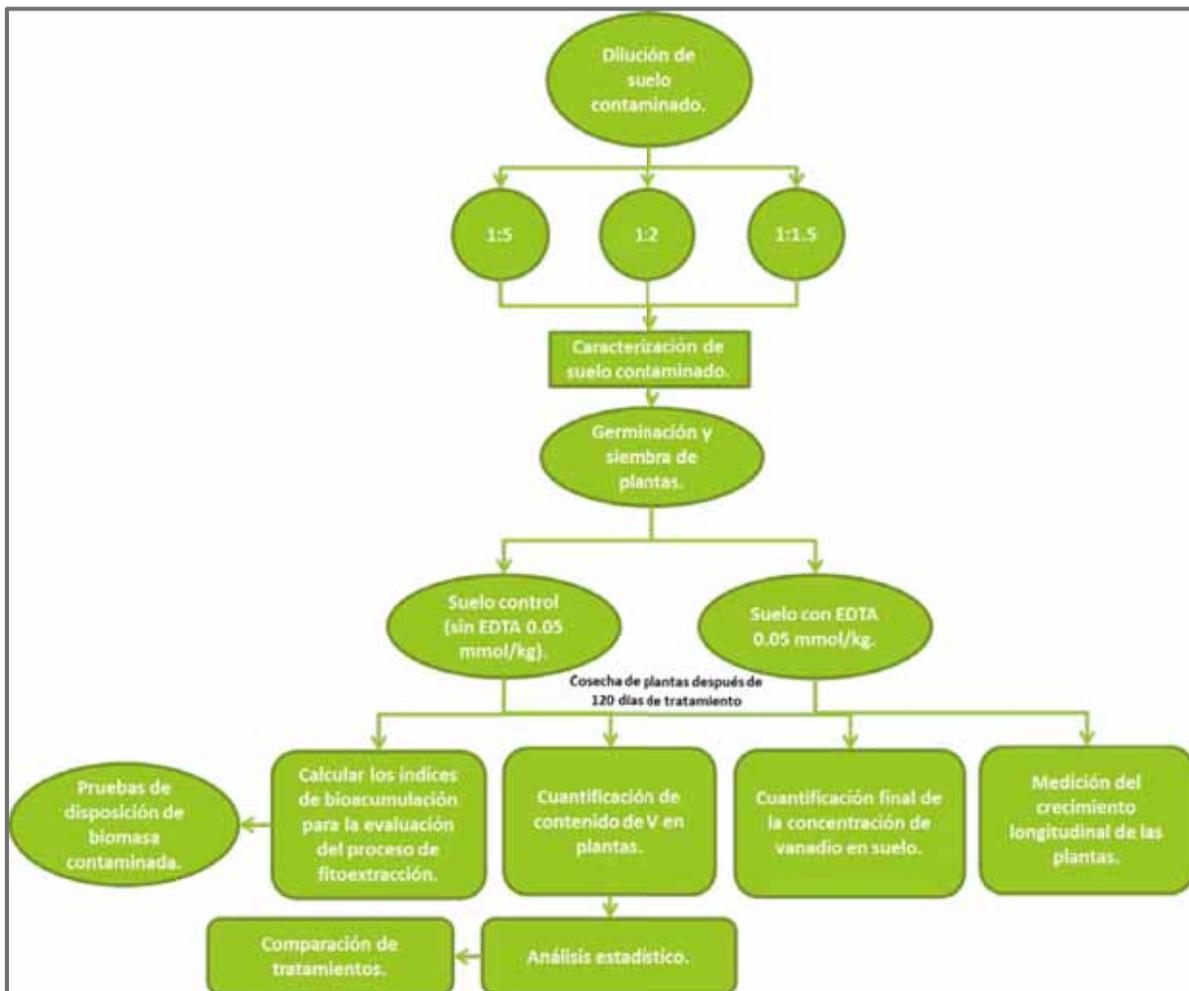


Figura 9. Metodología experimental

2.1 Sitio de experimentación

Las especies se sembraron y cultivaron dentro del invernadero del Laboratorio de Calidad de Agua y Residuos de la UAM-Azcapotzalco (Figura10).

Se llevó a cabo el monitoreo de la humedad relativa y la temperatura durante el período de experimentación.



Figura 10. Invernadero a dos aguas, UAM-Azcapotzalco

Es un invernadero tipo capilla (a dos aguas) con vidrios transparentes y ventiladores eléctricos. Se monitoreó la temperatura y humedad del invernadero durante un período de 120 días que corresponde al tratamiento que se le dio al suelo.

2.1.1 Temperatura

La temperatura influye en las funciones vitales de las especies vegetales: transpiración, respiración, fotosíntesis, germinación, crecimiento, floración y fructificación. La mayoría de las plantas soportan temperaturas comprendidas entre 0 y

70 °C (Serrano, 2005). Para las mediciones de temperatura máxima y mínima se empleó un termómetro Taylor 5458 (Figura 11).



Figura 11. Termómetro Taylor 5458

2.1.2 Humedad

En un invernadero si el vapor de agua al interior es constante, se denomina humedad absoluta, a medida que aumenta la temperatura de la atmósfera del invernadero, disminuye la humedad relativa. La humedad de la atmósfera del invernadero interviene en la transpiración, en el crecimiento de los tejidos, en la fecundación de las flores y en el desarrollo de enfermedades (Serrano, 2005). Durante la experimentación se empleó un higrómetro marca HYGRO HAAR-SYNTH (Figura 12).



Figura 12. Higrómetro, HYGRO HAAR-SYNT

2.2 Dilución de suelo contaminado

Se propuso un proceso de fitorremediación para un suelo contaminado con 10150 mg V/kg. Con el objetivo de permitir el desarrollo de las plantas, se diluyó el suelo contaminado con suelo limpio en proporciones de 1:5; 1:2 y 1:1.5 para llegar a concentraciones aproximadas de 2000, 5000 y 6000 mg V/kg.

2.3 Caracterización de suelo

Se caracterizó el suelo de estudio analizando la textura del sustrato, porosidad, cuenta bacteriana, materia orgánica, pH, capacidad de intercambio catiónico, nitrógeno orgánico total, fósforo y metales biodisponibles empleando los métodos que se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Indicadores de calidad del suelo

Parámetros	Método	Referencia
Indicadores biológicos		
Cuenta bacteriana	Conteo de colonias por el método de placa.	Russell y Wild, 1989
Contenido de nutrientes		
Materia orgánica	Método de Walkley y Black.	SEMARNAT, 2002
Nitrógeno inorgánico	Método micro-Kjeldahl.	
Micronutrientes	Determinación de Fe, Mn, Zn y Cu disponibles.	
Fósforo	Procedimiento de Bray y Kurtz.	Reyes, 1996
Propiedades fisicoquímicas		
Análisis de textura	Método de Bouyoucos.	SEMARNAT, 2002
Contenido de humedad	Método gravimétrico.	
Porosidad	Cálculo de densidad aparente y real.	
pH	Método potenciométrico.	
Capacidad de intercambio catiónico	Se emplea acetato de amonio para intercambio catiónico y bases intercambiables del suelo.	
Metales contaminantes	Determinación de Pb, Cd y Ni en el suelo.	
Vanadio	EPA 3051 ^a .	EPA, 2007 ^b

2.3.1 Indicadores biológicos

Cuenta bacteriana

Sin actividad microbiana el suelo se convertiría en un depósito de plantas muertas y sin la capacidad de reciclar los nutrientes necesarios para el desarrollo de la vegetación (Russell y Wild, 1989).

Se mezcló un gramo de suelo en un medio estéril (NaCl 0.9%) y la suspensión obtenida, después de diluirla se depositó en una caja Petri con agar previamente fundido. Después de incubación a 35-37°C (24 a 48 horas) se realizó el conteo de *Unidades Formadoras de Colonias (UFC)* para estimar el número de organismos presentes en la muestra original (Russell y Wild, 1989). El total de UFC's se calculó con la ecuación 1.

$$UFC = \frac{\{(NC) * (\frac{1}{FD}) * (\frac{1}{V})\}}{g} \quad \text{Ec. 1}$$

UFC = Unidades Formadoras de Colonias

NC = Número de colonias

FD = Factor de dilución

V = Volumen de alícuota sembrada (mL)

g = Masa de la muestra (g)

La ecuación 1 relaciona el número de colonias cuantificadas, la dilución realizada, el volumen empleado en la placa y la masa de la muestra empleada.

2.3.2 Contenido de nutrientes

Contenido de materia orgánica

La materia orgánica del suelo es la fracción del suelo que alguna vez estuvo vivo, esto incluye residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición, células y tejidos de organismos del suelo, y sustancias producidas por las plantas y microorganismos. La materia orgánica forma *humus*, que es un material oscuro, poroso y esponjoso con aroma a tierra. En la mayoría de los suelos, el contenido de materia orgánica es menor al 5% del volumen (USDA, 1996).

Se emplea el método de Walkley y Black el cual consistió en oxidar el material orgánico contenido en suelo o sedimentos adicionando dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_2$) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). La adición de ácido fosfórico (H_3PO_4) eliminó la interferencia causada por el ion Fe^{3+} . El dicromato de potasio residual se valoró con sulfato ferroso (Schumacher, 2002). Si el contenido de carbono orgánico total se encontraba entre el 70% y 84%, se aplica un factor de 1.298 para suelos mexicanos (SEMARNAT, 2002). Con las ecuaciones 2 y 3 se cuantificó el contenido de materia orgánica.

$$\% \text{C orgánico} = \left(\frac{B-T}{g} \right) (N)(0.39) \quad \text{Ec. 2}$$

$$\% \text{Materia Orgánica} = (\% \text{C orgánico})(1.298) \quad \text{Ec. 3}$$

B=Volumen de $FeSO_4$ gastado para valorar el blanco de reactivos (mL).

T= Volumen de $FeSO_4$ gastado para valorar la muestra (mL).

N=Normalidad de $FeSO_4$

g=Masa de la muestra (g)

La interpretación de los resultados se obtuvo de la NOM-021-RECNAT-2000, se describe en la Tabla 8 (SEMARNAT, 2002). Si el valor observado es mayor al 6.1%, se trata de un suelo de clase muy alta en cuanto al contenido de material orgánico.

Tabla 8. Interpretación del contenido de materia orgánica en suelos (SEMARNAT, 2002)

Clase	% Materia orgánica	
	Suelos volcánicos	Suelos no volcánicos
Muy bajo	<4.0	<0.5
Bajo	4.1 - 6.0	0.6 – 1.5
Medio	6.1 – 10.9	1.6 – 3.5
Alto	11.0 – 16.0	3.6 – 6.0
Muy alto	>16.1	>6.1

Análisis de nitrógeno inorgánico

El nitrógeno es el nutriente mineral que contribuye mayoritariamente al crecimiento de las plantas y rendimiento de cultivos. Las plantas absorben nitrógeno en forma de iones amonio (NH_4^+) o de nitratos (NO_3^-) (Campbell y Reece, 2007).

El nitrógeno inorgánico extraíble se emplea como índice de la disponibilidad del nitrógeno en el suelo. Se extrajo amonio intercambiable con KCl 2N y se determinó por destilación por arrastre de vapor en presencia de MgO. Se agregó aleación de Devarda que permitiría incluir la destilación de nitratos y nitritos (SEMARNAT, 2002). La ecuación 4 se empleó para expresar el contenido de nitrógeno inorgánico del medio, considera volumen de gasto de ácido sulfúrico en blancos y muestras, normalidad del ácido sulfúrico, volumen del extractante, alícuota destilada y la masa de la muestra.

$$N_{ppm} = (M - B)(N)(14) \left(\frac{v_i}{a}\right) \left(\frac{1}{p}\right) (1000) \quad \text{Ec. 4}$$

M, B= mL de H₂SO₄ empleados en la titulación de muestra y blanco, respectivamente

N= Normalidad de H₂SO₄

v_i= Volumen del extractante (mL)

a= Alícuota destilada (mL)

p= Masa de muestra (g)

Contenido de fósforo

Se empleó una solución extractora que contenía HCl y NH_4F para remover las formas de P solubles (fosfatos de calcio, aluminio y hierro). El NH_4F disuelve los fosfatos de aluminio y de hierro al formar un ión complejo con estos iones metálicos en solución ácida (Reyes, 1996).

Micronutrientes disponibles

Las plantas extraen nutrientes minerales del suelo, elementos químicos esenciales en forma de iones inorgánicos. Un elemento químico se considera esencial cuando la planta lo necesita para completar su desarrollo. Se denominan micronutrientes porque se requieren en cantidades pequeñas e intervienen en los procesos enzimáticos manteniendo una función catalítica: cloro, hierro, manganeso, boro, zinc, cobre, níquel y molibdeno (Campbell y Reece, 2007).

Se realizó una extracción de los metales del suelo empleando una solución extractora que solubilizó los metales contenidos en el suelo, método por el cual se analizó Fe, Cu, Mn y Zn (SEMARNAT, 2002).

2.3.3 Propiedades fisicoquímicas

Análisis de textura

La textura depende del tamaño de partículas de la superficie del suelo. Un suelo arcilloso favorece la adsorción de agua y le da plasticidad al suelo cuando éste se encuentra húmedo. La fracción arcillosa usualmente tiene carga negativa lo que favorece la adsorción de nutrientes catiónicos, incluidos Ca^{2+} , Mg^{2+} , y K^{2+} , y los retiene en forma disponible para raíces y microorganismos (Foth, 1990).

Un suelo franco suele ser más fértil, contiene proporciones similares de arcilla, limo y arena. Las partículas finas (arcilla y limo) ayudan a retener agua y minerales en la superficie; las partículas gruesas (arenas) forman espacios de aire que contienen oxígeno que ayuda a la respiración celular. Cuando el suelo no tiene un drenaje adecuado, las raíces se ahogan al reemplazar aire por agua y sufren ataque de mohos (Campbell y Reece, 2007).

Para determinar la textura en el laboratorio, se analizó la composición mecánica del suelo, dependiendo del porcentaje de grupos texturales se clasificó la textura del suelo (Jiménez *et al.*, 2006; SEMARNAT, 2002).

Contenido de humedad

Conocer el porcentaje de humedad del suelo da una idea del contenido de agua que puede retener el suelo (Fría *et al.*, 1999). Se empleó un método gravimétrico que se basa en la medición o determinación de la cantidad de agua expresada en gramos que contiene una muestra de suelo, se dice que el suelo está seco cuando se ha colocado en un horno a temperatura ente 105 y 110°C durante 24 horas o hasta obtener una masa constante (SEMARNAT, 2002). El contenido de humedad se expresó mediante la ecuación 5, donde se cuantificó el porcentaje de agua que contenía el suelo.

$$\% \text{ Hum} = \frac{(PB+Psh)-(PB+Pss)}{(PB+Pss)-PB} * 100 \quad \text{Ec. 5}$$

PB= Masa del recipiente sin suelo (g)

PB+ Psh= Masa del recipiente más la masa del suelo húmedo (g)

PB + Pss= Masa del recipiente más la masa del suelo seco (g)

Porosidad del suelo

La difusión de los gases en el suelo depende del espacio poroso continuo. Un suelo arcilloso, mantiene una aireación pobre, debido a que sus espacios porosos consisten de microporos que pueden estar en su mayoría llenos de agua (Foth, 1990).

Para conocer el espacio poroso del sustrato se evaluó la densidad aparente y real del sustrato.

Densidad aparente. Se calculó de manera indirecta el volumen poroso al cubrir un terrón de suelo con parafina y sumergiéndolo en un líquido conocido (SEMARNAT, 2002).

Densidad real. Se empleó el método del picnómetro, se calculó el volumen del suelo de manera indirecta y la masa del suelo al pesar el mismo (SEMARNAT, 2002).

Espacio poroso. Con los datos calculados correspondientes a densidad aparente y real, se obtuvo el porcentaje de espacio poroso en el sustrato empleando la ecuación 6.

$$\% EP = 100 - \frac{\text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}} * 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Análisis de pH

El efecto del pH en las plantas influye sobre la nutrición y desarrollo. El pH del suelo influye sobre la liberación de nutrientes, en la solubilidad de todos los materiales del suelo y en la cantidad de iones nutritivos almacenados en sitios de intercambio catiónico (Thompson y Troeh, 1988).

Se determinó el pH en cada muestreo de suelo, por duplicado. Se mezcló suelo y agua manteniendo una relación 1:2 (masa-volumen) (SEMARNAT, 2002; Tan, 2011). La lectura de pH se realizó con un potenciómetro ORION 520 calibrado en pH 4 y 7 (Figura 13).



Figura 13. Potenciómetro ORION 520

Las plantas suelen crecer mejor en suelos ácidos ya que algunos nutrientes se encuentran disponibles y en óptimas concentraciones. Sin embargo, elementos como Ca, Mg y K, son deficientes en suelos ácidos. Con la acidez del sustrato incrementa la solubilidad de Al, Fe y Mn, por lo que podrían existir cantidades tóxicas de estos metales (Tan, 2011).

En la Tabla 9 se especifica la clasificación del suelo de acuerdo con el valor del pH, por debajo de 6.5 el suelo comienza a presentar características ácidas. El suelo es

neutro entre 6.6 y 7.3, es medianamente alcalino cuando se encuentra entre 7.4 y 8.5; es fuertemente alcalino cuando se cuantifican valores superiores a 8.5.

Tabla 9. Clasificación de suelos (SEMARNAT, 2002)

Clasificación	pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 - 6.5
Neutro	6.6 - 7.3
Medianamente alcalino	7.4 - 8.5
Fuertemente alcalino	> 8.5

Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se refiere al intercambio de iones entre la solución y el sólido. Un ión intercambiable está sobre un complejo natural y es polimérico. El ión intercambiable se encuentra cargado eléctricamente y es neutralizado por las cargas de los iones cercanos. El intercambio catiónico se forma en un medio donde existen aniones poliméricos y cationes activos (Thompson y Troeh, 1988).

Los minerales arcillosos poseen carga negativa permanente debido a que tienen sustituciones permanentes (ecuación 7):



Esta reacción ocurre a pH elevados. Los iones adsorbidos en arcilla y en superficies orgánicas pueden ser reemplazados por otros cationes provenientes de la solución del suelo. Los cationes en solución son atraídos hacia la superficie del suelo con carga negativa (Thompson y Troeh, 1988).

El método de análisis ayuda a determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y las bases intercambiables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+}) de los suelos, se emplea acetato de amonio 1N, pH 7, como solución saturante (SEMARNAT, 2002).

Metales contaminantes

Se realizó una extracción de los metales del suelo empleando una solución extractora que solubilizó los metales contenidos en el suelo, método por el cual se analizó Pb, Cd y Ni (SEMARNAT, 2002).

2.4 Selección de plantas

Se evaluaron las plantas pasto bermuda, malvón y graptopétalo. El pasto se germinó en el suelo contaminado; del malvón se adquirieron plántulas que se sembraron directamente en el suelo contaminado; el graptopétalo se sembró por esqueje de tallo y se colocó directamente en el sustrato.

1. Semillas

Pasto bermuda: se ha empleado en la fitoextracción de V y otros metales como Ni, Cr y Mn. Se sembró en cajas de plástico.

2. Plántulas

Malvón: se ha estudiado en la fitoextracción de Cd, Pb, Ni y Cr. Se transplantaron a macetas, una planta por recipiente.

3. Esqueje

Graptopétalo: no se ha evaluado en procesos de fitorremediación, sin embargo, se empleó esta especie debido a su capacidad de adaptación. Se sembraron en cajas de plástico.

Se eligieron las especies que se desarrollaron en el medio contaminado. Se observó el desarrollo de las tres especies en el suelo contaminado. Posteriormente se adicionó EDTA-Na₂ 0.05 mmol/kg en la superficie del suelo (Tabla 10).

Tabla 10. Supervivencia de plantas con y sin adición de EDTA-Na₂

<i>Planta</i>	Supervivencia 15 días en suelo contaminado	
	Control	Con EDTA-Na ₂
Pasto bermuda	✓	✓
Malvón	✓	✓
Graptopétalo	✓	✓

Cada grupo de semillas y plántulas se colocaron en los recipientes de plástico y madera que contenían el suelo contaminado.

2.4.1 Análisis de especies vegetales

I. Adición de EDTA

Se realizaron adiciones periódicas de EDTA-Na₂ 0.05 mmol/kg sobre la superficie del suelo, el EDTA-Na₂ fue empleado como solución de irrigación, aplicada semanalmente con espacios de dos semanas durante 120 días (Gheju y Stelescu, 2013). Se adicionó EDTA semanalmente en superficie del suelo, de acuerdo con la Tabla 11 y la Figura 14.



Figura 14. Adición de EDTA-Na₂ en la superficie del suelo

Después de 15 días de adaptar las plantas al suelo contaminado, se adicionó EDTA-Na₂ en lapsos de 15 días durante 120 días. Una semana después de la última adición de EDTA-Na₂ se retiraron las plantas del suelo y se analizó el contenido de vanadio en suelo y en plantas.

Tabla 11. Adición de EDTA-Na₂

Planta	Volumen adicionado	Adición de EDTA-Na ₂								
		Semanas de tratamiento								
		2	3	6	7	10	11	14	15	16
Pasto bermuda	50 mL/caja	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Cosecha
Malvón	25 mL/planta	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Cosecha
Graptopétalo	5 mL/planta	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Cosecha

II. Muestreo y análisis

Se evaluó por duplicado cada especie vegetal después de 120 días de tratamiento. Se separó la planta en raíz y parte aérea (tallo y hojas) para su análisis por duplicado. El muestreo para el monitoreo del tratamiento se resume en la Tabla 12, en donde se señala que las tres plantas evaluadas se sembraron en suelos contaminados con 1900, 5600 y 6500 mg V/kg de suelo.

La digestión ácida de cada planta (parte aérea y raíz), se realizó en un Reactor de Microondas marca CEM, empleando 100 mg de planta seca con 5 mL de HNO₃

concentrado. La cuantificación de vanadio se realizó empleando un equipo de Espectrometría de Absorción Atómica VarianSpectra AA-200.

Tabla 12. Muestreo de plantas para análisis de contenido de vanadio

Planta	1900 mg V/kg de suelo				5600 mg V/kg de suelo				6500 mg V/kg de suelo			
	Control		Con EDTA-Na ₂		Control		Con EDTA-Na ₂		Control		Con EDTA-Na ₂	
	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea	Raíz	Parte aérea
Pasto bermuda	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Malvón	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Graptopétalo	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

2.5 Monitoreo de vanadio en suelo

Vanadio total en suelo

Se evaluó la fitoextracción de V del suelo después de 120 días de tratamiento. En conjunto con el muestreo de plantas también se realizó muestreo del suelo de la rizósfera de cada planta.

Se analizó por duplicado el suelo rizosférico de cada planta, tal como se muestra en la Tabla 13, se tomaron dos muestras de suelo que contenía EDTA y dos del suelo control (sin EDTA), por cada planta y por cada concentración de vanadio en suelo, realizando un total de 36 análisis para contenido de vanadio en suelo.

La digestión ácida del suelo se realizó en un Reactor de Microondas marca CEM. Se emplearon 500 mg de suelo por muestra y se adicionaron 10 mL de HNO₃

concentrado. La lectura de la digestión se realizó a través del equipo de Espectrometría de Absorción Atómica VarianSpectra AA-200.

Tabla 13. Muestreo de suelo rizosférico

Planta / Réplicas de suelo	1900 mg V/kg de suelo		5600 mg V/kg de suelo		6500 mg V/kg de suelo	
	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂
Pasto bermuda	2	2	2	2	2	2
Malvón	2	2	2	2	2	2
Graptopétalo	2	2	2	2	2	2

2.6 Evaluación del proceso de fitoextracción

Debido a que algunos elementos se encuentran más disponibles que otros para las plantas, es necesario medir los coeficientes e índices de acumulación. La disponibilidad de un metal en suelo se refleja en la concentración absorbida por la planta (Kabata-Pendias, 2011).

Coefficiente de bioacumulación

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*US EPA*, por sus siglas en inglés) establece el cálculo del coeficiente de bioacumulación de metales por las plantas; se considera a *UC* como coeficiente de bioacumulación y emplea la ecuación 8 para definir el coeficiente de acumulación de cada planta (Lixandru *et al.*, 2008).

$$\% UC = \frac{Q_A}{Q_T} * 100 \quad \text{Ec. 8}$$

UC=Coeficiente de bioacumulación, %

Q_A=Concentración de metal en parte aérea (mg V/kg planta base seca)

Q_T=*Q_A*+*Q_R*

Q_R=Concentración de metal acumulado en raíz (mg V/kg raíz base seca)

El coeficiente de bioacumulación relaciona el contenido de vanadio en la parte aérea de la planta respecto al contenido de vanadio total en la planta (parte aérea + raíz), se expresó en porcentaje para hacer una comparación entre las tres diferentes plantas.

Índice de bioacumulación

La capacidad de la planta de absorber elementos químicos del medio de crecimiento es evaluada por la relación que existe entre el metal contenido en plantas y la concentración del metal en el suelo y se denomina *índice de bioacumulación (IBA)*.

El índice de bioacumulación se refiere al aumento de la concentración del metal en el tejido vegetal respecto a la concentración del metal en el suelo (Maharia *et al.*, 2010).

$$IBA = \frac{[V]_{PA,R}}{[V]_S} \quad \text{Ec. 9}$$

IBA=Índice de bioacumulación

[V]_{PA}=Concentración de vanadio en parte aérea y en raíz (mg V/kg planta en base seca)

[V]_S=Concentración de vanadio en suelo (mg V/kg de suelo seco)

El índice de bioacumulación ayudó a comparar el efecto del contenido de vanadio sobre la absorción en raíz y acumulación en tejido aéreo de cada planta.

2.7 Disposición de biomasa

Después de un proceso de fitorremediación, la biomasa generada se convierte en un residuo que requiere de tratamiento. Si el metal tiene un valor comercial es posible recuperarlo y disponer la biomasa como material de compostaje si un análisis previo lo permite.

La biomasa generada después del tratamiento se sometió a un proceso de lixiviación a fin de recuperar el vanadio contenido en el tejido vegetal. Se empleó una solución de oxalato de amonio 0.3 M (Núñez *et al.*, 2009).

Se probó un esquema de lixiviación en dos pasos y se describe en la Figura 15.

La biomasa generada se secó previamente a temperatura ambiente durante 15 días, posteriormente se inició con el proceso de lixiviación de vanadio.

Paso 1. Se pesó 1 g de biomasa seca por prueba a realizar. En la primera prueba se agregaron 50 mL de solución de oxalato de amonio, y en la segunda prueba, 100 mL de solución. Se mantuvo en agitación por 4 horas y se retiró el lixiviado.

Paso 2. A la biomasa restante se le agregó nuevamente oxalato de amonio, en las proporciones de 1:50 y 1:100. Se agitó nuevamente por 4 horas y se separó la biomasa del lixiviado. Se realizó un último lavado de biomasa empleando agua destilada en proporción 1:50 y 1:100 respectivamente. Se mezcló el agua de lavado con el último lixiviado.

Se secó la biomasa lavada en estufa por 4 horas a 70 °C.

El contenido de vanadio soluble y total del lixiviado, y de biomasa inicial y final, se analizaron por Espectrometría de Absorción Atómica.

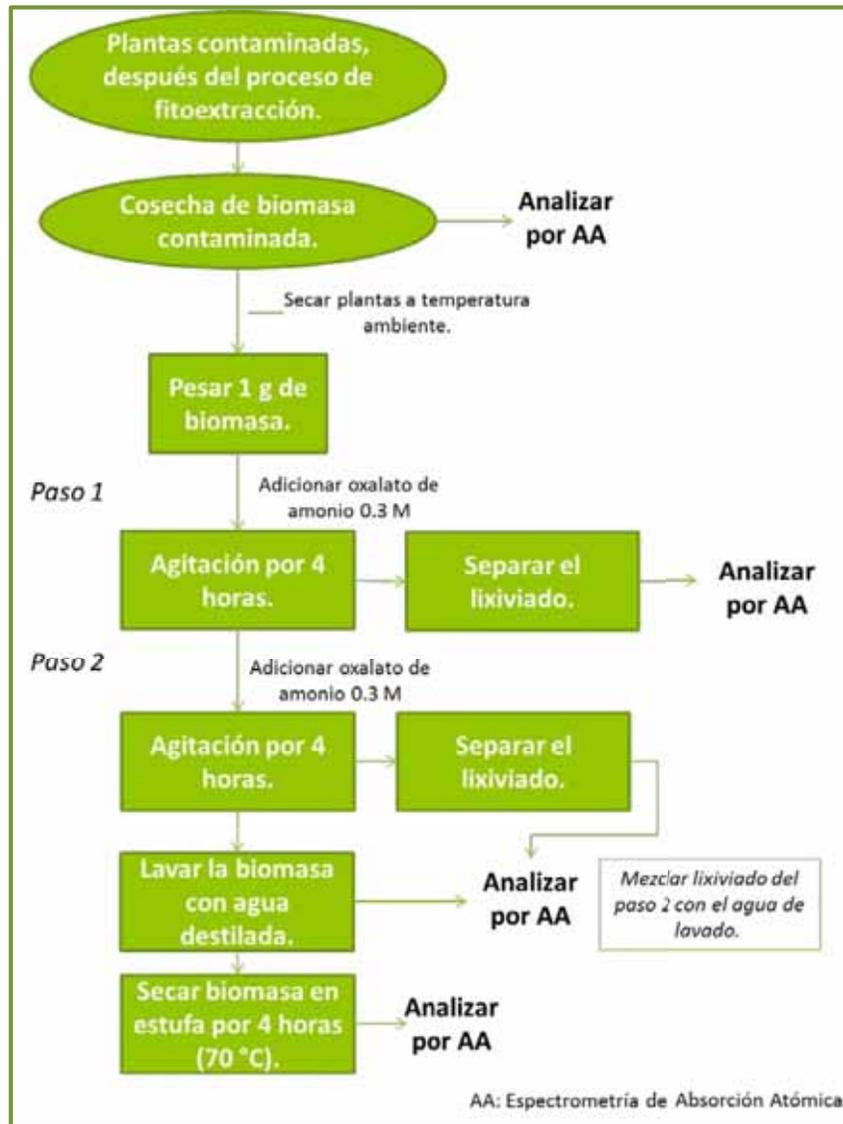


Figura 15. Recuperación de vanadio contenido en biomasa generada (adaptado de Núñez *et al.*, 2009)

Sas-Nowosielska y colaboradores (2004) proponen la lixiviación de metales como un proceso empleado únicamente a escala de laboratorio.

También se realizó un análisis teórico de la incineración de 1 tonelada de biomasa generada y su aplicación en la generación de energía eléctrica.

2.8 Análisis estadístico

Se estudió la acumulación de V empleando diferentes especies vegetales. Fueron de interés tres factores: especie vegetal (A) con 3 niveles, concentración del metal (B) con tres niveles y la adición del agente quelante - EDTA-Na₂ 0.05 mmol/kg (C) con dos niveles. A los tres factores se les asignaron diferentes niveles, se corren dos réplicas del diseño factorial.

Las observaciones se describen con el modelo lineal de la ecuación 10.

$$Y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad \text{Ec. 10}$$

μ es el efecto promedio global, τ el efecto del nivel i -ésimo del factor A, β es el efecto del nivel j -ésimo del factor B, y el efecto del nivel k -ésimo del factor C, $(\tau\beta)_{ij}$ es el efecto de interacción entre A y B, $(\tau\gamma)_{ik}$ es el efecto de interacción entre A y C, $(\beta\gamma)_{jk}$ el efecto de interacción entre B y C, $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ es el efecto de interacción entre A, B y C, y ε es el error aleatorio que tiene distribución normal con media cero y varianza σ^2 .

Se probaron las siguientes hipótesis que ayudaron a definir cuál es la especie con mayor efecto de fitoextracción de V.

1. Ho: Las especies no presentan diferencias significativas con respecto a la concentración de V en el tejido vegetal.

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 0$$

Ha: Al menos una especie presenta diferencias significativas.

$$H_a: \tau_1 \neq 0$$

2. Ho: La concentración de V en suelo no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$$

Ha: Al menos una concentración de V en suelo presenta diferencias significativas.

$$\text{Ha: } \beta_1 \neq 0$$

3. Ho: La presencia o ausencia de un agente quelante en el suelo no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$\text{Ho: } \gamma_1 = \gamma_2 = 0$$

Ha: La presencia o ausencia de un agente quelante presenta diferencias significativas.

$$\text{Ha: } \gamma_1 \neq 0$$

4. Ho: La interacción de las diferentes especies vegetales con la concentración de V en suelo no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$\text{Ho: } (\tau\beta)_{1,1} = (\tau\beta)_{1,2} = (\tau\beta)_{ij} = 0$$

Ha: Al menos una interacción de una especie con una concentración de V en suelo presenta diferencias significativas.

$$\text{Ha: } (\tau\beta)_{ij} \neq 0$$

5. Ho: La interacción de las diferentes especies vegetales con la presencia o ausencia de un agente quelante en suelo no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$\text{Ho: } (\tau\gamma)_{1,1} = (\tau\gamma)_{1,2} = (\tau\gamma)_{ik} = 0$$

Ha: Al menos una interacción de la especie cultivada en suelo con ausencia o presencia de un agente quelante presenta diferencias significativas.

$$\text{Ha: } (\tau\gamma)_{ik} \neq 0$$

6. Ho: La interacción del contenido de V en suelo con la presencia o ausencia de un agente quelante no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$Ho: (\beta\gamma)_{1,1} = (\beta\gamma)_{1,2} = (\beta\gamma)_{jk} = 0$$

Ha: Al menos una interacción de la concentración de V en suelo con ausencia o presencia de un agente quelante presenta diferencias significativas.

$$Ha: (\beta\gamma)_{jk} \neq 0$$

7. Ho: La interacción de la especie vegetal con el contenido de V en suelo y con la presencia o ausencia de un agente quelante no presenta diferencias significativas con respecto al contenido de V en tejido vegetal.

$$Ho: (\tau\beta\gamma)_{1,1,1} = (\tau\beta\gamma)_{1,2,1} = (\tau\beta\gamma)_{ijk} = 0$$

Ha: Al menos una interacción de especie vegetal con la concentración de V en suelo y con la ausencia o presencia de un agente quelante presenta diferencias significativas.

$$Ha: (\tau\beta\gamma)_{ijk} \neq 0$$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sitio de experimentación

3.1.1 Temperatura

Durante el periodo de experimentación, la temperatura mínima que se registró fue de 11°C y una máxima de 40°C al interior del invernadero. Las Figuras 16, 17 y 18 muestran la tendencia que siguió la temperatura durante el tratamiento. La temperatura promedio dentro del invernadero fue en disminución después de que comenzara la temporada de lluvia (55 días de experimentación).

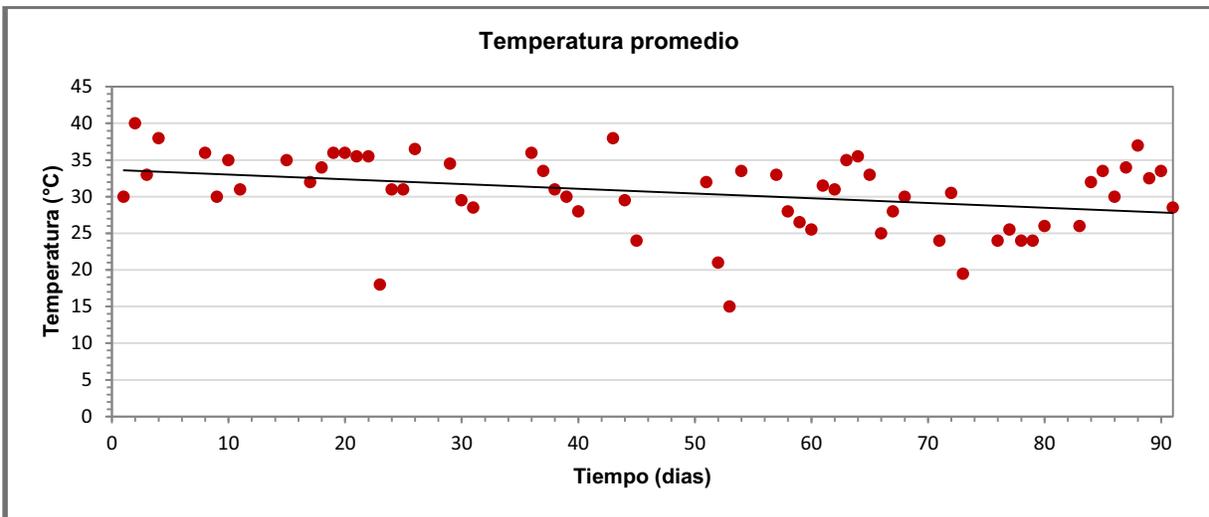


Figura 16. Temperatura promedio dentro del invernadero

La temperatura interna máxima del invernadero fue 32°C y la temperatura externa máxima fue de 41°C durante el período de prueba (Figura 17).

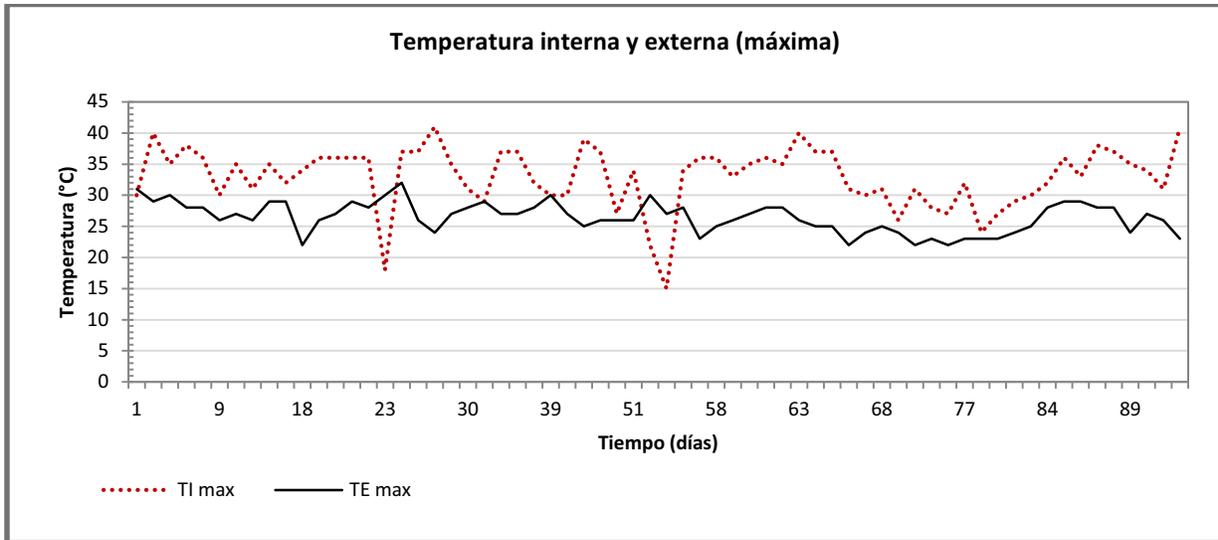


Figura 17. Comparación de la temperatura externa e interna máxima

En la Figura 18 se puede observar que la temperatura mínima exterior fue de 9°C, mientras que la mínima interior registrada fue de 12°C.

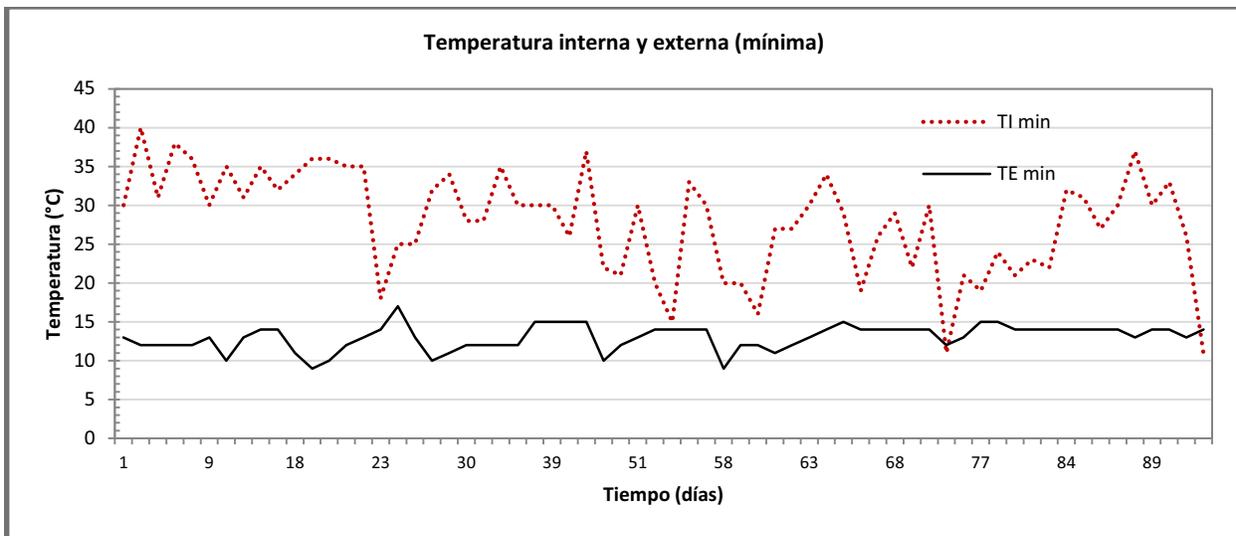


Figura 18. Comparación de la temperatura externa e interna mínima

3.1.2 Humedad

El porcentaje de humedad relativa (% Hr) se mantuvo entre el 10 y 87%. La humedad del invernadero aumentó después de que comenzó la temporada de lluvias (55 días de experimentación), tal como se observa en la Figura 19.

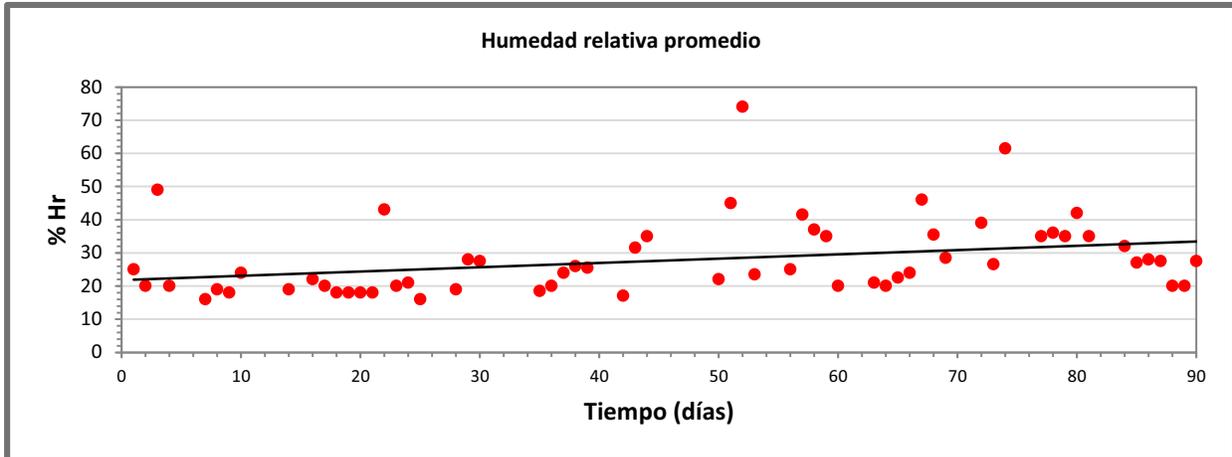


Figura 19. Porcentaje de humedad al interior del invernadero

3.2. Dilución de suelo

El suelo contenía inicialmente 10150 mg V/kg de suelo, a fin de disminuir el efecto negativo en las plantas, se realizaron tres diluciones combinando suelo limpio con suelo contaminado.

En la dilución 1, la proporción de suelo contaminado fue 1:5 (una parte de suelo contaminado por cinco partes de suelo limpio), obteniendo una concentración de 1934 mg V/kg de suelo (Tabla 14).

En la dilución 2, la proporción fue 1:2 y como se puede observar en la Tabla 14, la concentración obtenida de vanadio fue de 5647 mg V/kg de suelo.

En la dilución 3, se diluyó el suelo en relación 1:1.5 y se obtuvo una concentración final de 6560 mg V/kg de suelo (Tabla 14).

Tabla 14. Dilución de suelo

Concentración mg V/kg de suelo			
Suelo inicial	Dilución 1 (1:5)	Dilución 2 (1:2)	Dilución 3 (1:1.5)
10,150	1934	5647	6560

3.3. Caracterización del suelo

3.3.1. Indicadores biológicos

Cuenta bacteriana

Los microorganismos se adaptaron al suelo contaminado y se logró observar su incremento. El conteo de UFC's comenzó en miles de unidades, después de los 120 días de tratamiento se cuantificaron millones de unidades. El incremento de microorganismos facilita la recirculación de los nutrientes en el suelo y es un índice de que el suelo mantiene actividad biológica.

En la Tabla 15 se puede observar que el mayor número de UFC's se cuantificó en suelo contaminado con 6500 mg V/kg donde se observaron unidades formadoras de colonias entre 2.65×10^7 y 5.58×10^7 , en comparación con suelos a concentraciones de 1900 mg V/kg donde la población se encontraba entre 4.59×10^6 y 3.87×10^7 UFC's; en suelo que contenía 5600 mg V/kg, la población fue de 3.53×10^6 hasta 4.59×10^7 ; lo que sugiere que el vanadio no genera un efecto tóxico en microorganismos y concentraciones superiores a 1900 mg V/kg favorecen la actividad biológica del medio.

Tabla 15. Conteo de UFC's adaptadas al suelo contaminado

Unidades Formadoras de Colonias (U.F.C.)							
Sustrato	Especie	Graptopétalo		Pasto bermuda		Malvón	
	Período	Control	Adición de EDTA-Na ₂	Control	Adición de EDTA-Na ₂	Control	Adición de EDTA-Na ₂
Suelo con 1900 mg V/kg (D1)	t=0 días	1.95x10 ⁵	2.65x10 ⁶	1.95x10 ⁵	2.65x10 ⁶	7.81x10 ⁵	1.17x10 ⁶
	t=120 días	3.87x10 ⁷	1.30x10 ⁷	3.87x10 ⁷	1.30x10 ⁷	4.59x10 ⁶	5.12x10 ⁶
Suelo con 5600 mg V/kg (D2)	t=0 días	6.18x10 ⁶	1.75x10 ⁷	6.18x10 ⁶	1.75x10 ⁷	5.75x10 ⁶	2.90x10 ⁶
	t=120 días	1.63x10 ⁷	4.59x10 ⁷	1.63x10 ⁷	4.59x10 ⁷	3.53x10 ⁶	1.17x10 ⁷
Suelo con 6500 mg V/kg (D3)	t=0 días	5.00x10 ⁶	3.60x10 ⁶	5.00x10 ⁶	3.60x10 ⁶	5.00x10 ⁶	3.60x10 ⁶
	t=120 días	5.58x10 ⁷	4.25x10 ⁷	5.58x10 ⁷	4.25x10 ⁷	4.63x10 ⁷	2.65x10 ⁷

Algunos microorganismos del suelo como *Bacillus megaterium* incrementan su población en suelos con alto contenido de vanadio (Kabata-Pendias, 2011), aunque en este trabajo no se realizaron pruebas de especiación microbiana, si se confirmó que el incremento de la concentración de vanadio también aumentó el contenido de microorganismos.

3.3.2 Contenido de nutrientes

El contenido de nutrientes fue elevado o adecuado en los diferentes sustratos, lo que favorecería el desarrollo de las diferentes especies vegetales.

Materia orgánica

El contenido de materia orgánica en los diferentes sustratos se encontró entre el 5 y 9%, debido a que el suelo no es de origen volcánico, los niveles de materia orgánica se consideran elevados (SEMARNAT, 2002). El elevado contenido de material orgánico mejoró la actividad biológica del suelo contaminado, tal como se observó en el análisis microbiológico del suelo en donde se manifestó que el sustrato contaminado con 6500 mg V/kg generó poblaciones de 5.58×10^7 UFC's y el porcentaje de materia orgánica fue del 9.4 al 9.5% (Tabla 16). Con los valores encontrados se concluye que el incremento de la concentración del contaminante no afectó el desarrollo de la flora microbiana.

Tabla 16. Contenido de materia orgánica

Materia orgánica						Unidades
1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
6.60±0.52	5.69±0.82	6.64±0.31	6.17±0.47	9.40±1.10	9.51±1.45	%

Nitrógeno inorgánico

El contenido de nitrógeno inorgánico es elevado, se encuentra por encima de 60 ppm, con un máximo de 838.5 ppm en el suelo que contenía 9.4% de materia orgánica. Debido a que el contenido de fósforo es elevado (de 300 a 815 ppm – Tabla 17), se favorece la liberación del contenido de nitrógeno en el medio (Thompson y Troeh, 1988).

Como se observa en la Tabla 17, el contenido de nitrógeno superó las necesidades del malvón, que son de 200 ppm (Espinoza-Flores *et al.*, 2009). El graptopétalo, al ser una planta de crecimiento lento (Asyys, 2010), requiere niveles más bajos de nitrógeno y es probable que el exceso de nitrógeno haya favorecido el crecimiento del graptopétalo en el suelo con mayor contaminación, donde se produjo mayor contenido de biomasa en comparación con plantas sembradas en suelo con menor contenido de nitrógeno.

En suelo con 6500 mg V/kg, el contenido inicial de nitrógeno fue de 838.5 ppm, mientras que en suelo con 1900 y 5600 mg V/kg, el contenido de nitrógeno fue de 313.7 y 415 ppm, respectivamente (Tabla 17). El vanadio, aunque no es un elemento esencial para las plantas, ayudó a la fijación de nitrógeno en el graptopétalo (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Tabla 17. Nitrógeno orgánico disponible para las plantas

Nitrógeno inorgánico (disponible)						Unidades
1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
313.7±10.4	118.3±32.6	415.0±9.9	61.5±3.9	838.5±7.9	216.3±66.2	mg/kg

Fósforo

El contenido de fósforo es elevado, la concentración mínima observada fue de 306 a 815 mg/kg (Tabla 18), la normatividad vigente que evalúa la fertilidad del suelo indica que un suelo contiene elevado contenido de fósforo cuando este es mayor o igual a 30 mg/kg (SEMARNAT, 2002). El exceso de fósforo en el suelo pudo haber dificultado la absorción de otros nutrientes como el zinc o el cobre (Legaz *et al.*, 1995).

Tabla 18. Contenido de fósforo en suelo

Fósforo						Unidades
1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
300±14	770±74	306±2	616±104	367±12	815±51	mg/kg

Micronutrientes

Los niveles de nutrientes son adecuados para las plantas, ninguna de las concentraciones de micronutrientes contenidas en el sustrato implican toxicidad vegetativa, el contenido es suficiente o normal para su desarrollo (ver Tabla 19).

Fe. Se puede observar en la Tabla 19 que al inicio del tratamiento, el suelo que contenía vanadio en concentraciones de 1900, 5600 y 6500 mg V/kg, el hierro disponible fue de 23.83, 28.70 y 52.55 mg Fe/kg, respectivamente. Al final de la experimentación, las concentraciones encontradas de hierro disponible fueron 77.58, 81.74 y 71.32 mg Fe/kg, la concentración de hierro disponible para las plantas incrementó debido a que se observó una disminución de pH después de 120 días de tratamiento, ya que éste inició en 6.255, 6.300 y 5.660, y finalizó en 5.658, 5.574 y 5.298, respectivamente, facilitando con esto la movilización de los metales en el medio (McCafferty, 2010). De acuerdo con SEMARNAT (2002), al tener un contenido de hierro disponible en suelo por encima de 4.5 mg Fe/kg se favorece el desarrollo de las plantas; los valores cuantificados de hierro al inicio y al final de la experimentación no limitaron el desarrollo vegetativo.

Mn. El contenido de Mn disponible en el sustrato de estudio fue de 66 a 92 mg/kg desde el inicio hasta el final de la experimentación (Tabla 19). De acuerdo con SEMARNAT (2002), concentraciones superiores a 1 mg/kg de Mn favorecen el desarrollo de la planta, por lo tanto el Mn no fue un factor limitante de desarrollo vegetativo en este experimento.

Zn. Al iniciar el tratamiento, el contenido de Zn disponible en suelo fue de 2.43, 3.74 y 3.39 mg/kg, en suelo que contenía vanadio en concentraciones de 1900, 5600 y 6500 mg V/kg, respectivamente. Al finalizar la cosecha, el suelo contenía 9.74, 14.52 y 13.18 mg Zn/kg (Tabla 19). El aumento de la concentración de Zn disponible para las plantas se pudo haber originado por la disminución del pH del medio (McCafferty, 2010), en suelo con concentraciones de 1900, 5600 y 6500 mg V/kg el pH fue de 6.255, 6.300 y 5.660 al inicio del proceso de fitorremediación, y de 5.658, 5.574 y 5.298 al finalizar el tratamiento, respectivamente. El contenido adecuado de Zn para el desarrollo de especies vegetales en suelo debe ser mayor a 1 mg/kg (SEMARNAT, 2002), por consiguiente el Zn no restringió el crecimiento de las plantas.

Cu. El contenido de Cu disponible en suelo fue de 1.57 a 2.49 en los diferentes tratamientos (Tabla 19); en esta experimentación el suelo contenía más de 0.2 mg Cu/kg, que es el contenido mínimo de Cu para el desarrollo normal de las plantas en un suelo (SEMARNAT, 2002), por lo tanto el desarrollo vegetativo no se limitó por la deficiencia de micronutrientes como el cobre.

Tabla 19. Micronutrientes disponibles para las plantas

Elemento	Micronutrientes disponibles						Unidades
	1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
	Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
Fe	23.83±0.06	77.58±16.95	28.70±4.22	81.74±6.35	52.55±6.38	71.32±16.41	mg/kg
Mn	83.28±25.15	92.25±4.84	66.35±41.75	88.25±12.44	82.65±45.19	88.65±11.36	mg/kg
Zn	2.43±0.49	9.74±2.70	3.74±0.20	14.52±2.66	3.39±0.58	13.18±2.53	mg/kg
Cu	1.86±0.79	1.99±0.80	2.12±0.38	2.49±0.68	1.81±0.53	1.57±0.22	mg/kg

3.3.3. Propiedades fisicoquímicas

Análisis de textura

La textura del suelo se encontró entre franco-limoso y franco-arcilloso, con un bajo contenido de arena. La textura de este tipo de suelos es moderadamente fina, lo que proporcionó mayor porosidad al suelo (USDA, 1993).

El menor porcentaje en los diferentes sustratos fue de arena, del 15 al 23%. Las arcillas se midieron entre el 24 y 40%; el porcentaje de partículas de limo se encontraba entre el 40 y 62% (Tabla 20). Se empleó el triángulo de texturas para clasificar y describir el tipo de suelo en el que se sembrarían las diferentes plantas (USDA, 1993).

Tabla 20. Textura del suelo contaminado

Tamaño de partícula	Sustrato		
	1900 mg V/kg suelo	5600 mg V/kg suelo	6500 mg V/kg suelo
<i>Arcillas</i>	24%	40%	31%
<i>Limo</i>	62%	40%	46%
<i>Arena</i>	15%	20%	23%
RESULTADO	Franco-limoso-arcilloso	Franco-arcilloso	Franco-arcilloso

Espacio poroso

Se calculó la densidad real y aparente de los diferentes sustratos. La densidad aparente en todos los sustratos fue de 0.611 a 0.740 y estos valores corresponden a suelos orgánicos donde la densidad aparente es menor a 1 g/cm³ (Tabla 21). La materia orgánica del suelo, ayudó a incrementar la estabilidad de los agregados proporcionando una menor densidad aparente (SEMARNAT, 2002).

Tabla 21. Determinación del espacio poroso del suelo

Densidad y espacio poroso	Sustrato		
	1900 mg V/kg suelo	5600 mg V/kg suelo	6500 mg V/kg suelo
<i>Densidad aparente</i>	0.705±0.24 g cm ⁻³	0.740±0.24 g cm ⁻³	0.611±0.02 g cm ⁻³
<i>Densidad real</i>	2.077±0.20 g cm ⁻³	2.065±0.23 g cm ⁻³	1.874±0.04 g cm ⁻³
% <i>Espacio Poroso</i>	66%	64%	67%

El porcentaje de espacio poroso se encontró entre el 64 y 67% (Tabla 21). El espacio poroso, resultado del cálculo de densidad real y aparente, permitió el desarrollo radicular y la penetración del agua (Thompson y Troeh, 1988).

Contenido de humedad

El mayor porcentaje de humedad se observó en el sustrato de mayor contaminación (6500 mg V/kg), en donde el espacio poroso era del 67% (Tabla 22), además contenía el 9% en material orgánico. El elevado contenido de materia orgánica provocó que el suelo retuviera elevados niveles de agua. En suelos donde el contenido de materia orgánica se encontraba entre el 5 y 6%, el contenido de humedad fue menor al 50%.

Tabla 22. Contenido de humedad en suelo

Contenido de humedad en suelo (%)					
1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo	
Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días
47%	44%	35%	46%	61%	58%

Análisis de pH

En todos los sustratos estudiados, el pH presentó una disminución al final del tratamiento. En la Tabla 23 se puede observar que en los tres diferentes sustratos disminuyó el pH después de 120 días de tratamiento. En suelo donde la concentración de vanadio era de 1900, 5600 y 6500 mg/kg, el pH inicial fue de 6.255, 6.300 y 5.660, respectivamente; el pH finalizó en 5.658, 5.574 y 5.298.

Tabla 23. pH del suelo

pH del sustrato					
1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo	
Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días
6.255±0.007	5.658±0.394	6.300±0.014	5.574±0.422	5.660±0.057	5.298±0.431

En la Figura 20, se observa la disminución del pH en suelo después de 120 días de tratamiento, el pH le confirió al sustrato características moderadamente ácidas. El vanadio es fácilmente absorbido por las raíces de las plantas en medio ácido (Kabata-Pendias, 2011), por lo que se esperaba que el pH del suelo de estudio no interfiriera con el mecanismo de fitoextracción.

En todos los tratamientos, las plantas de malvón llevaron al suelo a condiciones ácidas (Figura 20), en donde el pH mínimo fue de 4.67. A pesar de que el suelo mantuvo características moderadamente ácidas (de 4.67 a 6.32), la acumulación de vanadio empleando malvón fue menor respecto al pasto, acumulando entre 29 y 224 mg V/kg de planta seca.

El suelo de pasto bermuda se mantuvo en condiciones ácidas a moderadamente ácidas (de 5.38 a 6.3 - Figura 20). El pasto es una de las especies que mayor contenido de vanadio almacenó en su tejido, acumulando entre 225 y 2937 mg V/kg de planta

seca, por lo tanto el pH no interfirió con la acumulación de vanadio en tejido aéreo del pasto bermuda.

El suelo de graptopétalo presentó características ácidas a moderadamente ácidas (pH de 5.44 a 6.30 – Figura 20), lo cual indica que el pH no era un factor limitante para que la absorción de vanadio se llevara a cabo. Los valores de acumulación de vanadio en el graptopétalo fueron similares a los de malvón, entre 14 y 196 mg V/kg de planta seca.

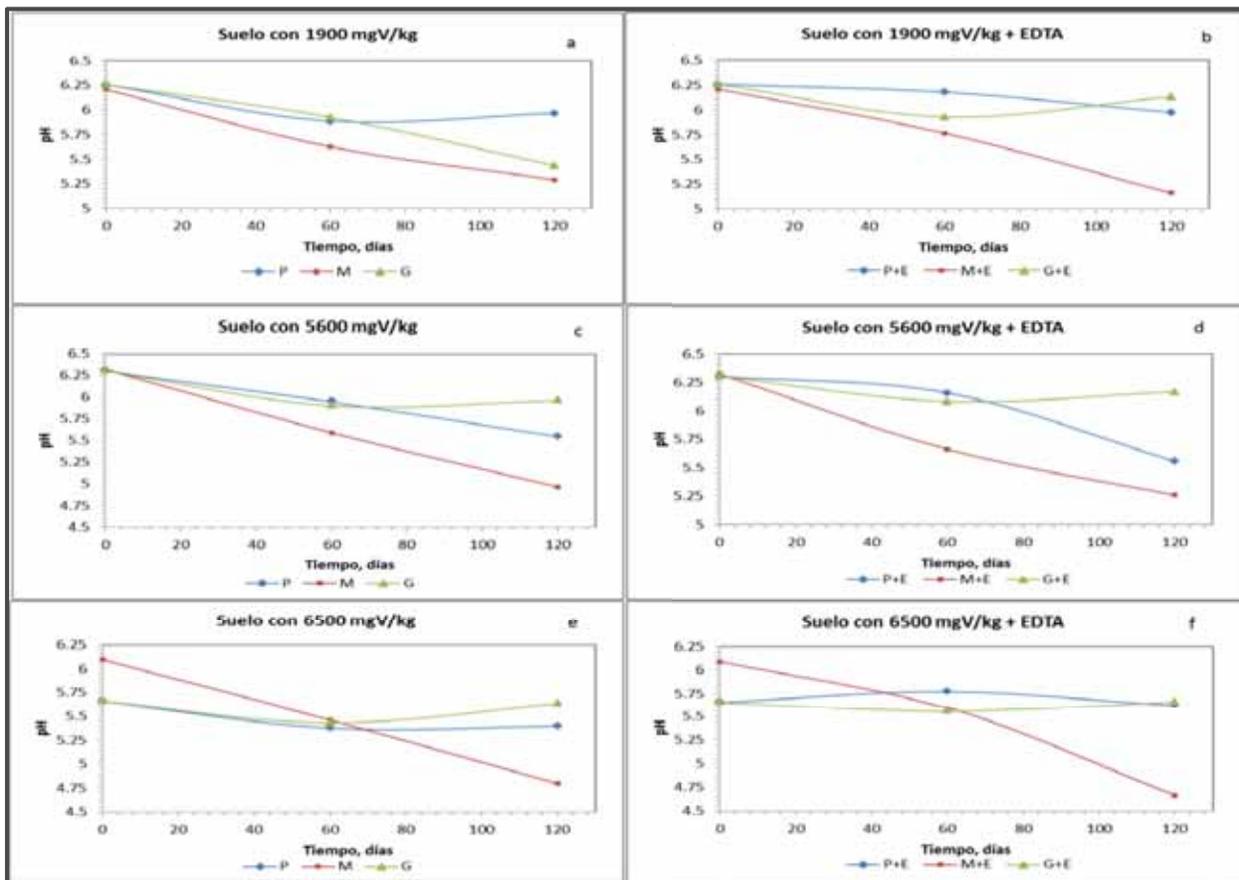


Figura 20. Variación de pH en suelo

Capacidad de intercambio catiónico

La absorción de nutrientes y metales no sólo depende de los iones que se encuentran en solución, también depende de la capacidad de intercambio iónico del medio (Kabata-Pendias, 2011).

En el suelo de estudio, la capacidad de intercambio catiónico al inicio del tratamiento fue de 10.10, 8.74 y 7.69 Cmol⁽⁺⁾/kg (Tabla 24), en los suelos contaminados con 1900, 5600 y 6500 mg V/kg, respectivamente; valores que se consideran bajos de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000. Al final del tratamiento, los valores de CIC descienden a 5.75, 6.79 y 4.67 Cmol⁽⁺⁾/kg (Tabla 24), en los suelos contaminados con 1900, 5600 y 6500 mg V/kg, respectivamente; la capacidad de intercambio disminuyó debido a que el porcentaje de arcilla en la mayoría de los sustratos se encontraba entre el 30 y 40% (Tabla 20), lo cual indica la ausencia de minerales intemperizables y la liberación de óxidos (SEMARNAT, 2002).

Tabla 24. Capacidad de intercambio catiónico

Elemento	Capacidad de intercambio catiónico						Unidades
	1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
	Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
CIC	10.10±2.6	5.75±1.8	8.74±2.5	6.79±1.0	7.69±3.0	4.67±1.9	C mol ⁺ /kg
Na ⁺	2.32±0.3	3.45±0.3	2.04±0.3	3.11±0.2	2.01±0.4	3.53±0.1	C mol ⁺ /kg
K ⁺	2.60±0.7	3.76±1.0	2.99±0.1	2.64±0.4	1.73±0.7	2.23±0.2	C mol ⁺ /kg
Ca ²⁺	26.98±5.2	25.50±7.7	23.89±2.1	19.26±3.3	16.90±7.4	19.02±2.8	C mol ⁺ /kg
Mg ²⁺	3.29±0.7	5.30±3.1	3.05±0.7	3.56±0.6	2.33±1.0	3.84±0.6	C mol ⁺ /kg

La capacidad de intercambio de los iones Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ es elevada, de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000, en suelo ácido la proporción de intercambio de los iones Na⁺, K⁺ y Mg²⁺, es menor respecto al intercambio de iones Ca²⁺ que fue de 16.90 a 26.98 Cmol⁽⁺⁾/kg que se considera como alta (SEMARNAT, 2002), tal como se observa en la Tabla 24; el intercambio de iones Mg²⁺ se encontró entre 2.33 y 5.30 Cmol⁽⁺⁾/kg (alto y medio); el intercambio de los iones Na⁺ fue de 2.01 a

3.53 Cmol⁽⁺⁾/kg, y el intercambio de iones K⁺ ocurrió entre de 1.73 y 3.76 Cmol⁽⁺⁾/kg (alto).

Metales contaminantes

De acuerdo con SEMARNAT (2002), el estudio realizado de los niveles de los metales contaminantes disponibles presentes en suelo (a excepción del vanadio), sugiere que sean considerados como normales, ya que no presentan un riesgo de toxicidad para las plantas.

Ni. El suelo de estudio contenía de 13.49 a 68 ppm de Ni disponible para las plantas (Tabla 25), sin embargo, este valor no se consideró peligroso para el desarrollo vegetativo pues es menor a 100 ppm y las plantas son tolerantes a esta concentración de Ni en el medio (SEMARNAT, 2002).

Cd. El contenido de Cd disponible se encontraba entre 0.11 y 0.21 ppm (Tabla 25), el Cd se considera como un metal peligroso para las plantas cuando la concentración en suelo es superior a 3 ppm (SEMARNAT, 2002), por lo tanto la presencia de Cd en las concentraciones observadas no afectaría el desarrollo vegetativo.

Pb. El Pb disponible en el suelo fue de 3.68 a 11.23 ppm (Tabla 25) y no se consideró como un metal que afectaría el desarrollo vegetativo pues las plantas toleran hasta 100 ppm de Pb en el medio (SEMARNAT, 2002).

Tabla 25. Metales contaminantes biodisponibles

Metal	Metales contaminantes (biodisponibles)						Unidades
	1900 mg V/kg suelo		5600 mg V/kg suelo		6500 mg V/kg suelo		
	Inicial	120 días	Inicial	120 días	Inicial	120 días	
Pb	11.23±2.5	9.58±0.6	7.80±0.5	7.61±1.2	5.59±0.6	3.68±1.4	mg/kg
Cd	0.21±0.05	0.15±0.03	0.18±0.01	0.14±0.01	0.16±0.03	0.11±0.01	mg/kg
Ni	13.49±1.66	28.59±7.07	27.49±3.23	65.95±4.22	49.80±10.90	67.95±11.15	mg/kg

3.4 Análisis de tejido vegetal

Se cuantificó la acumulación de vanadio en las tres diferentes plantas, se presentan los resultados de las diferentes plantas en el siguiente orden:

- ✓ Pasto bermuda
- ✓ Malvón
- ✓ Graptopétalo

3.4.1 Fitoextracción de vanadio empleando pasto bermuda

Después de 120 días de tratamiento, se cuantificó la generación de biomasa en el pasto midiendo la longitud en centímetros de cada planta. Se cuantificó el contenido de V en tejido vegetal (raíz y parte aérea) en base seca.

3.4.1.1 Generación de biomasa en pasto bermuda

El pasto bermuda se germinó directamente en el sustrato de interés. Las plantas cultivadas en suelo contaminado presentaron una importante deficiencia en su crecimiento, tal como se observa en la Figura 21, el pasto que creció en suelo sin vanadio alcanzó una altura promedio de 10.0 cm en parte aérea y la profundidad de su raíz fue de 8.0 cm. En el suelo que contenía 1900 mg V/kg el pasto alcanzó un altura promedio de 3.1 cm en parte aérea y 1.6 cm de raíz. En suelo que contenía 5600 mg V/kg, el pasto creció 2.7 cm y la profundidad de su raíz fue de 1.0 cm. El pasto que creció en suelo que contenía 6500 mg V/kg obtuvo una altura máxima de 2.5 cm en parte aérea y la raíz midió en promedio 2.0 cm.

Probablemente el vanadio obstruyó la absorción de agua y de nutrientes, afectando el crecimiento longitudinal del pasto. Vachirapatama y colaboradores (2011)

demonstraron que el vanadio que se encontraba en concentraciones superiores a 40 mg/L, afectó el crecimiento longitudinal de la mostaza china e inhibió la generación de hojas en un 60%.

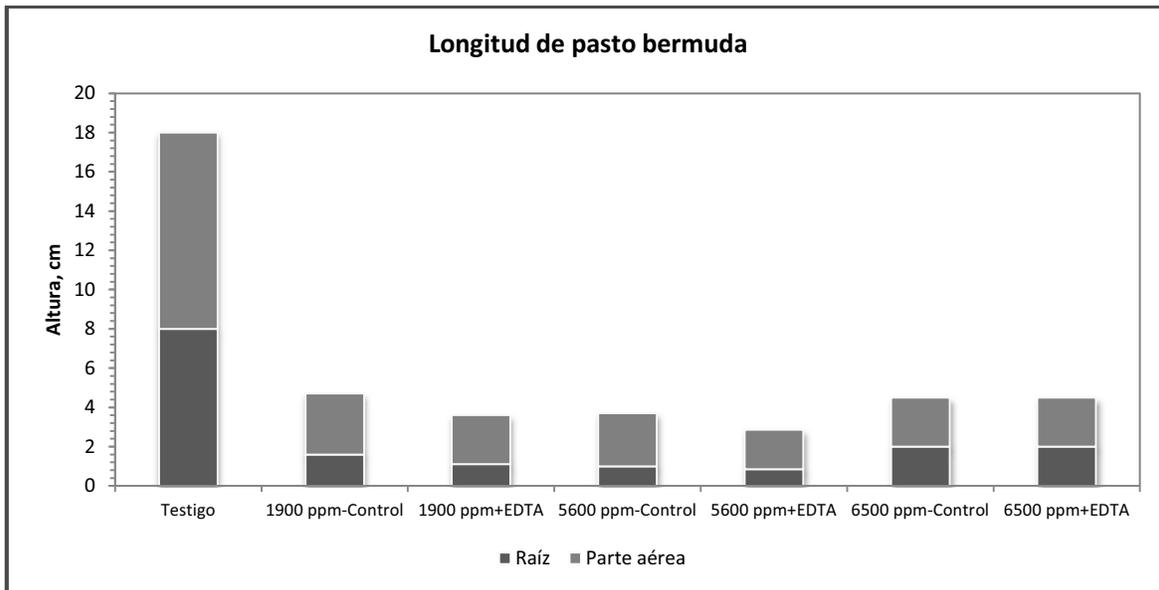


Figura 21. Crecimiento de pasto bermuda después de 120 días de tratamiento

Se puede observar en las Figuras 21 y 22 que las plantas que crecieron en suelo donde se adicionó EDTA- Na_2 también mostraron una disminución de longitud, la longitud fue similar a las plantas del suelo control (sin adición de EDTA). En suelo con tratamiento de 1900 mg V/kg+EDTA el pasto creció 2.5 cm (parte aérea) y la raíz tuvo una profundidad de 1.1 cm. El pasto que creció en suelo que contenía 5600 mg V/kg+EDTA tuvo una longitud de 2 cm y la raíz midió 0.85 cm. En suelo con 6500 mg V/kg+EDTA el pasto alcanzó una altura de 2.5 cm y una profundidad de raíz de 2.0 cm. Chen y colaboradores (2004) evaluaron el contenido de Pb en diferentes plantas y adicionaron EDTA como tratamiento adicional, concluyeron que con el EDTA se acrecentaban los efectos tóxicos en plantas (clorosis, necrosis y deficiencia en el crecimiento) pues se incrementaba la disponibilidad del Pb.

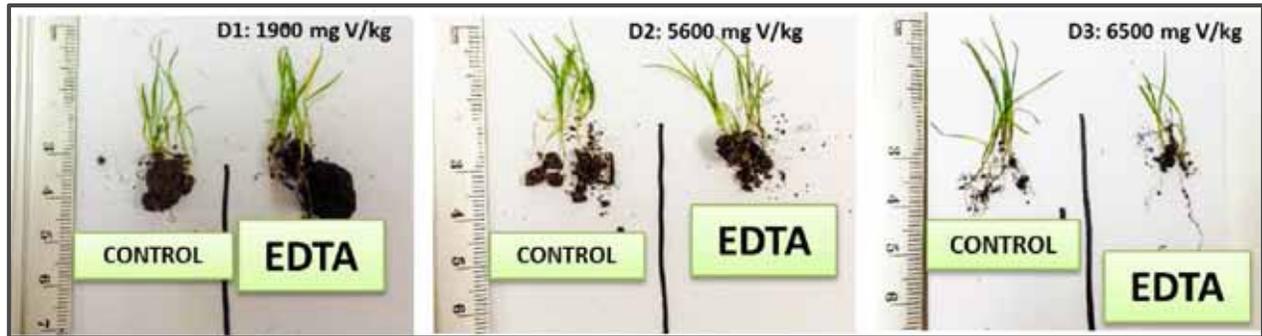


Figura 22. Crecimiento de pasto bermuda

En la Tabla 26 se resume la deficiencia de crecimiento en el pasto. El pasto que se cultivó en suelo que contenía 1900 mg V/kg tuvo una deficiencia de crecimiento del 69 al 75% respecto a las plantas que se desarrollaron en suelo que no contenía vanadio. Las plantas que crecieron en suelo con 5600 mg V/kg presentaron hasta un 80% de diferencia respecto al que creció en suelo testigo. El pasto que creció en suelo que contenía 6500 mg V/kg tuvo una deficiencia del 75% respecto al que creció en suelo testigo (sin vanadio). La deficiencia en el crecimiento pudo haber sido causada por el contenido de vanadio absorbido en tejido vegetal (Vachirapatama *et al.*, 2011).

Tabla 26. Deficiencia de crecimiento de pasto bermuda

Sustrato	Deficiencia en generación de biomasa
	% (Longitud)
Testigo	0%
1900 ppm-Control	69%
1900 ppm+EDTA	75%
5600 ppm-Control	73%
5600 ppm+EDTA	80%
6500 ppm-Control	75%
6500 ppm+EDTA	75%

3.4.1.2 Concentración de vanadio en tejido vegetal de pasto bermuda

En la Figura 23 se compara el contenido de vanadio en tejido vegetal (parte aérea y raíz) después de los 120 días de tratamiento. El pasto cultivado en suelo que contenía 1900 mg V/kg acumuló 425 mg V/kg de planta (tejido aéreo) y en raíz se acumuló 929 mg V/kg.

En suelo cultivado con 5600 mg V/kg, el pasto acumuló 421 mg V/kg en tejido aéreo y 1689 mg V/kg en raíz.

Las plantas cultivadas en concentraciones de 1900 y 5600 mg V/kg, presentaron menor acumulación de vanadio en comparación con las cultivadas en suelo con 6500 mg V/kg, donde se obtuvo la mayor acumulación en parte aérea (2937 mg V/kg de planta seca) y en raíz se absorbieron 2168 mg V/kg. El vanadio comienza a producir efectos tóxicos a partir de 5 ppm (Kabata-Pendias, 2011), si el pasto acumuló casi 3000 mg V/kg, se inhibió parcialmente su desarrollo (Vachirapatama *et al.*, 2011), por eso es que existe una deficiencia del 80% en el crecimiento.

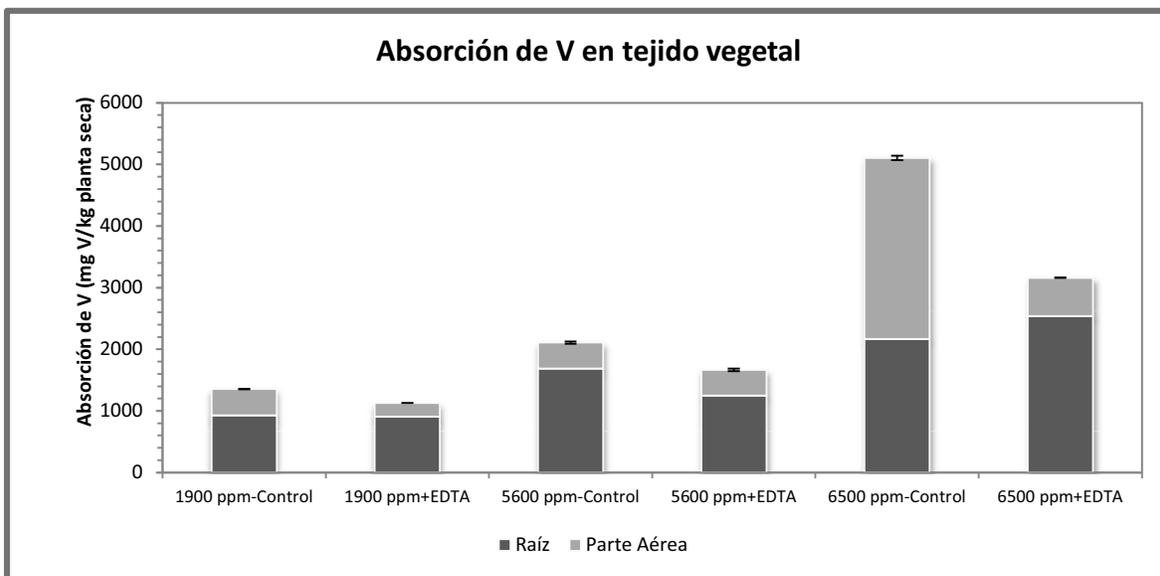


Figura 23. Contenido de V en tejido vegetal de pasto

El vanadio se absorbió por la raíz, donde se lograron contener hasta 2540 mg V/kg en pasto cultivado en suelo con concentraciones elevadas (6500 mg V/kg de suelo), tal como se observa en la Figura 24. El mayor contenido de vanadio se depositó en las raíces, de 905 a 2540 mg V/kg de planta seca. Yang y colaboradores (2011) concluyeron en que las plantas acumulan mayores cantidades de vanadio en raíz en comparación con lo absorbido por el tejido aéreo, estudiaron acumulación de vanadio empleando alfalfa y observaron que el contenido de vanadio en tejido aéreo fue de 154 mg V/kg y en raíz fue de 3440 mg V/kg.

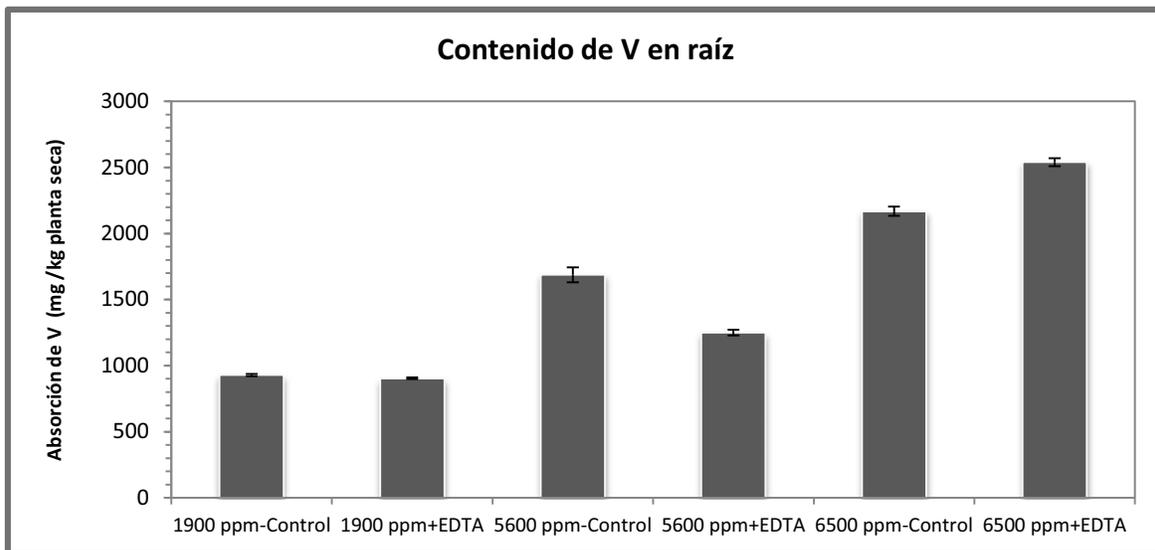


Figura 24. Absorción de V en raíz de pasto

El mayor contenido de vanadio en tejido aéreo se cuantificó en pasto cultivado en suelo control que contenía 6500 mg V/kg (sin adición de EDTA), donde se acumularon 2937 mg V/kg de planta en base seca. En suelo con EDTA, el pasto acumuló 619 mg V/kg de planta seca. En los otros sustratos, la acumulación de vanadio realizada por el pasto no es despreciable ya que se extrajeron concentraciones de 225 a 621 mg V/kg de planta en base seca (Figura 25). La lechuga, que es considerada como una especie fitoextractora, acumula en su tejido hasta 710 mg V/kg (Kabata-Pendias, 2011).

En el suelo contaminado con 5600 mg V/kg el tejido aéreo del pasto acumuló 421 mg V/kg de planta seca en suelo control. En plantas que contenían EDTA, se cuantificaron 416 mg V/kg de planta seca. Se esperaría que la acumulación de vanadio aplicando EDTA fuese mayor, sin embargo no hay diferencias significativas entre los dos tratamientos.

El pasto cultivado en suelo control con 1900 mg V/kg acumuló 425 mg V/kg de planta seca. En suelo con EDTA, el pasto acumuló 225 mg V/kg de planta seca y la concentración es significativamente menor que en suelo control (ver apéndice 1). La adición de EDTA en pasto bermuda de este experimento no fue significativa en comparación con otras variedades de pasto que han sido empleadas en extracción de metales inducida por EDTA; el pasto vetiver se usó en la extracción de Pb del suelo, con la adición del agente quelante (EDTA 5 mmol/kg de suelo seco) y el pasto acumuló 185 mg Pb/kg en comparación con el pasto que no contenía EDTA donde la concentración en tejido aéreo fue de 22 mg Pb/kg de planta (Andra *et al.*, 2011).

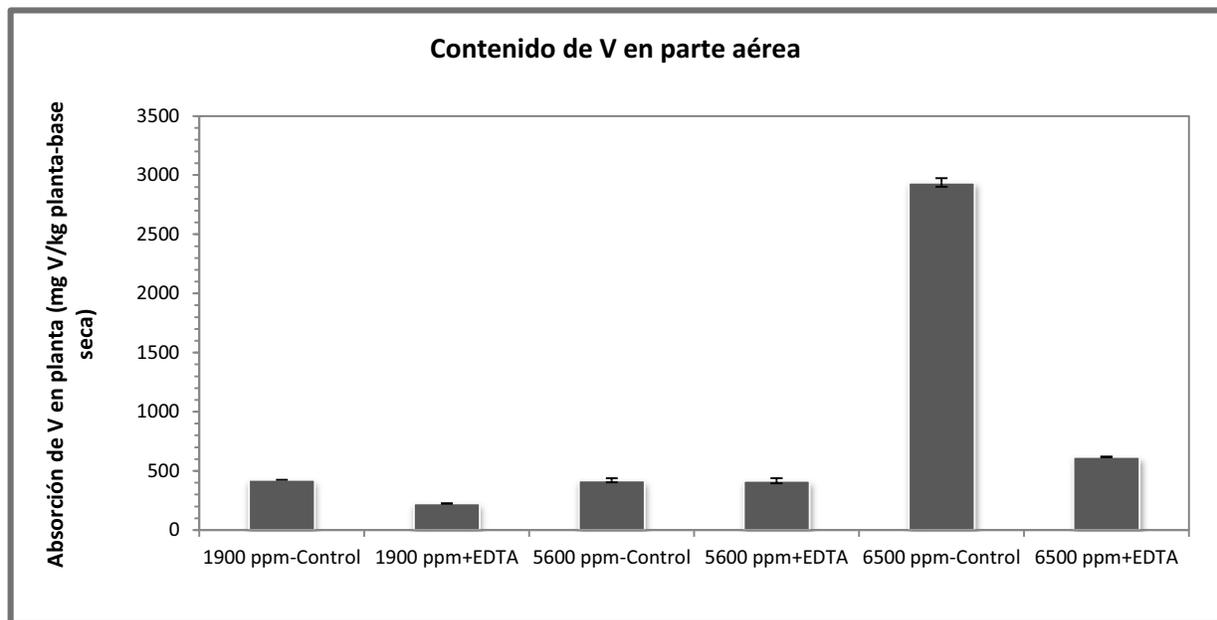


Figura 25. Acumulación de V en parte aérea de pasto bermuda

En la Tabla 27 se resume el contenido total de vanadio en la parte aérea y raíz de la planta, en todos los sustratos el vanadio se encontró lo suficientemente disponible para ser absorbido por el pasto.

Tabla 27. Acumulación de V en pasto bermuda

Sustrato	Acumulación de vanadio en pasto bermuda (mg V/kg planta seca)		
	Parte aérea	Raíz	Total
1900 ppm-Control	425±1	929±8	1354
1900 ppm+EDTA	225±1	905±5	1130
5600 ppm-Control	421±16	1688±57	2108
5600 ppm+EDTA	416±22	1250±21	1666
6500 ppm-Control	2937±36	2168±34	5105
6500 ppm+EDTA	619±3	2540±30	3159

La máxima acumulación fue de 5105 mg V/kg entre la raíz y parte aérea del pasto en suelo donde el contenido de vanadio era de 6500 mg/kg. Con la adición de EDTA, el contenido de vanadio en tejido vegetal fue de 3159 mg V/kg de raíz y parte aérea. La adición de EDTA- Na_2 0.05 mmol/kg no incrementó significativamente la acumulación de vanadio en pasto.

3.4.1.3 Concentración de vanadio en suelo

Porcentaje de remoción de vanadio del suelo

Se monitoreó el contenido de vanadio en suelo al final de la experimentación. El suelo que contenía inicialmente 1900 mg V/kg tuvo una disminución del 19%, finalizando la concentración en 1559 mg V/kg. Con la adición de EDTA, se consiguió una disminución del 14% y la concentración disminuyó a 1664 mg V/kg (Figura 26).

La planta que acumuló mayor contenido de vanadio (2937 mg V/kg de planta seca), se cultivó en el sustrato de 6500 mg V/kg, sin embargo, al analizar el contenido final de vanadio en suelo, éste presentó una disminución del 10% (Figura 26). Con la adición de EDTA, el vanadio disminuyó de 6500 a 6405 mg V/kg (Tabla 28), el porcentaje de remoción fue del 2%. Estos porcentajes son menores en comparación con lo estudiado por Tian y colaboradores (2014) quienes emplearon col china para extraer vanadio soluble del suelo, de 254 mg V/kg que contenía el suelo se redujo a 61 mg V/kg lo que significó una disminución del 76% de vanadio contenido en suelo.

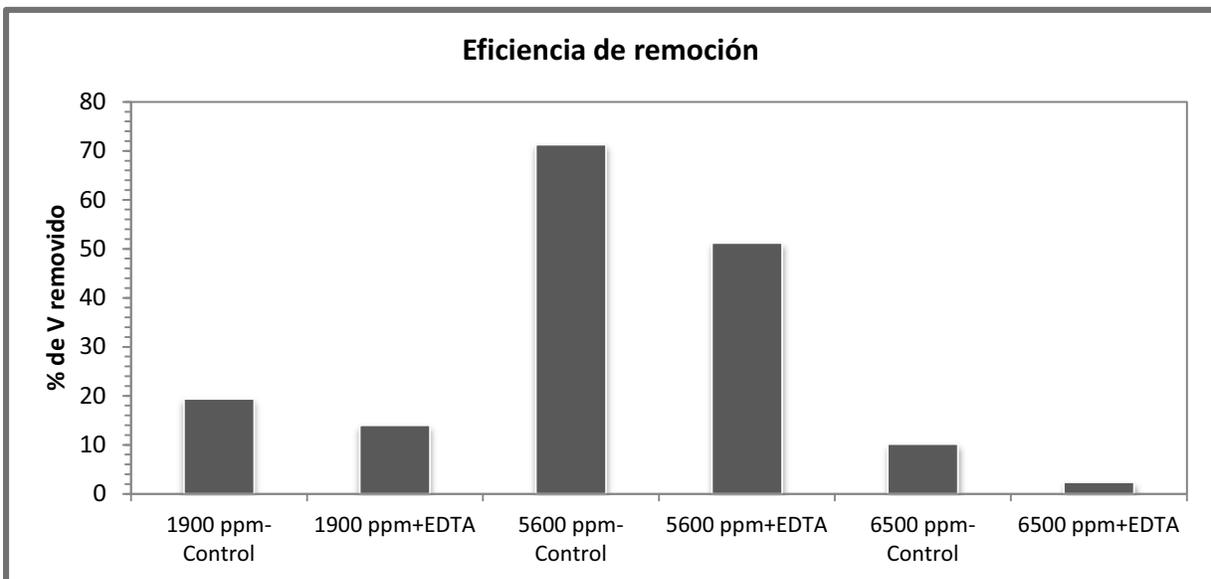


Figura 26. Eficiencia de remoción de vanadio empleando pasto bermuda

En suelo que contenía inicialmente 5600 mg V/kg finalizó en 1700 mg V/kg, consiguiendo una disminución del 71% (Tabla 28). En este sustrato las plantas acumularon 421 y 1688 mg V/kg en parte aérea y raíz, respectivamente. Con la adición de EDTA, el suelo que contenía 5600 mg V/kg disminuyó a 2888 mg V/kg, la remoción fue del 51%.

En la Tabla 28 se especifica el contenido inicial y final del vanadio en suelo tratado con pasto bermuda. La mayor diferencia de concentración se observó en la dilución 2 (D₂) que contenía inicialmente 5647 mg V/kg, donde el pasto acumuló 421 mg V/kg y la reducción de vanadio fue del 71%, el contenido final de vanadio en suelo fue de 1699 mg V/kg.

Tabla 28. Contenido de vanadio en suelo tratado con pasto bermuda

Planta	Tiempo (días)	D ₁		D ₂		D ₃	
		Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂
Pasto bermuda	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1559±113	1664±54	1699±773	2888±17	5891±496	6405±556

En las tres diferentes concentraciones de vanadio en suelo, el sustrato que contenía EDTA como tratamiento adicional, presentó menor disminución respecto al sustrato que no lo contenía (Tabla 28 y Figura 26).

3.4.2 Fitoextracción de vanadio empleando malvón

Después de 120 días de tratamiento, se cuantificó la generación de biomasa en el malvón. Se midió la altura de cada planta y se observó el desarrollo de flores. Se cuantificó el contenido de vanadio en tejido vegetal (raíz y parte aérea).

3.4.2.1 Generación de biomasa en malvón

Se adquirieron plántulas de malvón de un invernadero y se trasplantaron a recipientes circulares de plástico de 18 x 13 cm, cubiertos con bolsa de polietileno.

El estrés causado por el vanadio en malvón, no causó la muerte de las plantas durante el período de exposición. Las plantas que crecieron en suelo que contenía 1900 mg V/kg alcanzaron una longitud de raíz de 11 y 19 cm en suelo control y en suelo con EDTA, respectivamente. El malvón sembrado en suelo que contenía 5600 mg V/kg, alcanzó una longitud de raíz de 26 y 32 cm en suelo control y en suelo que contenía EDTA, respectivamente. En las plantas que crecieron en suelo contaminado con 6500 mg V/kg la longitud de raíz fue de 35 y 40.4 cm en suelo control y con EDTA (Figura 27).

No se observaron diferencias de longitud entre las plantas que crecieron en suelo control y en suelo con adición de EDTA (Figura 27). Posiblemente la adición de EDTA no afectó el desarrollo longitudinal del malvón.

La longitud de la parte aérea fue mayor en plantas que crecieron en suelo que contenía 1900 mg V/kg, alcanzando una altura de 22 cm en suelo control, y de 11.75 cm en suelo que contenía EDTA. En suelo control con 5600 mg V/kg, el malvón en parte aérea alcanzó una longitud de 11.8 cm; con la adición de EDTA, la longitud del malvón fue de 13.5 cm. En las plantas cultivadas en suelo que contenía 6500 mg V/kg, la longitud del tejido aéreo fue de 18 cm en suelo control, y de 19.8 cm en suelo que contenía EDTA (Figuras 27 y 28).

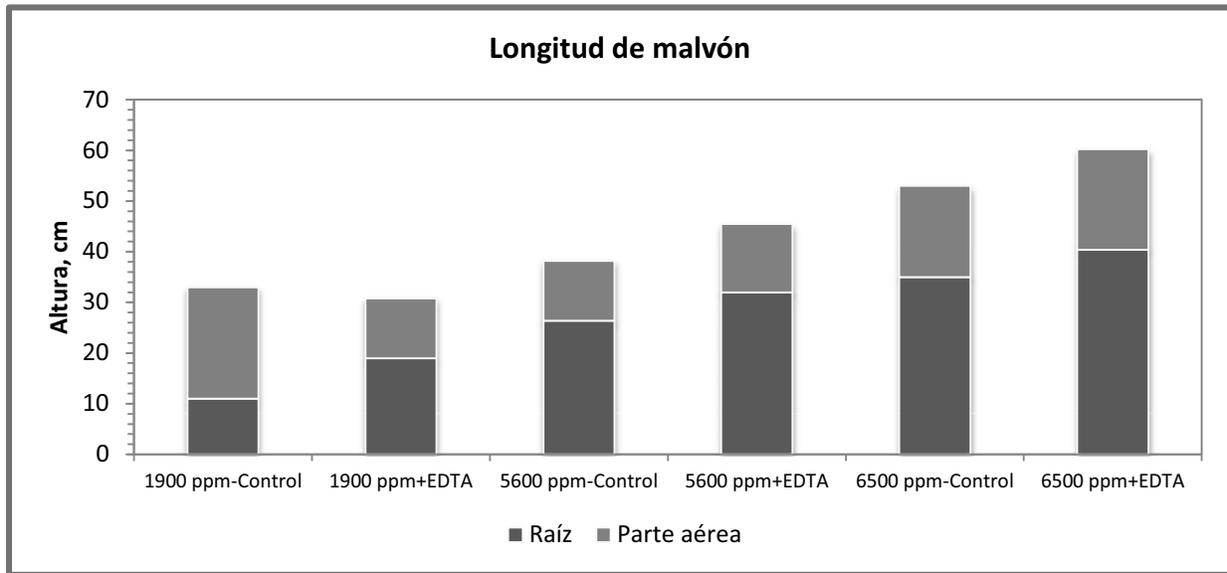


Figura 27. Crecimiento de malvón

En ninguna de las plantas se observó el desarrollo de flores. Orroño (2011) registró que las plántulas de *P. hortorum* (malvón) no generaban flores al cultivarlas en un ambiente contaminado con Cd, Ni, Cr y Pb. En esta experimentación, el suelo contaminado con vanadio no permitió el desarrollo de flores en malvón desde concentraciones de 1900 hasta 6500 mg V/kg de suelo (Figura 28).

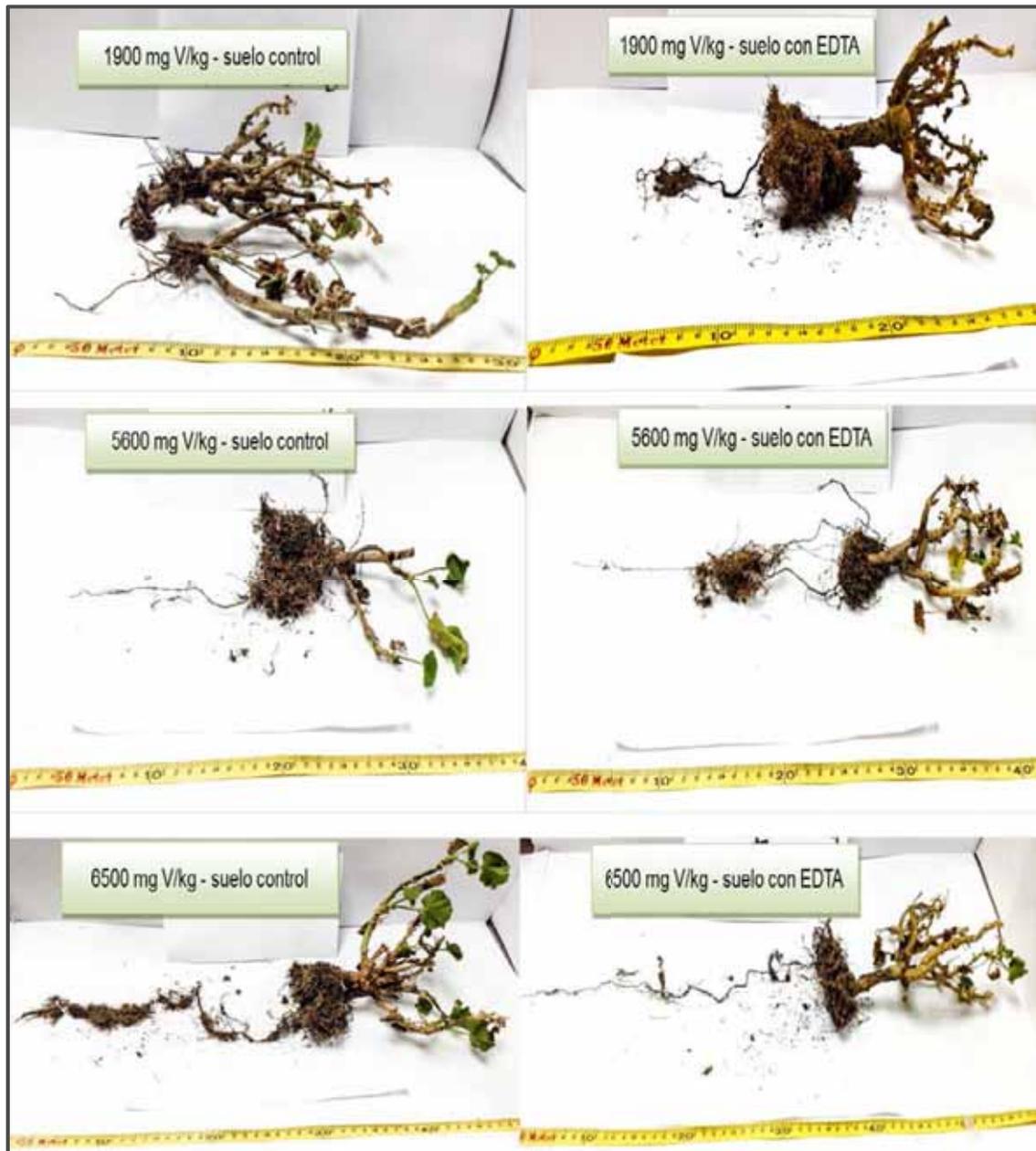


Figura 28. Crecimiento de malvón en suelo control y con EDTA

En el malvón se presentaron deficiencias de crecimiento respecto a una planta testigo (sin contaminante). En la Tabla 29, se puede ver que las plantas que se emplearon en el suelo que contenía 6500 mg V/kg presentaron la menor diferencia de crecimiento (11 y 3%). Las plantas cultivadas en suelo que contenía 5600 mg V/kg presentaron una deficiencia de crecimiento del 34 al 42% respecto a las plantas testigo.

En plantas sembradas en suelo que contenía 1900 mg V/kg, no se observaron deficiencias de crecimiento, sin embargo, con la adición de EDTA, las plantas presentaron una deficiencia del 42%.

Tabla 29. Deficiencia de crecimiento de malvón

Sustrato	Deficiencia en generación de biomasa
	% (Longitud)
Testigo	0%
1900 ppm-Control	0%
1900 ppm+EDTA	42%
5600 ppm-Control	42%
5600 ppm+EDTA	34%
6500 ppm-Control	11%
6500 ppm+EDTA	3%

3.4.2.2 Concentración de vanadio en tejido vegetal de malvón

En la Figura 29 se representa el contenido de vanadio en raíz y parte aérea de malvón. El vanadio tuvo mayor acumulación en plantas de malvón cultivadas en suelo con 5600 mg V/kg, absorbiendo un total de 671 mg V/kg en suelo control (con vanadio sin EDTA) y 711 mg V/kg en suelo que contenía EDTA. En suelo que contenía 6500 mg V/kg, el malvón del suelo control acumuló 555 mg V/kg y 684 mg V/kg en suelo que contenía EDTA como tratamiento adicional. Las plantas de malvón cultivadas en suelo que contenía 1900 mg V/kg, acumularon 225 mg V/kg en suelo control; en suelo que contenía EDTA, el malvón acumuló 273 mg V/kg.

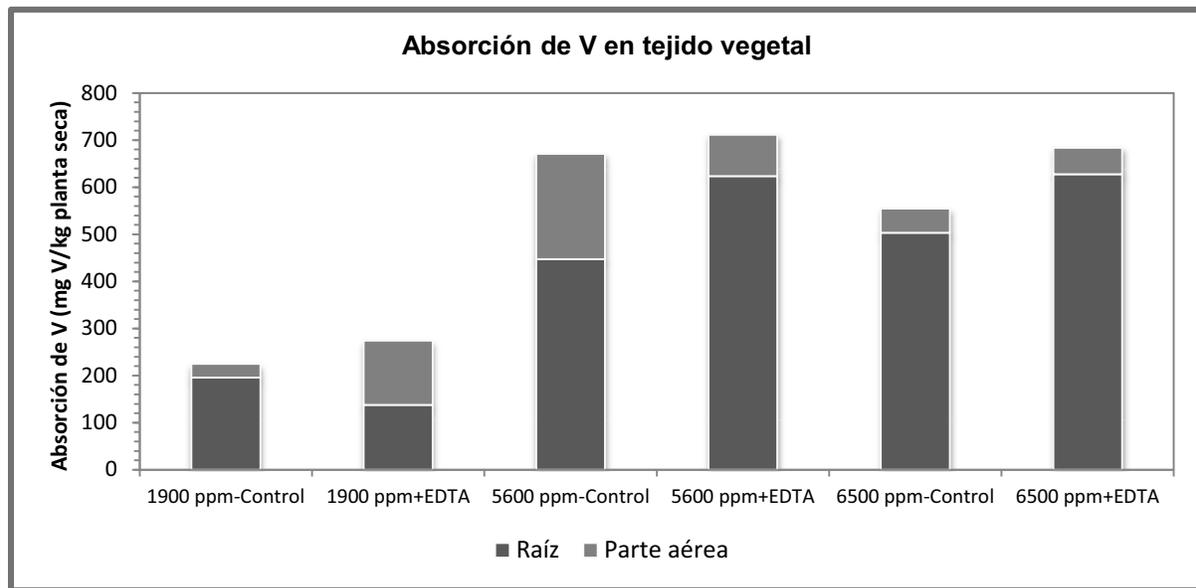


Figura 29. Contenido de V en tejido vegetal de malvón

La raíz de la planta acumuló mayor contenido de vanadio en comparación con el tejido aéreo; en suelo contaminado con 5600 y con 6500 mg V/kg más EDTA, se observó una absorción en raíz de 623 y 628 mg V/kg de planta seca, respectivamente (Figura 29). Mientras que en tejido aéreo se cuantificaron 88 y 56 mg V/kg en suelo con 5600 y 6500 mg V/kg más EDTA, respectivamente. En estudios realizados por Yang y colaboradores (2011), las plantas de alfalfa que absorben vanadio, son capaces de acumular hasta 3440 mg V/kg en raíz. En este estudio, la fitoextracción de vanadio empleando malvón reveló que mayores concentraciones se depositaron en las raíces, de 137 a 628 mg V/kg de raíz seca (Figura 30), en comparación con lo absorbido por el tejido aéreo que fue de 29 a 224 mg V/kg de planta seca (Figura 31). Orroño (2011) cuantificó mayores concentraciones de metales en raíz de malvón que en el tejido aéreo, de un suelo que contenía 782.4 mg Zn/kg, 9417.1 mg Zn/kg se depositaron en la raíz y en tejido aéreo se acumularon 976.7 mg/kg de planta seca.

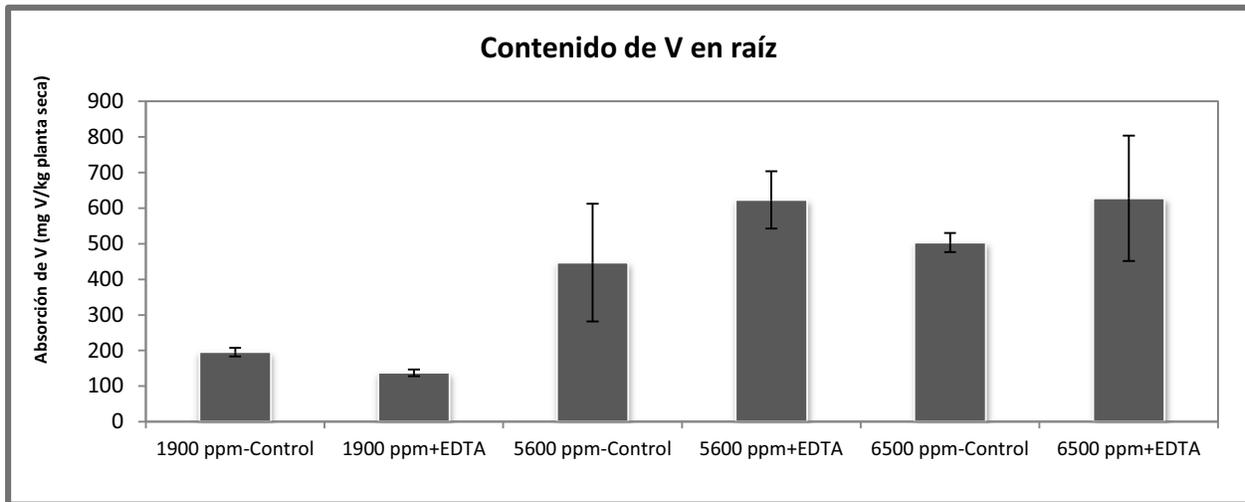


Figura 30. Absorción de V en raíz de malvón

En la Figura 31, donde se compara el contenido de vanadio en tejido aéreo en las diferentes concentraciones de vanadio en suelo, se observó que la mayor acumulación de vanadio en malvón se consiguió en suelo control (sin EDTA) contaminado con 5600 mg V/kg, que fue de 224 mg V/kg de planta en base seca. En suelo con 5600 mg V/kg y EDTA, el malvón acumuló 88 mg V/kg.

En suelo control que contenía 1900 mg V/kg, el malvón acumuló 29 mg V/kg de planta seca. En el mismo suelo pero con EDTA como tratamiento adicional, el malvón acumuló 136 mg V/kg.

En suelo control con 6500 mg V/kg y con EDTA más 6500 mg V/kg, el malvón acumuló 52 y 56 mg V/kg de planta seca, respectivamente.

El EDTA no tuvo efecto significativo sobre la acumulación de vanadio en malvón, en pruebas realizadas por Luo y colaboradores (2005) se encontraron diferencias significativas en la acumulación de Pb y Cd con y sin EDTA en suelo, emplearon frijol y 7 días después de adicionar el agente quelante observaron que en plantas del suelo control el contenido de Pb fue de 8.2 mg/kg y el contenido de Cd fue de 3.7 mg/kg, sin embargo, las plantas tratadas con EDTA contenían 411 y 8.8 mg/kg de Pb y Cd,

respectivamente. En esta experimentación, la concentración adicionada de EDTA fue de 0.05 mmol/kg de suelo y se esperaba que la acumulación de vanadio fuese mayor pues el EDTA aumenta la disponibilidad de los metales (Ali *et al.*, 2013), sin embargo, el contenido de vanadio en malvón cultivado en suelo control (sin EDTA) fue mayor o similar al contenido de vanadio cultivado en suelo con EDTA.

El malvón acumuló menor contenido de vanadio (29 a 224 mg V/kg) en comparación con la lechuga que absorbe 710 mg V/kg (Kabata-Pendias, 2011), o en comparación con el pasto que acumuló de 225 a 2937 mg V/kg (Figura 31).

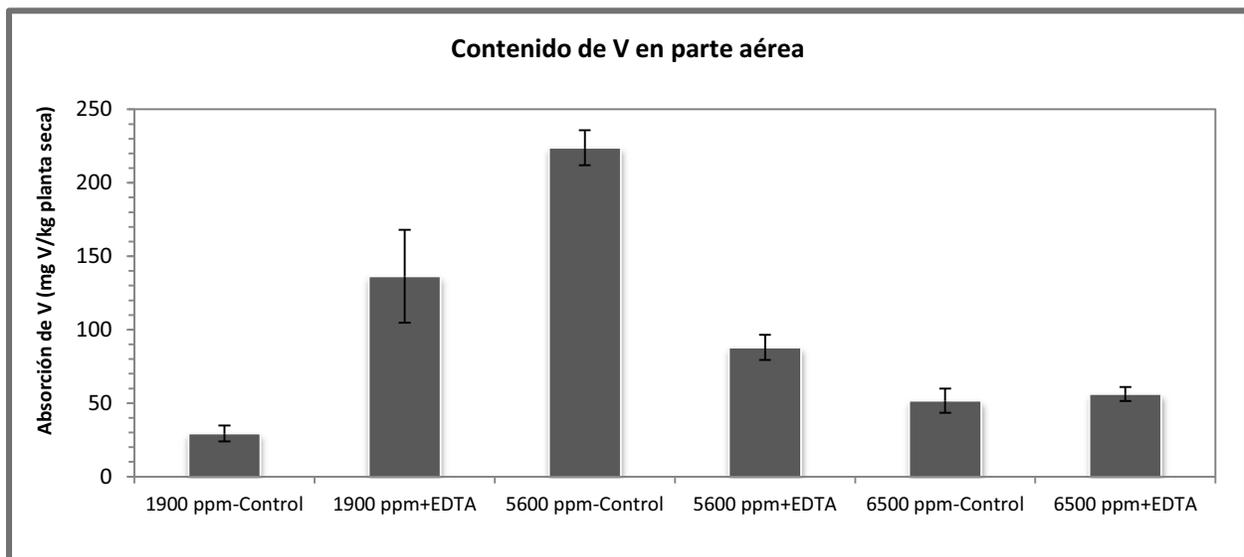


Figura 31. Acumulación de V en parte aérea de malvón

Plantas como la mostaza china y la alfalfa, acumulan 1295 y 154 mg V/kg en tejido aéreo, respectivamente (Vachirapatama *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011), lo que significa que los valores observados en malvón son significativos en comparación con estudios previos de otras plantas fitoextractoras de vanadio.

En la Tabla 30 se resume la acumulación de vanadio en malvón cultivado en suelo control y en suelo con adición de EDTA. La acumulación mínima de vanadio se

observó en plantas del suelo con 1900 mg V/kg, acumulando 29 mg V/kg de planta seca.

Tabla 30. Acumulación de V en malvón

Sustrato	Acumulación de vanadio en malvón (mg V/kg planta seca)		
	Parte aérea	Raíz	Total
1900 ppm-Control	29±5	196±12	225
1900 ppm+EDTA	136±32	137±9	273
5600 ppm-Control	224±12	447±165	671
5600 ppm+EDTA	88±9	623±80	711
6500 ppm-Control	52±8	503±27	555
6500 ppm+EDTA	56±5	628±176	684

3.4.2.3 Concentración de vanadio en suelo

Porcentaje de remoción de vanadio del suelo

El suelo que presentó mejor disminución en el contenido de vanadio fue en suelo control de 5600 mg V/kg con una reducción del 58% (Figura 32), donde la planta acumuló 224 mg V/kg. En el mismo sustrato, pero con EDTA, la planta acumuló 88 mg V/kg y en el suelo se observó una disminución del 31%.

Las plantas cultivadas en suelo con 1900 mg V/kg + EDTA removieron el 53%, entre la raíz y la parte aérea acumularon 273 mg V/kg. En el suelo control de esta concentración, se observó una disminución del 31% (Figura 32), la planta de malvón acumuló 225 mg V/kg entre tejido aéreo y raíz.

En suelo control con 6500 mg V/kg, las plantas acumularon 52 mg V/kg y se observó una disminución del 10% en el contenido de vanadio en el suelo. En el que contenía EDTA, no se observó disminución en el contenido total de vanadio (Figura 32).

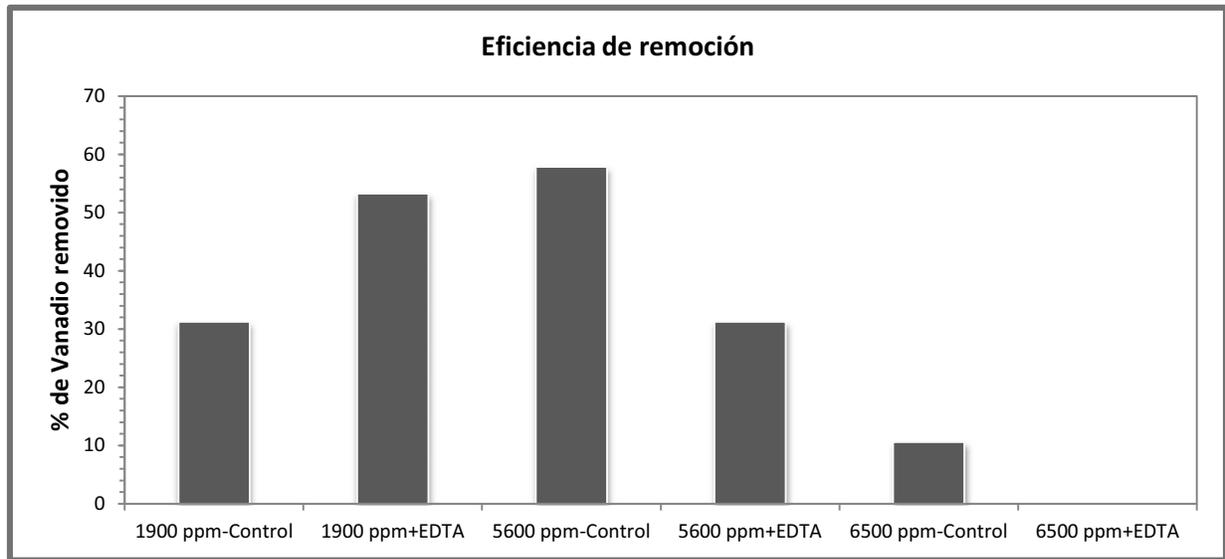


Figura 32. Eficiencia de remoción de vanadio empleando malvón

En caso del malvón, fue en suelo donde la concentración inicial era de 6500 mg V/kg en donde se presentó la menor acumulación (del 11 y 0%). En este estudio, empleando malvón se redujo el vanadio del suelo hasta un 58%, sin embargo, estos valores son menores en comparación con las pruebas realizadas por Tian y colaboradores (2014), que observaron disminuciones de vanadio disponible en suelo del 58 al 76% empleando col china.

La mayor diferencia entre la concentración inicial y final se observó en el suelo control de la dilución 1 y 2, donde el suelo contenía inicialmente 1900 y 5600 mg V/kg, y finalizó en 1330 y 2492 mg V/kg de suelo, respectivamente (Tabla 31).

Tabla 31. Monitoreo del contenido de vanadio en suelo tratado con malvón

Planta	Tiempo (días)	D ₁		D ₂		D ₃	
		Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂
Malvón	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1330±91	904±4	2492±156	4068±594	5866±146	6890±100

3.4.3 Fitoextracción de vanadio empleando graptopétalo

Después de 120 días de tratamiento, se cuantificó la generación de biomasa en el graptopétalo midiendo la longitud de cada planta. Se cuantificó el contenido de V en tejido vegetal (raíz y parte aérea) y en suelo.

3.4.3.1 Generación de biomasa en graptopétalo

El graptopétalo se cultivó en suelo por medio de esqueje de tallo, que consistió en colocar un tallo con hojas de graptopétalo en la superficie del suelo de estudio.

En el graptopétalo no se inhibió el crecimiento longitudinal de la planta, incluso en concentraciones superiores a 5600 mg V/kg el graptopétalo creció más que las plantas testigo (sin contaminante). En las Figuras 33 a 35 se puede observar que el graptopétalo que creció en suelo con tratamiento de EDTA presentó menor longitud que la planta en suelo control (contaminado pero sin EDTA).

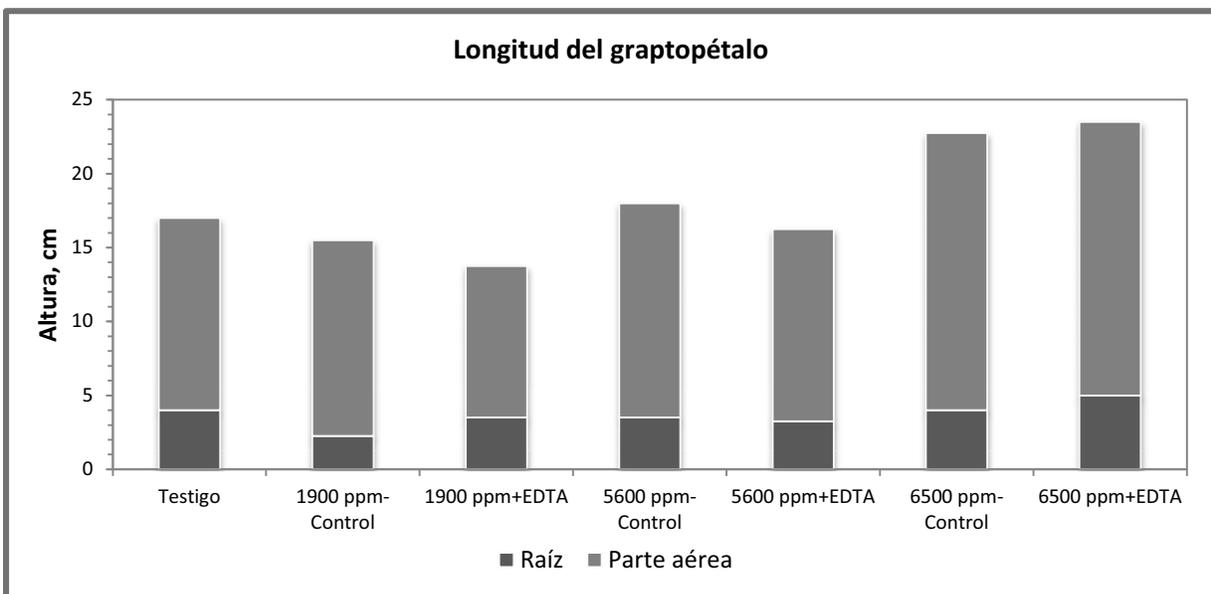


Figura 33. Crecimiento de graptopétalo después de 120 días de tratamiento

En las Figuras 33 y 34 se comparó la longitud en cm de las plantas. Las plantas testigo alcanzaron una altura de 17 cm, las plantas afectadas por el vanadio en la concentración de 1900 mg V/kg crecieron 16 cm en suelo control y 14 cm en suelo con EDTA.

El suelo contaminado con 5600 mg V/kg no afectó el crecimiento longitudinal del graptopétalo, en el suelo control las plantas crecieron 18 cm y las que contenían EDTA crecieron 16 cm.

Las plantas de graptopétalo que crecieron en suelo contaminado con 6500 mg V/kg alcanzaron una longitud de 23 y 24 cm en suelo control y en suelo con EDTA, respectivamente.

La mayor longitud de parte aérea se apreció en plantas del suelo control con 6500 mg V/kg, en el tejido aéreo se observó una longitud de 18.75 cm después de los 120 días de tratamiento.

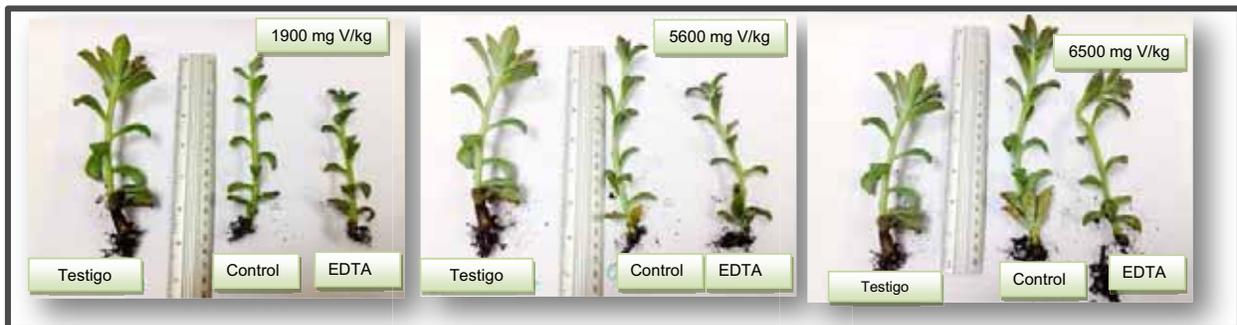


Figura 34. Longitud de graptopétalo

Se afectó la longitud de las plantas que crecieron en suelo con 1900 mg V/kg, estas plantas acumularon menor cantidad de vanadio que las plantas de los suelos que contenían 5600 y 6500 mg V/kg. La adición de EDTA disminuyó el crecimiento longitudinal del graptopétalo respecto a las plantas del suelo control (Figura 35).



Figura 35. Crecimiento de graptopétalo, muestras control y con EDTA

3.4.3.2 Concentración de vanadio en tejido vegetal de graptopétalo

En la Figura 36 se presenta la acumulación de vanadio en el tejido vegetal, siendo las especies cultivadas en suelo de 5600 mg V/kg en las que mayor contenido de vanadio se pudo observar.

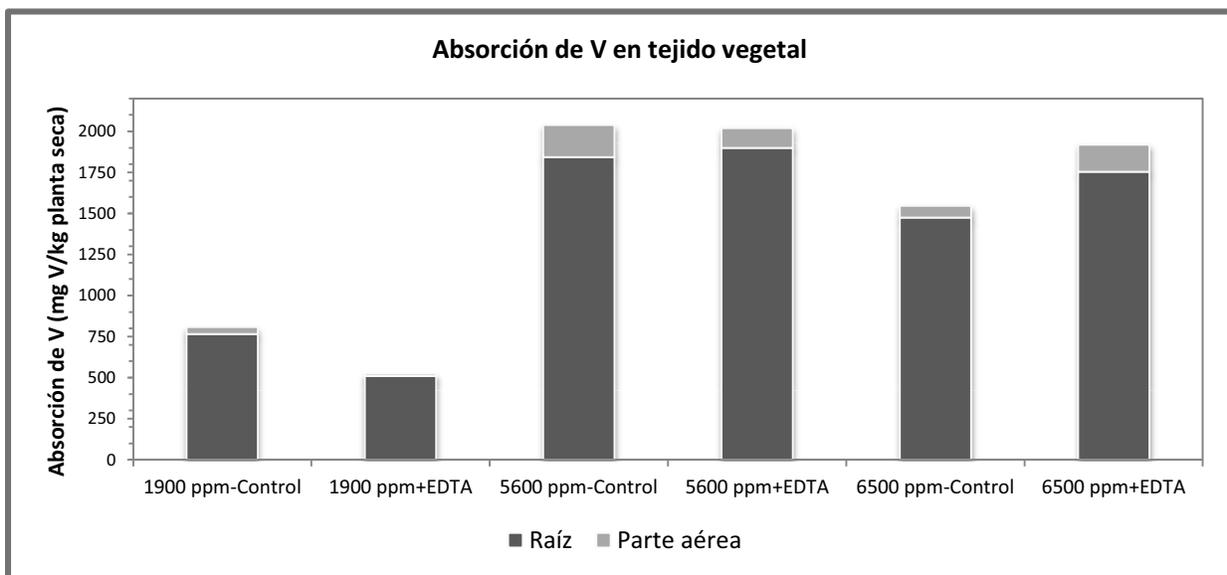


Figura 36. Contenido de V en tejido vegetal de graptopétalo

En la raíz de graptopétalo se observó mayor absorción del metal. La raíz absorbió de 500 hasta 1900 mg V/kg de planta seca. En las raíces del graptopétalo expuestas a 1900 mg V/kg (Figura 37), se cuantificaron concentraciones de 765 mg V/kg de raíz seca en suelo control. En suelo con EDTA, las raíces del graptopétalo absorbieron 510 mg V/kg de planta seca, el contenido de vanadio en tejido vegetal es similar al suelo control, por lo tanto, el EDTA no generó un efecto significativo de absorción de vanadio en las raíces.

En suelo control que contenía 5600 mg V/kg, las raíces absorbieron 1842 mg V/kg de base seca. En suelo que contenía EDTA las plantas absorbieron 1900 mg V/kg de base seca (Figura 37). La adición de EDTA 0.05 mmol/kg de suelo no tuvo efecto significativo en la absorción de vanadio.

En el tratamiento que se le dio al suelo que contenía 6500 mg V/kg, las raíces de graptopétalo en el suelo control absorbieron 1474 mg V/kg de base seca. En suelo donde se adicionó EDTA, las raíces absorbieron 1753 mg V/kg de base seca (Figura 37). La proporción de vanadio en raíz del graptopétalo respecto al contenido en parte aérea es similar a lo expuesto por Sánchez y colaboradores (2014) quienes observaron que la raíz de las plantas como el tabaco acumula hasta 531 mg V/kg; en las plantas de graptopétalo se absorbió vanadio en raíz de 510 a 1900 mg V/kg de base seca; plantas como el tomate acumulan concentraciones menores en el tejido aéreo (8 mg V/kg) pero en raíz son capaces de absorber hasta 5240 mg V/kg de base seca (Vachirapatama et al., 2011).

La adición del agente quelante no generó variaciones significativas entre los diferentes tratamientos.

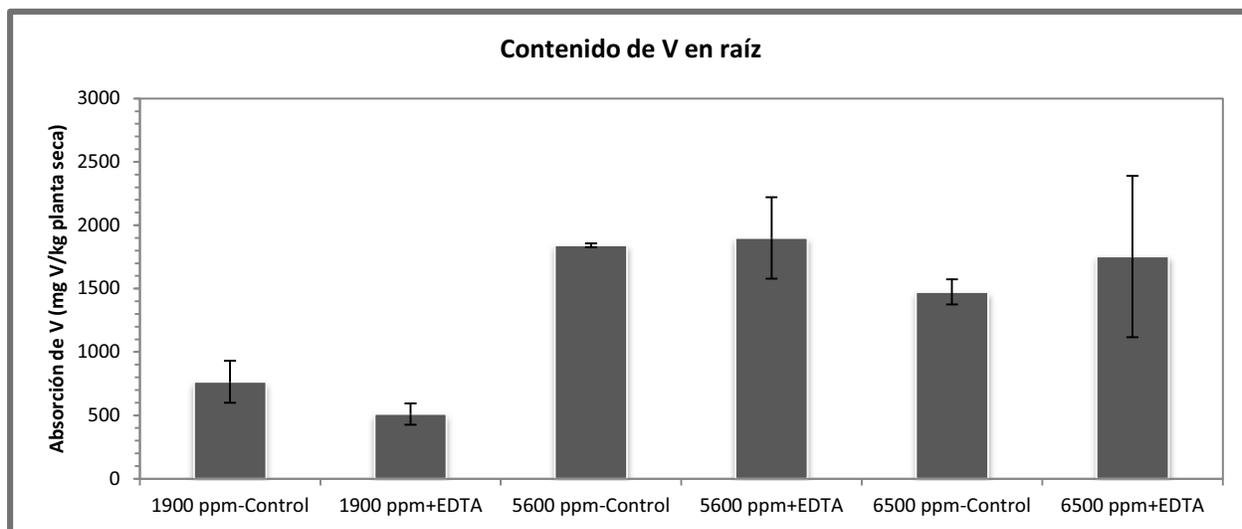


Figura 37. Absorción de V en raíz de graptopétalo

En la parte aérea del graptopétalo, el mayor contenido de vanadio se observó en las plantas cultivadas en suelo control contaminado con 5600 mg V/kg, donde las plantas del suelo control extrajeron 196 mg V/kg de base seca y las plantas del tratamiento que incluía EDTA acumularon 118 mg V/kg de planta seca, en este tratamiento la concentración de vanadio fue significativamente menor en comparación con las plantas del suelo control (Figura 38).

Las plantas que tuvieron mayor generación de biomasa, cultivadas en suelo con 6500 mg V/kg (ver Figura 33), acumularon menores cantidades de vanadio, 72 mg V/kg de planta seca en suelo control y 166 mgV//kg de base seca en suelo con EDTA. La concentración de vanadio depositada en el tejido aéreo del graptopétalo con EDTA es significativamente mayor que en las plantas control, lo que sugiere que la adición de EDTA 0.05 mmol/kg si influyó sobre la acumulación de vanadio en esta concentración y en esta planta (Figura 38).

El graptopétalo que creció en suelo con concentraciones de 1900 mg V/kg acumuló 42 mg V/kg de planta seca en suelo control, y 14 mg V/kg de planta seca en suelo que contenía EDTA (Figura 38), y se observó que el EDTA no favoreció la fitoextracción del vanadio en comparación con el suelo control (sin EDTA).

El graptopétalo absorbió menor cantidad de vanadio en tejido aéreo en comparación con la lechuga que acumula hasta 710 mg V/kg (Kabata-Pendias, 2011), o menor concentración que el pasto bermuda, el cual acumula de 225 a 2937 mg V/kg. Los valores de contenido de vanadio cuantificados en graptopétalo son significativos y son comparables con los observados en otras plantas como alfalfa, tomate, col china y tabaco que acumulan en su tejido aéreo 154, 8, 2 y 14 mg V/kg de planta seca, respectivamente (Sánchez *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2014; Vachirapatama *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011).

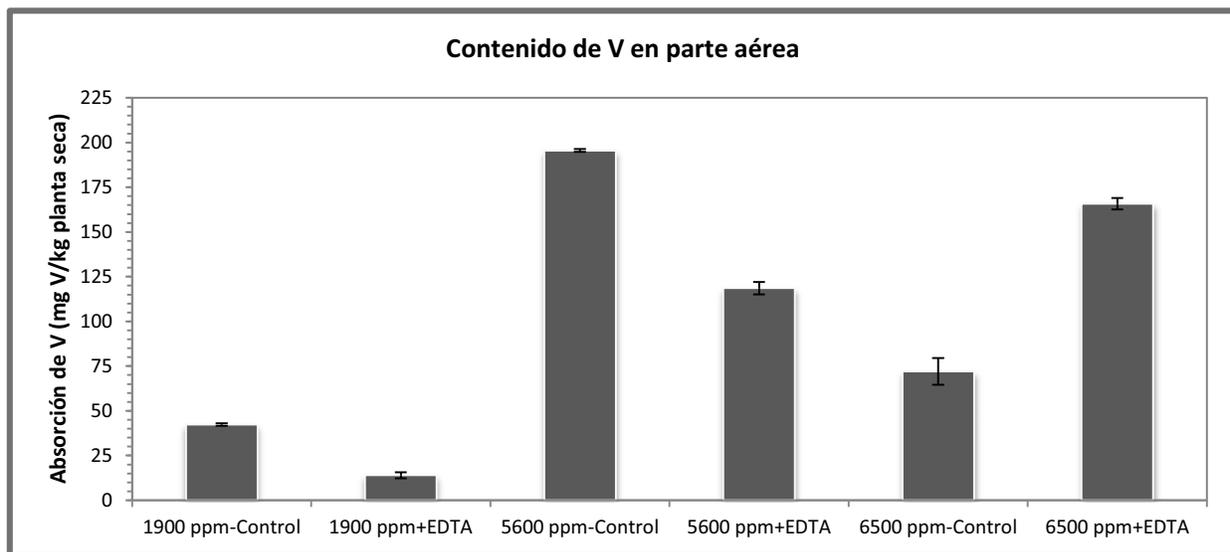


Figura 38. Acumulación de V en parte aérea de graptopétalo

En la Tabla 32 se resume el contenido de vanadio en cada planta. Entre la raíz y la parte aérea se acumularon hasta 2000 mg V/kg de base seca en suelo donde la concentración inicial era de 6500 mg V/kg. La menor cantidad absorbida fue de 500 mg V/kg de base seca y se observó en el suelo donde el contenido de vanadio inicial era de 1900 mg V/kg.

Tabla 32. Acumulación de V en graptopétalo

Sustrato	Acumulación de vanadio en graptopétalo (mg V/kg planta – base seca)		
	Parte aérea	Raíz	Total
1900 ppm-Control	42±1	765±166	808
1900 ppm+EDTA	14±2	510±84	524
5600 ppm-Control	196±1	1843±15	2038
5600 ppm+EDTA	119±3	1900±322	2019
6500 ppm-Control	72±7	1474±100	1546
6500 ppm+EDTA	166±3	1753±636	1919

3.4.3.3 Concentración de vanadio en suelo

Porcentaje de remoción de vanadio en suelo

Se observa en la Figura 39 y en la Tabla 33, que el mayor porcentaje de remoción de vanadio se cuantificó en el suelo que contenía inicialmente 5600 mg V/kg, con una disminución del 50% respecto al contenido inicial. En las Figuras 36 a 38, se observa que la mayor concentración en tejido vegetal ocurrió en este nivel de contaminación (5600 mg V/kg).

En el suelo donde la concentración inicial fue de 1900 mg V/kg se observó una disminución del 13%, finalizó en 1600 mg V/kg de suelo y en las plantas, la concentración de vanadio total fue de 524 a 808 mg V/kg.

Las plantas del suelo que contenía 5600 mg V/kg acumularon 2000 mg V/kg de planta seca, en el suelo se observó que la concentración finalizó en 2745 y 2929 mg V/kg (disminución del 54 y el 50%-Figura 39).

Del suelo control que contenía 6500 mg V/kg se observó una disminución del 22% (Figura 39), la concentración del suelo quedó en 5146 mg V/kg después de 120 días de tratamiento (Tabla 33) y las plantas acumularon 1546 mg V/kg de planta seca.

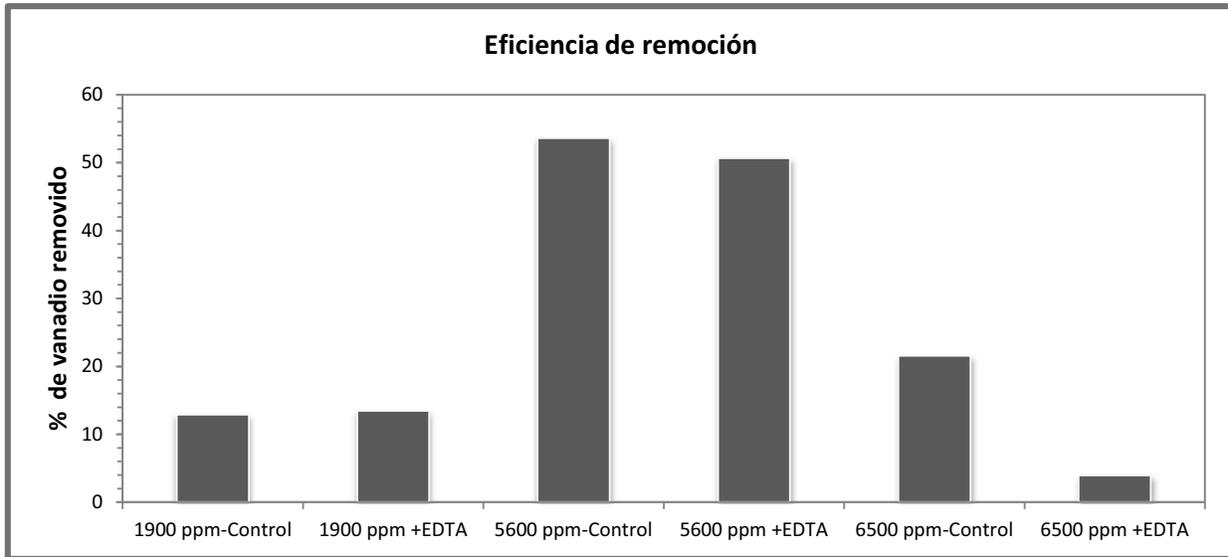


Figura 39. Remoción de vanadio empleando graptopétalo

En suelo que contenía 6500 mg V/kg y EDTA, la disminución fue del 4% (Figura 39) y la concentración final de vanadio en suelo fue de 6299 mg V/kg (Tabla 33), en esta concentración de suelo, el graptopétalo contenía en total 1919 mg V/kg de planta seca.

Tabla 33. Monitoreo del contenido de vanadio en suelo

Planta	Tiempo (días)	D ₁		D ₂		D ₃	
		Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂
Graptopétalo	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1685±66	1674±61	2745±474	2919±355	5146±324	6299±399

3.5 Vanadio en suelo

A fin de reducir el efecto tóxico del vanadio sobre las plantas, se realizaron tres diluciones de un suelo contaminado con 10150 mg V/kg. Las diluciones fueron 1:5, 1:2 y 1:1.5, se obtuvieron tres diferentes concentraciones iniciales: 1934, 5647 y 6560 mg V/kg. Después de 120 días de tratamiento, en suelos donde la concentración era menor a 5600 mg V/kg se observó una reducción significativa del contenido de vanadio en el suelo. En las Figuras 40 a 42 y en la Tabla 34, se describe la reducción en el contenido de vanadio total en suelo que realizó cada planta

En la dilución 1, el contenido de vanadio en suelo se cuantificó inicialmente en 1934 mg V/kg, después de los 120 días de tratamiento, se observó una disminución en el contenido de vanadio empleando las especies de pasto bermuda, malvón y graptopétalo (Tabla 34).

Tabla 34. Concentración de vanadio en suelo

Planta	Tiempo (días)	D ₁		D ₂		D ₃	
		Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂	Control	Con EDTA-Na ₂
Pasto bermuda	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1559±113	1664±54	1699±773	2888±17	5891±496	6405±556
Malvón	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1330±91	904±4	2492±156	4068±594	5866±146	6890±100
Graptopétalo	0	1934±246	1934±246	5647±596	5647±596	6560±296	6560±296
	120	1685±66	1674±61	2745±474	2919±355	5146±324	6299±399

En el suelo que contenía inicialmente 1934 mg V/kg se comparó el efecto de las tres diferentes plantas sobre la remoción del contenido de vanadio total del suelo. En malvón se observó una disminución significativa del contenido de vanadio total en suelo, en el experimento control el contenido de vanadio terminó en 1330 mg V/kg y en

suelo con EDTA, el contenido final fue de 904 mg V/kg (Figura 40). El malvón acumuló entre 225 y 273 mg V/kg de planta seca.

En suelo en donde el contenido inicial era de 1934 mg V/kg el pasto bermuda y el graptopétalo si acumularon vanadio del suelo (425 y 42 mg V/kg en tejido aéreo, respectivamente), la disminución del contenido de vanadio total en suelo fue de 250 y 375 mg V/kg, con y sin EDTA respectivamente (Figura 40).

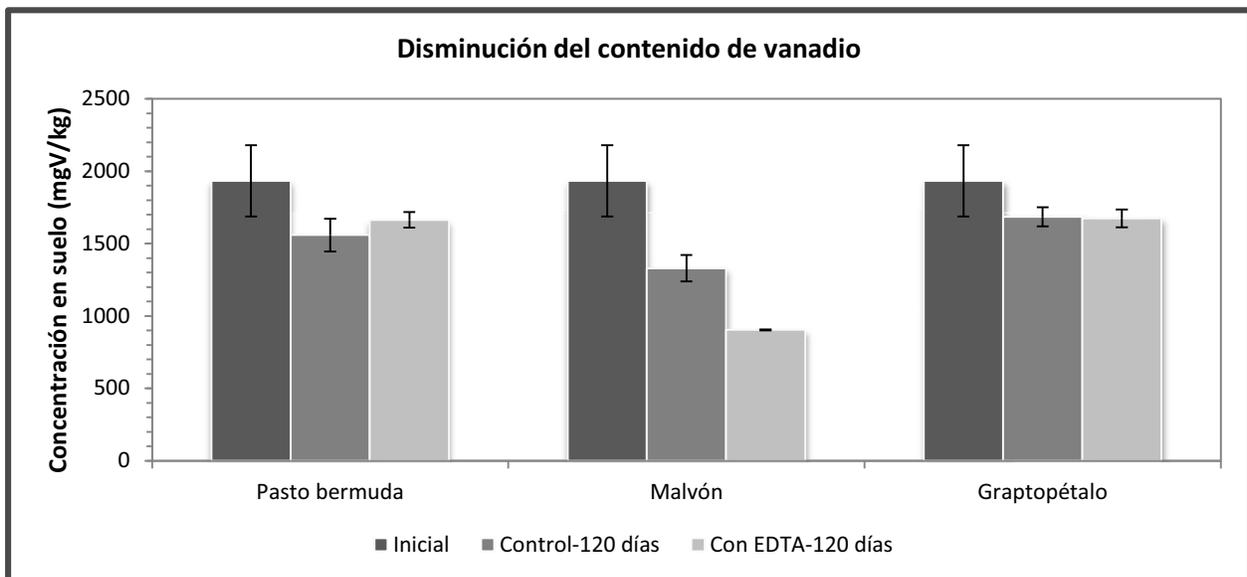


Figura 40. Disminución del contenido de vanadio (D1)

En la dilución 2 (Figura 41), el contenido inicial de vanadio en suelo fue de 5647 mg V/kg. En esta concentración, las tres plantas acumularon el metal y se observó una disminución de la concentración de vanadio en el suelo. La especie que acumuló mayor contenido de vanadio en esta concentración fue el pasto bermuda, acumulando en la parte aérea 421 mg V/kg de planta seca en suelo control; con EDTA, el pasto bermuda acumuló 416 mg V/kg de planta seca. Después de 120 días, la concentración del

vanadio en suelo control tratado con pasto fue de 1699 mg V/kg, en suelo con EDTA la concentración de vanadio finalizó en 2888 mg V/kg.

El malvón y el graptopétalo acumularon en tejido aéreo menos de 224 y 196 mg V/kg de planta seca, respectivamente, a pesar de eso la reducción del contenido de vanadio fue mayor a 1580 mg V/kg. En este estudio, empleando malvón se redujo el vanadio del suelo hasta un 58%, los valores son significativos en comparación con otras plantas como la col china (Tian *et al.*, 2014), en donde el vanadio contenido en suelo disminuyó entre el 58 y 76%.

En el suelo que contenía inicialmente 5647 mg V/kg se observaron mayores reducciones de vanadio (entre 1580 y 3949 mg V/kg menos que en el inicial), en comparación con sustratos en donde la concentración era de 1934 y 6560 mg V/kg y la disminución fue de 0 a 1030 mg V/kg de suelo (Figura 41).

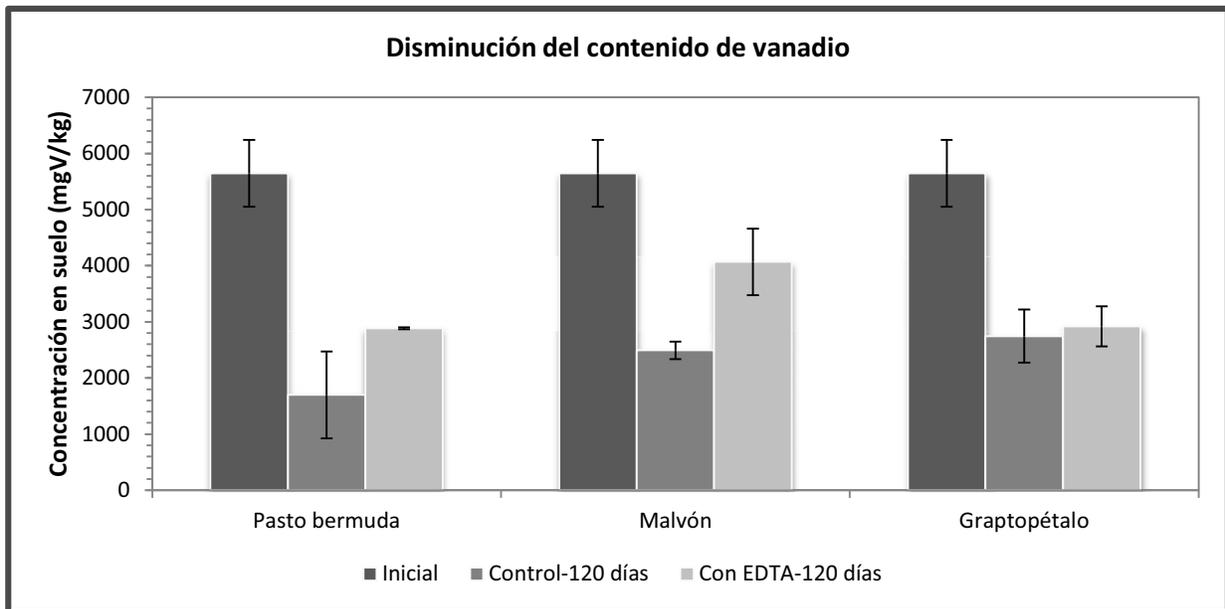


Figura 41. Disminución del contenido de vanadio (D2)

En la dilución 3 (Figura 42), el contenido inicial de vanadio fue de 6560 mg V/kg de suelo. Los tres tipos de plantas acumularon vanadio en su tejido. El pasto bermuda acumuló hasta 2937 mg V/kg, sin embargo, en el suelo se observó una disminución de 669 mg V/kg, equivalente al 10% del contenido inicial.

Con la adición de EDTA en el suelo de la dilución 3, las especies de pasto, malvón y graptopétalo si acumularon el vanadio, sin embargo, los porcentajes de remoción fueron del 2, 0 y 4%, respectivamente. Los porcentajes de disminución del contenido de vanadio no son significativos si se comparan con lo explicado por Martin y Kaplan (1996), ellos analizaron el contenido de vanadio en la superficie del suelo y el contenido de vanadio en *Phaseolus vulgaris* y observaron que el contenido de vanadio disminuyó un 81% después de 18 meses de tratamiento. En este estudio, la disminución de vanadio en suelo con concentración de 6560 mg V/kg no fue mayor al 22%.

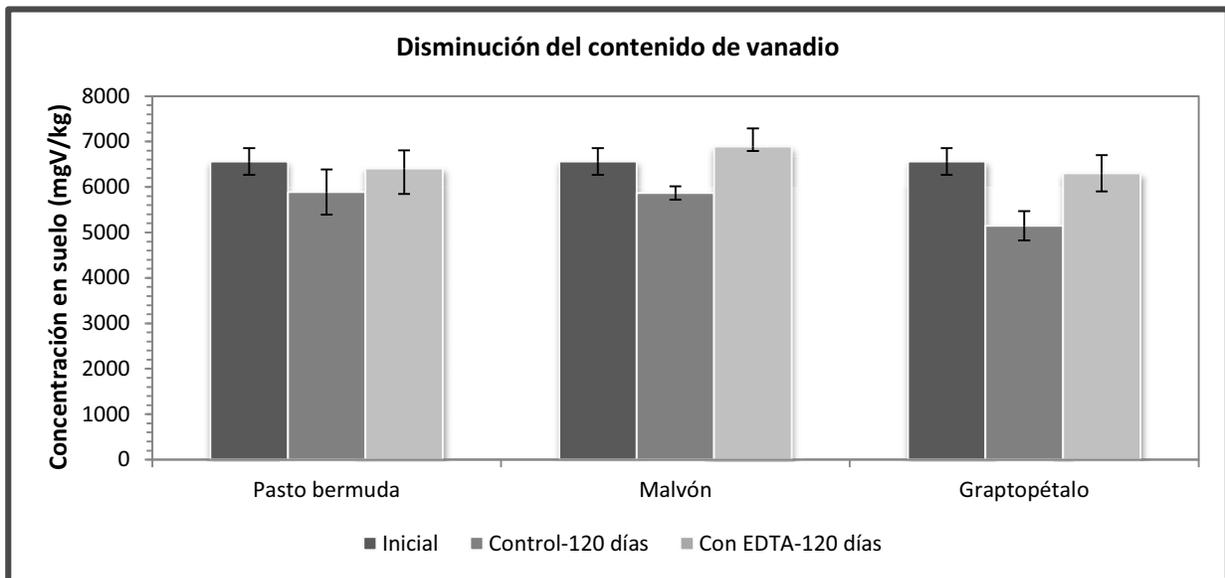


Figura 42. Disminución del contenido de vanadio (D3)

3.6 Evaluación del proceso de fitoextracción

3.6.1 Coeficiente de acumulación

En la Tabla 35 se resumen los coeficientes de acumulación de cada planta en los diferentes tratamientos. Los mayores porcentajes de acumulación se encontraron en pasto, todos por encima del 20%. En suelo sembrado con pasto y contaminado con 6500 mg V/kg es en donde se observó la mayor acumulación (hasta 2900 mg V/kg de planta) y un coeficiente de acumulación del 58%.

Tabla 35. Coeficiente de acumulación en parte aérea de planta

Planta	Coeficiente de acumulación					
	1900 mg V/kg		5600 mg V/kg		6500 mg V/kg	
	Control	Con EDTA	Control	Con EDTA	Control	Con EDTA
Pasto bermuda	31%	20%	20%	25%	58%	20%
Malvón	13%	50%	33%	12%	9%	8%
Graptopétalo	5%	3%	10%	6%	5%	9%

En la Figura 43 se compara el comportamiento del coeficiente de acumulación de cada una de las tres plantas estudiadas en cada sustrato contaminado. El menor coeficiente de acumulación fue observado en el graptopétalo, que acumuló en tejido aéreo del 3 al 10% del vanadio total absorbido por la planta. El malvón acumuló en parte aérea del 8 al 50% del vanadio total acumulado por la parte aérea de la planta (Figura 43), por lo tanto en tejido aéreo se depositaron menores concentraciones de vanadio, el resto se acumuló en las raíces, del 92 al 50% en malvón.

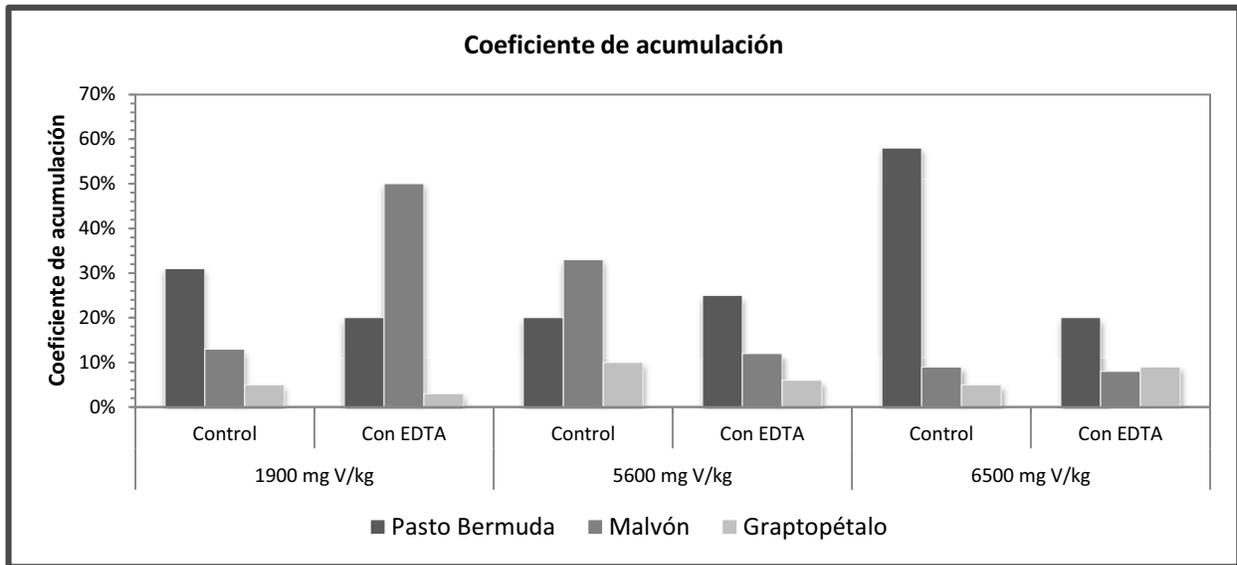


Figura 43. Comparación del coeficiente de acumulación entre plantas

La relación que existe entre el contenido de vanadio en tejido aéreo coincide con lo observado por Vachirapatama y colaboradores (2011), en donde el coeficiente de acumulación observado en mostaza china fue del 9%, por lo tanto, el 91% de lo absorbido por la planta se depositó en las raíces.

3.6.2 Índice de bioacumulación

El índice de bioacumulación (*IBA*) fue calculado mediante la relación existente entre la concentración de vanadio en planta y la concentración en suelo. En la Figura 44 se comparan los índices de bioacumulación en parte aérea de las tres diferentes especies. El índice de bioacumulación del pasto es mayor al del malvón y del graptopétalo en todos los tratamientos.

En parte aérea del pasto bermuda, el menor índice de bioacumulación fue de 0.07 y el mayor de 0.45, por lo que el nivel de acumulación es grado medio para el pasto. El vanadio es poco asimilable en plantas verdes y hongos, generalmente los

valores del IBA se encuentran por debajo de 10^{-1} (Kabata-Pendias, 2011), sin embargo, los valores observados en pasto bermuda son mayores a 10^{-1} .

En tejido aéreo del malvón, el menor IBA observado fue de 0.008 en las plantas cultivadas en suelo contaminado con 6500 mg V/kg. El mayor IBA registrado para malvón fue de 0.07 en plantas cultivadas de suelo contaminado con 1900 mg V/kg. La asimilación de vanadio en plantas es similar a la acumulación de otros metales como el Cr (Kabata-Pendias, 2011), especies de plantas como *Adhatoda vasica* y *Withania somnifera* tienen índices de bioacumulación de 0.009 y de 0.109 (Maharia *et al.*, 2010), y estos valores son comparables con los de acumulación de vanadio en el malvón, que oscilan entre 0.008 y 0.07 en tejido aéreo.

En el tejido aéreo de graptopétalo (Figura 44), el menor IBA fue de 0.007 en plantas expuestas a 1900 mg V/kg; el mayor IBA fue de 0.03 en plantas expuestas a 5600 mg V/kg. Como se mencionó previamente, la asimilación de vanadio en plantas es similar a la acumulación de otros metales como el Cr (Kabata-Pendias, 2011), plantas como *Adhatoda vasica* y *Withania somnifera* tienen IBA's de 0.009 y de 0.109 (Maharia *et al.*, 2010), estos valores son menores a los observados en graptopétalo para vanadio, que se encontraron entre 0.007 y 0.03.

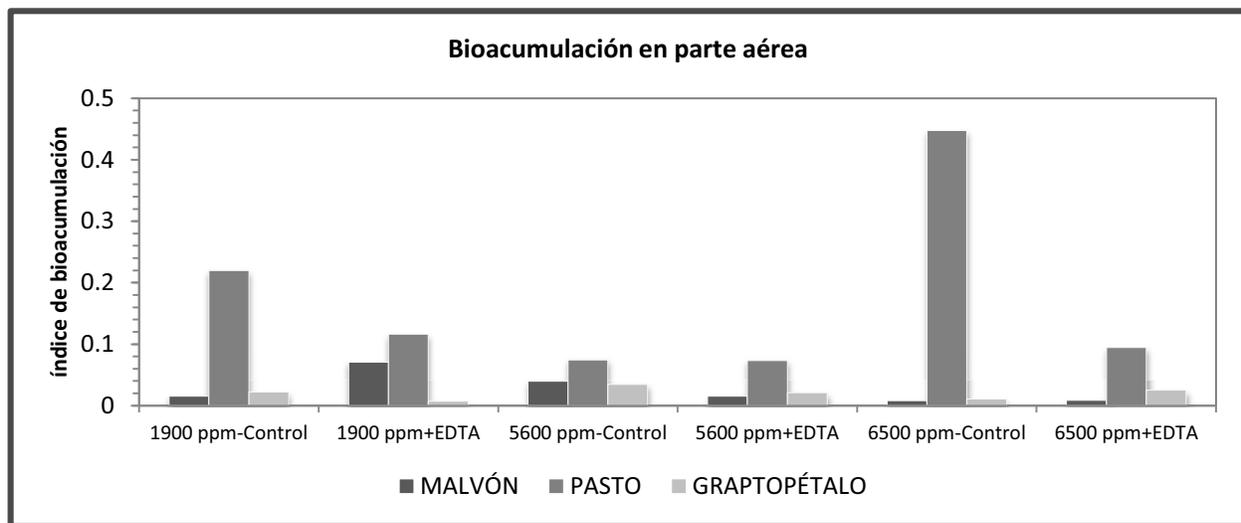


Figura 44. Comparación de los índices de bioacumulación en parte aérea

En raíces de pasto bermuda los IBA calculados son mayores que en tejido aéreo. Como se puede observar en la Figura 45, éstos fueron más elevados en plantas cultivadas en suelo contaminado con 1900 mg V/kg (0.48) que en suelos contaminados con 5600 y 6500 mg V/kg (de 0.22 a 0.39).

En los tres sustratos empleados (1900, 5600 y 6500 mg V/kg), los valores calculados de IBA raíz del malvón fueron similares y se encontraron entre 0.07 y 0.11 (Figura 45).

Los IBA en raíz de graptopétalo son mayores que en la parte aérea. En raíz de graptopétalo el mayor IBA observado fue en plantas cultivadas en suelo contaminado con 1900 mg V/kg (0.39), en las plantas expuestas a 5600 y 6500 mg V/kg los IBA calculados se encontraron entre 0.22 y 0.34 (Figura 45). Los índices de graptopétalo son mayores que los de malvón, en todos los tratamientos. El índice de bioacumulación de V en las plantas verdes es menor a 10^{-1} (Kabata-Pendias, 2011) y coincide con lo analizado en malvón y graptopétalo.

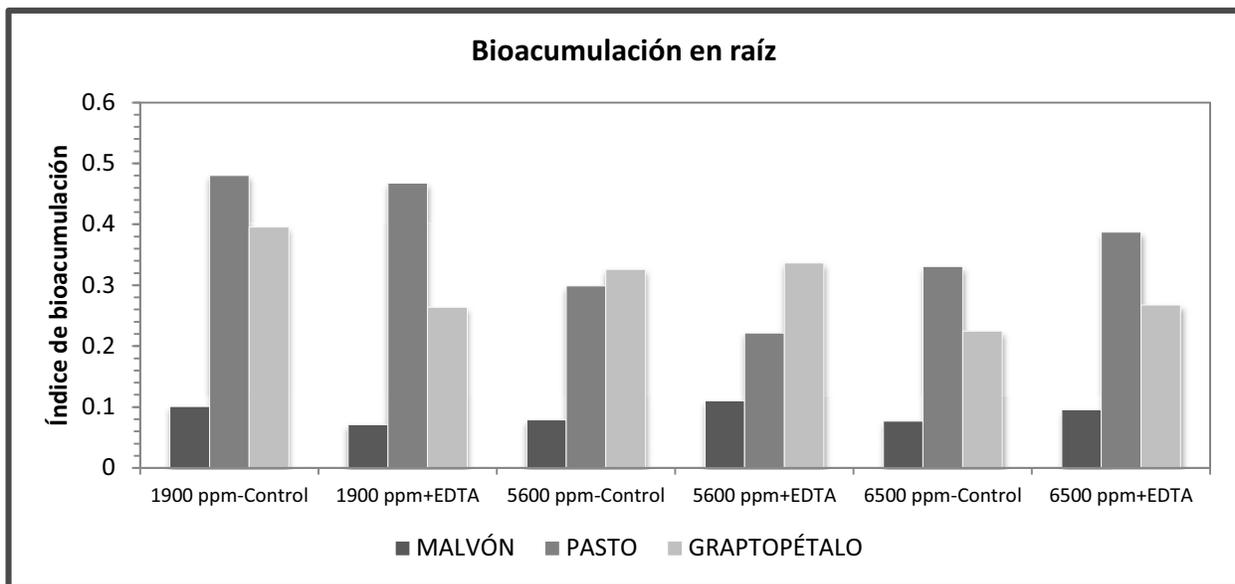


Figura 45. Comparación de los índices de bioacumulación en raíz

3.7 Disposición de biomasa

Propuesta 1. Lixiviación de vanadio

Se realizaron pruebas de lixiviación de vanadio para disponer la biomasa generada del proceso de fitoextracción. Después del proceso de lixiviación, se analizó el contenido de vanadio total en la torta de lixiviación así como el vanadio soluble y total en cada uno de los lixiviados. El proceso de lixiviación se realizó en dos fases (Figura 46), cada una con volúmenes de 50 y 100 mL de oxalato de amonio por 1 g de biomasa y con agitación de 4 horas (8 horas en total) (Núñez *et al.*, 2009).

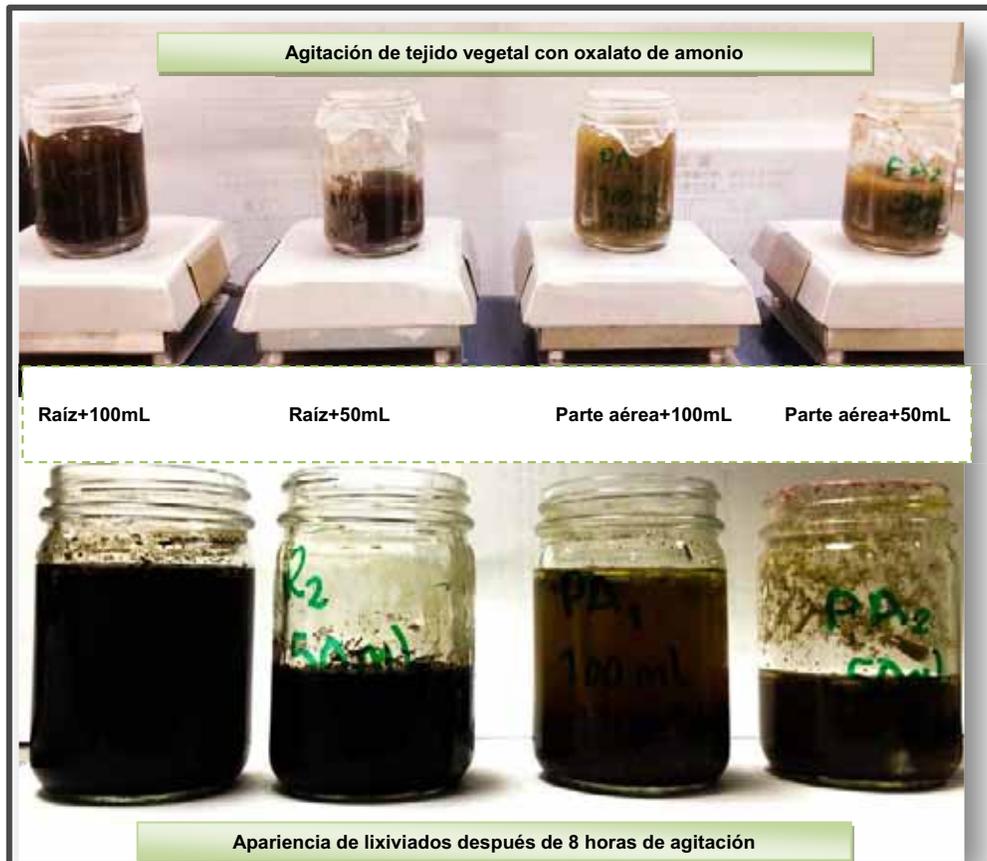


Figura 46. Lixiviación de vanadio empleando oxalato de amonio

Como se puede observar en la Tabla 36, los mayores porcentajes de lixiviación de vanadio se cuantificaron en las raíces.

En la parte aérea de la planta, el porcentaje de lixiviación de vanadio fue del 10% para el proceso en el que se emplearon 100 mL de solución de oxalato de amonio 0.3 M por cada gramo de biomasa. En la prueba en la que se agregaron 50 mL de solución, el vanadio sólo disminuyó un 4%.

En el tratamiento de raíz, ambos volúmenes de solución de oxalato de amonio presentaron una disminución del 60% respecto al contenido inicial.

Tabla 36. Disminución del contenido de vanadio

Parte de planta	Contenido inicial de V mg/kg	1g:100mL		1g:50mL	
		Contenido de V después de lixiviar (mg/kg)	Disminución de V en torta de lixiviación	Contenido de V después de lixiviar (mg/kg)	Disminución de V en torta de lixiviación
Parte aérea	75±13	68±2	10%	72±1	4%
Raíz	277±5	116±2	58%	101±2	63%

En la primera fase, en la lixiviación con proporción 1:100 (Tabla 37), el contenido de vanadio en el lixiviado de las raíces fue mayor que en el lixiviado de la parte aérea, con 196 y 26 mg V/L respectivamente. Se sugiere no realizar la segunda fase en el tratamiento de la parte aérea pues el contenido de vanadio en el lixiviado de todos los tratamientos es menor que en la primera fase (4 mg V/L); en las raíces el vanadio recuperado en el segundo lixiviado es significativo con una concentración de 15 mg V/L.

Tabla 37. Contenido de vanadio en el lixiviado (proporción 1:100)

Parte de planta	Contenido de V en planta mg/kg	Vanadio en solución	Contenido de V después de lixiviar mg/L		LIXIVIADO TOTAL mg/L
			Fase 1 (1:100)	Fase 2 (1:100)	
Parte aérea	75±13	<i>Soluble</i>	1±0	<LD*	1
		<i>Total</i>	26±13	4±0	30
Raíz	277±5	<i>Soluble</i>	24±1	6±2	30
		<i>Total</i>	196±3	15±3	211

*Señal por debajo de los límites de detección del instrumento.

En la primera fase de la lixiviación 1:50 (Tabla 38), el contenido de vanadio total lixiviado de parte aérea fue de 36 mg V/L; de la raíz se lixiviaron 109 mg V/L. En la segunda fase se lixiviaron 29 mg V/L de la parte aérea y 43 mg V/L de la raíz. Por los valores cuantificados en esta prueba, es necesario realizar la segunda fase pues el contenido de vanadio en los lixiviados de parte aérea y de raíz es significativo.

Tabla 38. Contenido de vanadio en el lixiviado (proporción 1:50)

Parte de planta	Contenido de V en planta mg/kg	Vanadio en solución	Contenido de V después de lixiviar mg/L		LIXIVIADO TOTAL mg/L
			Fase 1 (1:50)	Fase2 (1:50)	
Parte aérea	75±13	<i>Soluble</i>	11±4	5±3	16
		<i>Total</i>	36±20	29±2	65
Raíz	277±5	<i>Soluble</i>	95±2	14±0	109
		<i>Total</i>	109±5	43±20	152

Las pruebas realizadas por Núñez y colaboradores (2009) se basaron en la lixiviación de Pb contenido en lirio acuático y obtuvieron eficiencias del 91% en el proceso secuencial de dos fases. En la lixiviación de vanadio se obtuvieron eficiencias de lixiviación del 58 y 63%.

Las plantas usadas para el tratamiento de lixiviación no contenían elevadas concentraciones de vanadio. Se sugiere emplear las plantas que contenían elevadas concentraciones de vanadio en su tejido para observar diferencias significativas entre la torta de lixiviación y el lixiviado. Durante el proceso de fitoextracción, el pasto bermuda fue la planta que acumuló mayor contenido en raíz y en parte aérea, hasta 2937 mg V/kg de planta.

Propuesta 2. Incineración

La incineración de un residuo debe ser la última opción a considerar para eliminar residuos, ya que es costoso y puede generar compuestos tóxicos que se emiten al ambiente.

Sin embargo, se puede emplear la incineración de biomasa para generación de energía, Castells (2012) describió el rendimiento energético por tonelada residuos y se resume en la Tabla 39. Una tonelada de residuos secos tiene un rendimiento energético de 4.4. MW, si los residuos contienen más del 30% de humedad, el rendimiento energético disminuye a 3.8 MW, y si el contenido de humedad fuera del 50%, el rendimiento se reduce a 2.5 MW (Tabla 39).

Tabla 39. Rendimiento energético de una tonelada de residuos (Castells, 2012)

Rendimiento energético	
1 ton de residuos (secos)/hora	16.0 GJ = 4.4 MW
1 ton de residuos (30% humedad)/hora	13.8 GJ = 3.8 MW
1 ton de residuos (50% humedad)/hora	9.0 GJ = 2.5 MW

De la incineración de biomasa, se tiene una reducción del 83% del volumen de sólidos de entrada (Castells, 2012). El 17% restante, son las cenizas producidas y son las que contendrían el vanadio.

El pasto bermuda fue la especie que mayor contenido de vanadio acumuló en el tejido, entre raíz y parte aérea se cuantificaron hasta 5105 mg V/kg. Si se incinera 1 ton/h de biomasa, el 0.5% corresponde al vanadio. Si se tuviera una eficiencia del incinerador del 99.99%, por cada tonelada de biomasa incinerada, se producirían 169.98 kg de cenizas, de las cuales sólo 0.85 kg serían de vanadio. De las cenizas se podría recuperar el vanadio y vender para fundición. Para obtener 1 ton de pasto seco, se tendrían que cultivar 162 hectáreas.

3.8 Selección de una especie fitoextractora

El análisis estadístico se realizó mediante el software STATGRAPHICS Centurion 16.2.04. Se empleó una Prueba de Múltiples Rangos que permitió definir cuáles medias fueron significativamente diferentes de las otras, el método empleado se denomina procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, con un nivel del 99% de confianza.

Se probó el efecto de las diferentes variables sobre la acumulación de vanadio en tejido vegetal a fin de decidir que planta y en qué condiciones presentó mayor acumulación.

Como se puede ver en la Figura 47, el pasto bermuda fue la planta que acumuló mayores concentraciones de vanadio en tejido aéreo, la acumulación es estadísticamente mayor que en el malvón y en el graptopétalo. En todas las concentraciones de vanadio en suelo, el pasto acumuló mayores contenidos de vanadio en la parte aérea, extrayendo de 225 hasta 2937 mg V/kg de planta seca.

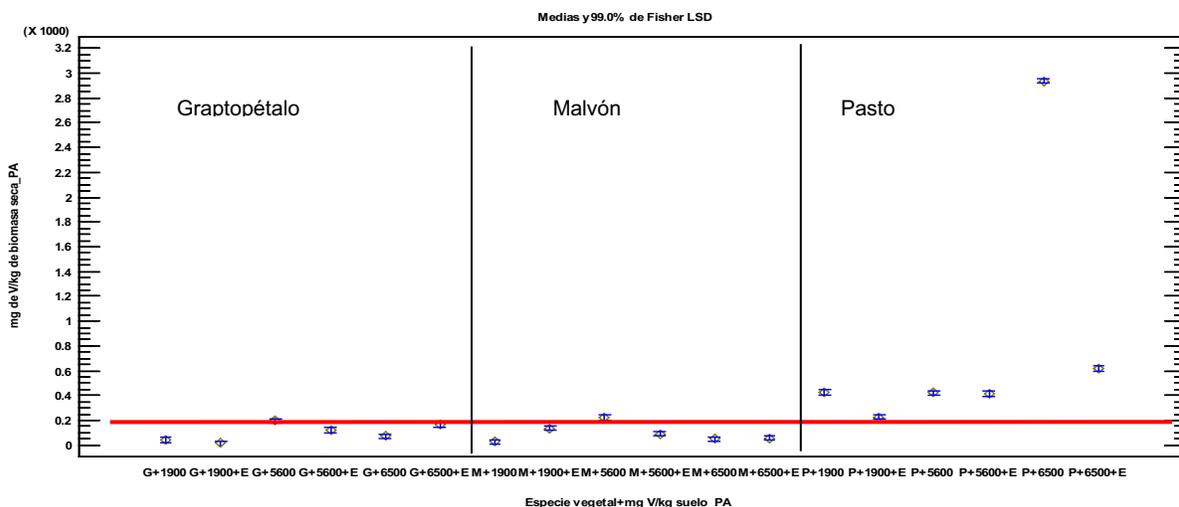


Figura 47. Diferencias de acumulación en tejido aéreo

El malvón acumuló de 29 a 224 mg V/kg, y el contenido es estadísticamente menor que en el pasto bermuda. El graptopétalo presentó menor acumulación que el pasto o el malvón, absorbiendo de 14 a 166 mg V/kg, y no existen diferencias estadísticamente significativas en el contenido de vanadio entre graptopétalo y malvón (Figura 47).

Se observa en la Figura 48 que en todas las concentraciones, la raíz de graptopétalo y pasto tuvieron similar comportamiento de absorción del vanadio. La raíz del pasto bermuda acumuló de 905 a 2540 mg V/kg de planta seca. El graptopétalo acumuló entre 510 y 1900 mg V/kg de planta seca. El malvón acumuló vanadio en menores concentraciones, de 29 a 224 mg V/kg de planta seca. La absorción de vanadio en raíz de pasto y graptopétalo es estadísticamente mayor que en el malvón.

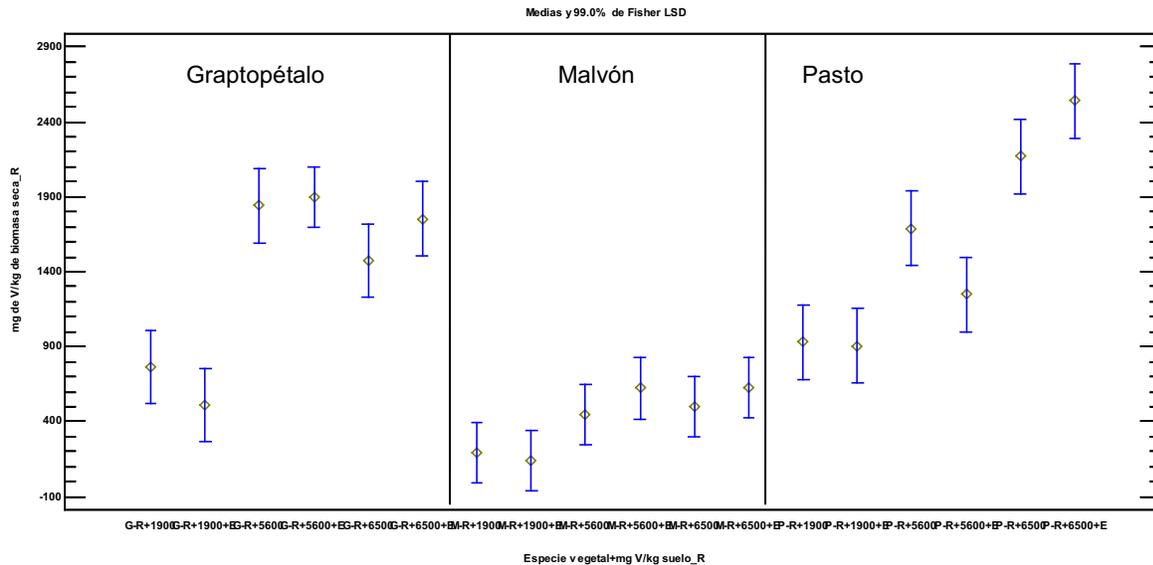


Figura 48. Absorción de vanadio en raíces de tres plantas diferentes

3.9 Limpieza total del suelo

A fin de conseguir la limpieza del 100% del suelo, se realizó un análisis teórico del número de ciclos y de los días que tardarían cada una de las plantas en limpiar el suelo en base al contenido de vanadio que acumularon en su tejido.

Pasto bermuda

Si el pasto bermuda acumula 5100 mg V/kg de planta seca, realizaría una remoción total de vanadio del suelo que contenga 6560 mg V/kg en aproximadamente 154 días (Tabla 40). Considerando que la profundidad de raíz del pasto a esa concentración de vanadio fue de 2.0 cm, así que no se esperaría que el pasto tenga contacto con el vanadio a mayor profundidad, al menos que no se retire la biomasa del suelo hasta que éste se encuentre libre de vanadio o remueva concentraciones que no sobrepasen los límites máximos permitidos (78 y 1000 ppm).

De las tres plantas evaluadas, el pasto bermuda remueve el vanadio del suelo con mayor velocidad, sin embargo, la generación de biomasa es lenta y la limpieza únicamente se realizaría en la superficie del suelo (de 1 a 2 cm).

Tabla 40. Remoción total de vanadio empleando pasto bermuda

Sustrato (mg V/kg)		V total en planta (mg V/kg)	Tiempo de tratamiento (días)	Períodos de 120 días
1934	Control	1354	171	1.4
1934	Con EDTA	1130	205	1.7
5647	Control	2108	321	2.7
5647	Con EDTA	1666	407	3.4
6560	Control	5105	154	1.3
6560	Con EDTA	3159	249	2.1

La limpieza del suelo puede tardar hasta 400 días dependiendo de la concentración de vanadio en tejido y en suelo (Tabla 40).

Malvón

Si el malvón se cultiva en suelo que contiene inicialmente 1900 mg V/kg de suelo, es posible que el suelo quede libre de vanadio después de 847 o 1032 días (Tabla 41), siempre y cuando la concentración en tejido sea de 225 a 274 mg V/kg de planta seca y la profundidad de la raíz sea mayor a 19 cm. En concentraciones superiores a 6560 mg V/kg de suelo, es posible que el proceso de fitoextracción se complete en 1419 días.

Tabla 41. Remoción total de vanadio empleando malvón

Sustrato (mg V/kg)		V total en planta (mg V/kg)	Tiempo de tratamiento (días)	Períodos de 120 días
1934	Control	225	1032	8.6
1934	Con EDTA	274	847	7.1
5647	Control	671	1010	8.4
5647	Con EDTA	711	953	7.9
6560	Control	555	1419	11.8
6560	Con EDTA	684	1151	9.6

Graptopétalo

Es posible limpiar un suelo contaminado con 6560 mg V/kg empleando graptopétalo en un período de 509 días, tomando en cuenta que la profundidad de la raíz debe ser igual o mayor a 5 cm, y el contenido de vanadio en el tejido vegetal sea igual o mayor a 1500 mg V/kg de planta seca.

Suelos con menor contenido de vanadio (1900 mg V/kg), se pueden limpiar en aproximadamente 287 días ya que a esas concentraciones el graptopétalo es capaz de acumular 808 mg V/kg de planta seca (Tabla 42).

Tabla 42. Remoción total de vanadio empleando graptopétalo

Sustrato (mg V/kg)		V total en planta (mg V/kg)	Tiempo de tratamiento (días)	Períodos de 120 días
1934	Control	808	287	2.4
1934	Con EDTA	524	443	3.7
5647	Control	2038	332	2.8
5647	Con EDTA	2019	336	2.8
6560	Control	1546	509	4.2
6560	Con EDTA	1919	410	3.4

Comparación de la fitoextracción con tratamientos fisicoquímicos

Estabilizar los metales en el suelo o disponerlos en un vertedero implica un gasto de máximo 400 dólares por metro cúbico (Tabla 43), tiene la ventaja de que el tratamiento se puede concluir en 9 meses pero también se generan gastos de transporte y de monitoreo de los lixiviados que se generen (GWRAC, 1997).

Un proceso de lixiviación de metales (*ex situ*), puede costar hasta 500 dólares/m³ (Tabla 43), tiene la ventaja de que el tratamiento se lleva a cabo en un período de 12 meses aunque se generan residuos químicos, los cuales requieren un tratamiento antes de disponerlos en un confinamiento (GWRAC, 1997).

El proceso de fitoextracción es el más económico (15 a 40 dólares por metro cúbico), sin embargo tiene la desventaja de que son proyectos a largo plazo, de 18 a 60 meses (GWRAC, 1997); aunque si se empleara el pasto bermuda, es posible limpiar el

suelo rizosférico contaminado con 6560 mg V/kg en 154 días (5 meses). Incluso con el graptopétalo, el tiempo de tratamiento de suelo rizosférico contaminado con 6560 mg V/kg, puede ser remediado en 509 días (17 meses). Con el malvón el tratamiento de un suelo contaminado con 6560 mg V/kg el proceso de remediación puede ser de 1419 días (47 meses) con la ventaja de que la raíz alcanza una profundidad de más de 40 cm.

Tabla 43. Factibilidad de la fitoextracción de metales (GWRTAC, 1997)

Tipo de tratamiento	Costo/m ³ (\$-dls)	Tiempo requerido (meses)	Factores adicionales/gastos	Medidas de seguridad
Estabilización	90-200	6-9	Transporte/excavación Monitoreo a largo plazo	Lixiviados
Vertedero	100-400	6-9	Monitoreo a largo plazo	Lixiviados
Lixiviación	250-500	8-12	Reciclaje de químicos	Disposición de residuos
Fitoextracción	15-40	18-60	Tiempo	Disposición de residuos

En la Tabla 44 se comparó el período de tratamiento de un metro cúbico de suelo contaminado con metales empleando procesos fisicoquímicos y empleando el proceso de fitoextracción realizado en esta investigación. La fitoextracción con pasto bermuda puede llevar menos tiempo que la estabilización o la disposición del suelo en vertederos, el pasto puede requerir de 5 a 13 meses de tratamiento, mientras que los procesos fisicoquímicos requieren de 6 a 12 meses.

Tabla 44. Comparación de tratamientos

Tipo de tratamiento	Tiempo requerido (meses)
<i>Fisicoquímicos</i>	
Estabilización	6-9
Vertedero	6-9
Extracción de suelo, lixiviado	8-12
<i>Fitoextracción</i>	
Pasto bermuda	5-13
Malvón	28-47
Graptopétalo	9-17

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

En el suelo de estudio la concentración de vanadio se encontraba en 1900, 5600 y 6500 mg V/kg y superaba el límite máximo permitido por la SEMARNAT (2004), que es de 1000 mg V/kg en suelo de uso industrial y de 78 mg V/kg en suelo de uso residencial. Se evaluaron tres diferentes especies en un proceso de fitorremediación de suelo contaminado por vanadio. Se empleó pasto bermuda (*Cynodon dactylon*), malvón (*Pelargonium hortorum*) y graptopétalo (*Graptopetalum paraguayense*).

Eficiencia de fitoextracción de vanadio.

- ✓ La planta que acumuló mayor contenido de vanadio en parte aérea fue el pasto bermuda con 2937 mg V/kg de planta en base seca cultivado en suelo con 6500 mg V/kg, la raíz contenía 2168 mg V/kg de planta seca. La acumulación de vanadio en pasto fue significativamente mayor que en graptopétalo y en malvón.
- ✓ La mayor concentración en graptopétalo se observó en las plantas cultivadas en suelo con 5600 mg V/kg, acumularon en tejido aéreo 196 mg V/kg y en raíz hasta 1842 mg V/kg de planta en base seca. La absorción de vanadio en raíz es significativamente mayor que en tejido aéreo.
- ✓ La máxima acumulación en el malvón se observó en plantas cultivadas en suelo control con 5600 mg V/kg, acumuló en tejido aéreo 224 mg V/kg y en raíz 628 mg V/kg. La raíz absorbió mayores porcentajes de vanadio que el tejido aéreo.
- ✓ El EDTA no tuvo aumento significativo en la acumulación del vanadio en las tres plantas. A fin de elevar la acumulación de vanadio en el tejido de las plantas, se podría incrementar la concentración de EDTA adicionado, sin embargo, incrementar la solubilidad del vanadio puede provocar mayores efectos tóxicos pues se incrementa la disponibilidad del metal.

Efecto de la concentración de vanadio en suelo sobre la acumulación en tejido aéreo.

- ✓ Únicamente en pasto bermuda, la acumulación incrementó en función de la concentración de vanadio en el suelo; el sustrato contaminado con 6500 mg V/kg en pasto presenta un aumento significativo de acumulación (2937 mg V/kg de planta seca), respecto a concentraciones de 1900 y 5600 mg V/kg donde la acumulación fue de 425 y 421 mg V/kg de planta seca. Con la adición de EDTA, el incremento de la concentración de vanadio en suelo aumentó significativamente la acumulación en tejido aéreo: 225, 416 y 619 mg V/kg de planta seca.
- ✓ En plantas de malvón y graptopétalo, la acumulación de vanadio en tejido aéreo no dependía del contenido de vanadio en suelo.

Generación de biomasa.

- ✓ El crecimiento longitudinal del pasto bermuda se afectó en función de la concentración de vanadio en suelo. En suelo que contenía inicialmente 6500 mg V/kg, el pasto tuvo una deficiencia de crecimiento del 75% respecto a las plantas testigo; sin embargo acumuló 2937 mg V/kg de planta seca.
- ✓ Las plantas de graptopétalo cultivadas en suelo con 6500 mg V/kg superaron la longitud de las plantas testigo por 7 cm, acumularon de 72 a 166 mg V/kg, se concluye que este contenido de vanadio no afectó el desarrollo longitudinal de la planta.
- ✓ El malvón no mostró producción de flor en plantas sembradas en suelo con contenido de vanadio superior a 1900 mg V/kg. Las plántulas de malvón acumularon de 29 a 224 mg V/kg, a partir de 29 mg V/kg en planta se inhibió el desarrollo de flores.

Índices de bioacumulación final de vanadio en plantas.

- ✓ Los mayores coeficientes de bioacumulación se observaron en pasto, el 58% del contenido de vanadio total se alojó en parte aérea. La bioacumulación de vanadio en raíz fue del 97 al 52%, concluyendo así que mayores porcentajes de vanadio se absorben en las raíces de las plantas.
- ✓ El grado de bioacumulación en parte aérea del pasto y de las raíces de las tres plantas es medio (entre 1 y 10^{-1}) según la literatura. En parte aérea de graptopétalo y malvón se considera que la acumulación de vanadio es baja (menor a 10^{-1}).

Tratamiento de la biomasa generada.

- ✓ El proceso de lixiviación para recuperar vanadio de la biomasa contaminada empelando oxalato de amonio tuvo porcentajes del 10% en tejido aéreo y del 63% en raíz. No es un proceso eficiente de recuperación de vanadio contenido en biomasa.

RECOMENDACIONES

Si se propone un proceso de lixiviación para tratamiento de biomasa, se podría emplear la planta húmeda a fin de lixiviar con mayor rendimiento al vanadio ya que el oxalato de amonio aparentemente no hizo contacto con el interior del tejido vegetal. Se podría emplear una solución distinta al oxalato de amonio que solubilice el vanadio desde el interior de la planta; también se sugiere incrementar el tiempo de agitación para que el extractante haga contacto con el interior del tejido vegetal.

La incineración y la generación de energía podrían ser una alternativa para eliminar la biomasa generada. Produce emisiones al ambiente pero existe una reducción del volumen. Se tendrían que realizar análisis de factibilidad por cada

tratamiento que se dé a la biomasa ya sea de incineración o de recuperación de metales.

Si se emplea pasto bermuda como tratamiento de remoción de vanadio del suelo en concentraciones cercanas a 1900 y 6500 mg V/kg, el suelo rizosférico se limpiaría en un período de 5 a 13 meses.

Se propone emplear al pasto bermuda como especie fitoextractora de vanadio debido a las concentraciones absorbidas en tejido aéreo (2937 mg V/kg de planta). Además estabiliza el metal en la rizósfera, absorbiendo 2168 mg V/kg de base seca en el tejido de la raíz.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Ali, H., Khan, E., y Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. *Chemosphere*, Vol. 91, pp 869-881.
- Alloway, D. B. (1990). *Heavy Metal in Soil*. New Jersey: Blackie and Son Ltd.
- Andra, S., Datta, R., Reddy, R., Saminathan, S., y Sarkar, D. (2011). Antioxidant Enzymes Response in Vetiver Grass: A Greenhouse Study for Chelant-Assisted Phytoremediation of Lead-Contaminated Residential Soils. *Clean – Soil, Air, Water*, Vol. 39(5), pp 428–436.
- Ann Peer, W., Baxter, I. R., Richards, E. L., Freeman, J. L., y Murphy, A. S. (2005). Phytoremediation and hyperaccumulator plants. *Topics in Current Genetics*, Vol. 14, pp. 300-340.
- ASYCS. (2010). Manual básico para el cultivo de Cáceas y Suculentas. Mérida, Yucatán, México.
- ATSDR. (2012a). *Toxicological Profile for Vanadium*. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia: Environmental Toxicology Branch.
- ATSDR. (2012b). *ToxGuide for Vanadium V CAS#7440-62-2*. Florida: CDC.
- Baldwin, D. L. (2013). *Succulents Simplified*.
- Bose, S. (2007). *High Temperature Coatings*. Elsevier.
- Campbell, N. A., y Reece, J. B. (2007). *Biología* (7a ed.). Madrid, España.
- Castells, X. E. (2012). Sistemas de Tratamiento Térmico: la incineración. En X. E. Castells, *Tratamiento y valorización energética de residuos* (pp. 288-410). Madrid, España: Díaz de Santos.
- Delgadillo-López, A., González-Ramírez, C., Prieto-García, F., Villagómez-Ibarra, J., y Acevedo-Sandoval, O. (2011). Fitorremediación: Una Alternativa para eliminar la Contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, Vol. 14, pp. 597- 612.

- EPA. (2000). *Introduction to phytoremediation*. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2005). *Use of Field-scale Phytotechnology for Chlorinated Solvents, Metals, Explosives and Propellants, and Pesticides*. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2007a). *Drinking Water Standards and Health Advisories Table*. United States Environmental Protection Agency.
- EPA. (2007b). Method 3051A. *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. United States Environmental Protection Agency.
- EPA. (2011). *Toxicological Review of Vanadium Pentoxide (V₂O₅)*. Environmental Protection Agency.
- Espinoza-Flores, A., Rodríguez-Elizalde, M., y Mejía-Muñoz, J. (2009). *Taller de producción de plantas en maceta*. Sinaloa, México: Fundación Produce Sinaloa A.C.
- Fayica, A., Lena, P., y Zhou, Q. (2007). Effects of plant arsenic uptake and heavy metals on arsenic distribution in arsenic-contaminated soil. *Environmental Pollution*, Vol. 147(3), pp. 737-742.
- Foth, H. D. (1990). *Fundamentals of Soil Science* (Octava ed.). Estados Unidos de América: Wiley.
- Fría, A. A., Guzmán, G. H., y Montiel, G. O. (1999). *Relaciones Hídricas en Las Plantas: Teoría y Ejercicios*. México, D.F.: Plaza y Valdés, S.A. de C.V.
- Gheju, M., y Stelescu, I. (2013). Chelant-assisted phytoextraction and accumulation of Zn by *Zea mays*. *Journal of Environmental Management*, Vol. 128, pp. 631-636.
- Gil, J., Alvarez, C., Martinez, M., y Pérez, N. (1995). Effect of vanadium on lettuce growth, cationic nutrition, and yield. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering*, Vol. 30(1), pp 73-87.
- Gough, L. P., Shacklette, H. T., y Case, A. A. (1979). *Element Concentrations Toxic to Plants, Animals, and Man*. Geological Survey Bulletin, Washington, Estados Unidos.
- Guillesspie, R. J. (1990). *Química* (2a. ed., Vol. 2). Barcelona, España.

- GWRTAC. (1997). *Technology Evaluation Report - Phytoremediation*. Iowa: Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, pp. 23-25.
- Harris, D. C. (2003). *Análisis Químico Cuantitativo* (3a ed.). España: Reverté, S. A.
- Harris, E. D. (2014). *Minerals in Food: Nutrition, Metabolism, Bioactivity*. Pennsylvania, U.S.A.: DEStech Publications, Inc.
- Hernández, H., y Rodríguez, R. (2012). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environ Monit Assess*, Vol. 184, pp. 5327–5342.
- INE-SEMARNAP. (1995). Residuos Peligrosos en México. En: I. J. Páez, y L. B. Francisco J. Garfias y Ayala (Ed.), *Tratamiento y disposición final de residuos en PEMEX-Refinación*. Instituto Nacional de Ecología.
- INE-SEMARNAP. (1996). *Programa para la minimización y manejo integral de residuos peligrosos en México (1996-2000)*. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología; Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca .
- INE-SEMARNAT. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México: Instituto Nacional de Ecología; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- INE-SEMARNAT. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. México: Instituto Nacional de Ecología; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- INEGI (2010). *Estadísticas a propósito del Día Mundial del Medio Ambiente*. Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- Jiménez, A. H., García, M. O., Díaz, M. M., Serrano, J. I., Calderón, N. E., y Paredes, J. D. (2006). *El suelo: Fundamentos sobre su formación, los cambios globales y su manejo*. Nayarit, México: INCA.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants* (Cuarta ed.). Florida, U.S.A.: CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., y Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants* (2a ed.). Florida, Estados Unidos: CRC.

- Legaz, F., Serna, M., y Primo, E. (1995). Mobilization of the reserve N in citrus. *Plant and Soil*, Vol. 173, pp. 205-210.
- Lixandru, B.; Smaranda, M.; Andres, L.; Anca, P.; Bogatu, C. y Florica, M. (2008). Study of heavy metals accumulation index in plants used in polluted soils phytoremediation process. *Zootehnie și Biotehnologii*, Vol. 4(1), pp. 212-216.
- Luo, C., Shen, Z., y Li, X. (2005). Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, Vol. 59, pp. 1-11.
- Maharia, R. S., Dutta, R. K., Acharya, R., y Reddy, A. V. (2010). Heavy metal bioaccumulation in selected medicinal plants collected from Khetri copper mines and comparison with those collected from fertile soil in Haridwar, India. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, Vol. 45, pp. 174-181.
- Makuya, N., Gumbo, J., Muzerengi, C., y Dacosta, F. (2012). Manganese and Vanadium uptake by *Cynodon dactylon* grass species: A case study in New Union gold mine tailings, Limpopo, South Africa. *International Mine Water Association*. pp. 689-696.
- Martin, H., y Kaplan, D. (1996). Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 101(1-4), pp 399-410.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Nueva York: Springer, pp. 103-104.
- McMahon, D. (2014). Vanadium Investing News. Recuperado de internet el 21 de 01 de 2014, de <http://vanadiuminvestingnews.com/vanadium/world-class-vanadium-deposits>
- Morrell, B. G., Lepp, N. W., y Phipps, D. A. (1985). Vanadium uptake by higher plants: some recent developments. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 8, pp. 14-18.
- Nakata, C., Qualizza, C., MacKinnon, M., y Renault, S. (2011). Growth and physiological responses of *Triticum aestivum* and *Deschampsia caespitosa* exposed to petroleum coke. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 216(1-4), pp 59-72.

- Núñez, R.; Meas, Y.; Ortega, R. y Olguín, E. J. (2009). Rizofiltración, Lixiviación y Electrorecuperación: una propuesta integral para el tratamiento de aguas contaminadas con plomo a partir de lirio acuático. *CIENCIA@UAQ*, Vol. 2(1), pp. 17-31
- Odetti, H., y Botanni, E. (2006). *Introducción a la Química*. Ediciones UDL.
- Orroño, D. I. (2002). Tesis: *Acumulación de metales (cadmio, zinc, cobre, cromo, níquel y plomo) en especies del género Pelargonium: suministro desde el suelo, ubicación de la planta y toxicidad*. FAUBA-Universidad de Buenos Aires.
- OSHA. (09 de Junio de 2012). Occupational Safety and Health Administration. Recuperado de internet el 26 de Marzo de 2014, de www.osha.gov
- Paz-Alberto A.M., S. G. (2007). Phytoextraction of lead-contaminated soil using vetivergrass (*Vetiveria zizanioides* L.), cogongrass (*Imperata cylindrica* L.) and carabaograss (*Paspalum conjugatum* L.). *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol. 14(7), pp. 498-504.
- Peña, M. R. (1997). *Catálogo de nombres vulgares de la Flora Argentina. (Lista Preliminar)*. Argentina: Universidad Nacional del Litoral.
- PNUMA-SEMARNAT. (2004). *Perspectivas del medio ambiente en México*. México. Instituto Nacional de Ecología. PNUMA. SEMARNAT.
- Qian, Y., Gallagher, F. J., Feng, H., Wu, M., y Zhu, Q. (2014). Vanadium uptake and translocation in dominant plant species on an urban coastal brownfield site. *Science of the Total Environment*, Vol. 476-477, pp. 696-704.
- Reyes, J. I. (1996). *Fundamentos teórico-prácticos de temas selectos de la ciencia del suelo. Parte I*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Libros de texto, Manuales de Prácticas y Antologías, México.
- Rodríguez Mercado, J., y Altamirano Lozano, M. (2006). Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, Vol. 22(4), pp. 173-189.
- Russell, E. y Wild, A. (1989). *Las condiciones del suelo y el desarrollo de las plantas según Russell*. Madrid, España: Mundiprensa.

- Sampanpanish, P. P. (2006). Chromium removal from soil by phytoremediation with weed plant species in Thailand. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 6, pp. 191–206.
- Sánchez, T., Martín, S., y Saco, D. (2014). Some responses of two *Nicotiana tabacum* L. cultivars exposed to vanadium. *Journal of Plant Nutrition*, Vol. 37, pp. 777-784.
- Sarma, H. (2011). Metal Hyperaccumulation in Plants: A Review Focusing on Phytoremediation Technology. *Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 4(2), pp. 118-138.
- Sas-Nowosielska, A., Kucharski, R., Malkowski, E., Pogrzeba, M., Kuperberg, J. y Krynski, K. (2004). Phytoextraction crop disposal—an unsolved problem. *Environmental Pollution*, Vol. 128, pp. 373–379.
- SEMARNAT. (2002). *NOM-021-RECNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- SEMARNAT. (2004). *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo (VI), mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- SEMARNAT. (2013). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recurso Naturales.
- Serrano, Z. (2005). *Construcción de Invernaderos* (3a ed.). Madrid, España: Mundi-Prensa, pp. 68-71.
- Siebe, C., Cram, S., Herre, A. y Fernández-Buces, N. (2005). Distribución de Metales Pesados en Suelos de la Llanura Aluvial Baja del Activo Cinco Presidentes, Tabasco. En A. Botello, J. R. Osten, G. Gold-Bouchot, y C. Agraz-Hernández, *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias* (2a edición, pp. 431-450). Campeche, México: Centro EPOMEX.

- Smith, P., Boutin, C., y Knopper, L. (2013). Vanadium Pentoxide Phytotoxicity: Effects of Species Selection and Nutrient Concentration. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 64, pp. 87-96.
- Schumacher, B. A. (2002). *Methods for the determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments*. United States Environmental Protection Agency, Ecological Risk Assessment Support Center Office of Research and Development, Las Vegas.
- Tan, K. H. (2011). *Principles of Soil Chemistry*. Nueva York: Taylor & Francis Group.
- Taylor, P., Shuey, S., Vidal, E., y Gómez, J. (Mayo de 2006). *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.* Recuperado de internet el 21 de 01 de 2014, de http://www.redorbit.com/news/entertainment/528669/extractive_metallurgy_of_vanadium_containing_titaniferous_magnetite_ores_a_review/
- Thompson, L. M., y Troeh, F. R. (1988). *Los suelos y su fertilidad* (4a ed.). New York, U.S.A.: Reverté.
- Tian, L., Yang, J., Alewell, C., y Huang, J. (2014) Speciation of vanadium in Chinese Cabbage (*Brassica rapa L.*) and soils in response to different levels of vanadium in soils and cabbage growth. *Chemosphere*, Vol. 111, pp. 89-95.
- USDA. (1993). *Soil Survey Manual*. Soil Conservation Service. U. S. Department of Agriculture Handbook 18, pp. 62-65.
- USDA. (1996). *Soil Quality Indicators: Organic Matter*. Lincoln: United States Department of Agriculture.
- Vachirapatama, N., Jirakiatikul, Y., Dicinoski, G., Townsend, A., y Haddad, P. (2011). Effect of vanadium on plant growth and its accumulation in plant tissues. *Songklanakarín J. Sci. Technol.*, Vol. 33(3), pp. 255-261.
- WHO. (2000). *Vanadium*. World Health Organization , Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Williams, I. (2000). *Environmental Chemistry: A Modular Approach*. Preston, Reino Unido: John Wiley & Sons, LTD.

Yang, J., Teng, Y., Wang, J., y Li, J. (2011). Vanadium Uptake by Alfalfa Grown in V–Cd-Contaminated Soil by Pot Experiment. *Biol Trace Elem Res*, Vol.142, pp. 787–795.

ZULUETA. (2013). *Zulueta*. Recuperado de internet el 13 de Marzo de 2013, de <http://dugidoc.udg.edu/bitstream/handle/10256/3303/Especiesclimes.pdf?sequence=7>

APÉNDICE Y ANEXO

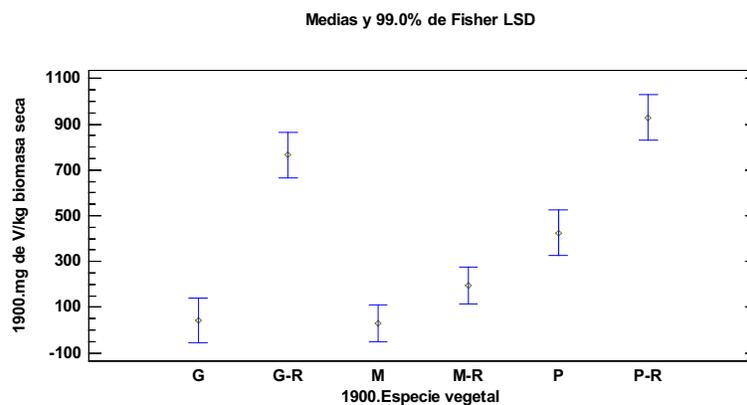
APÉNDICE 1 Análisis estadístico

Contenido de vanadio en tejido vegetal

En el suelo donde la concentración de vanadio inició en 1900 mg/kg, el contenido de vanadio en especies vegetales es significativamente diferente. Entre la parte aérea de todas las especies y sus respectivas raíces, si existe diferencia significativa, en las raíces se acumuló mayor concentración de vanadio que en la parte aérea.

En la Figura A1 se compara el contenido de vanadio en cada una de las plantas (tejido aéreo y raíz) cultivadas en suelo control con 1900 mg V/kg, se observan diferencias significativas entre cada tipo de planta. El contenido de vanadio en parte aérea de pasto es significativamente mayor que el contenido de vanadio en graptopétalo y malvón (425, 42 y 29 mg V/kg de planta, respectivamente). Entre graptopétalo y malvón, no existen diferencias significativas.

En raíz (Figura A1), entre graptopétalo y pasto no existen diferencias significativas, a su vez, el contenido de ambas plantas es significativamente mayor que en el malvón (765, 925 y 196 mg V/kg de raíz seca, respectivamente).

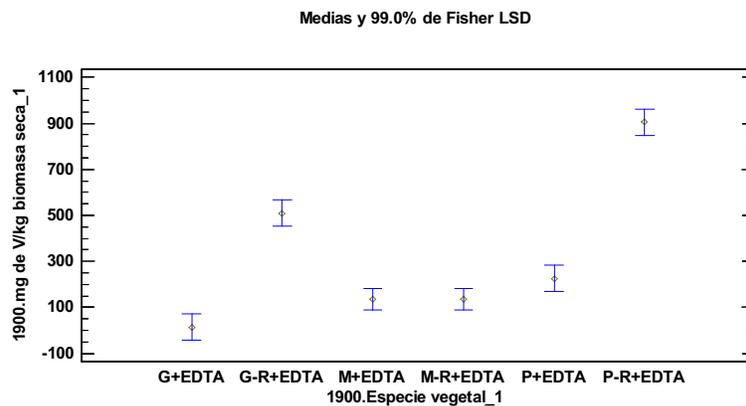


A 1. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D1

En la Figura A2 se comparan los tres tipos de plantas en suelo que contenía 1900 mg V/kg y además se agregó EDTA, no existen diferencias de absorción entre la

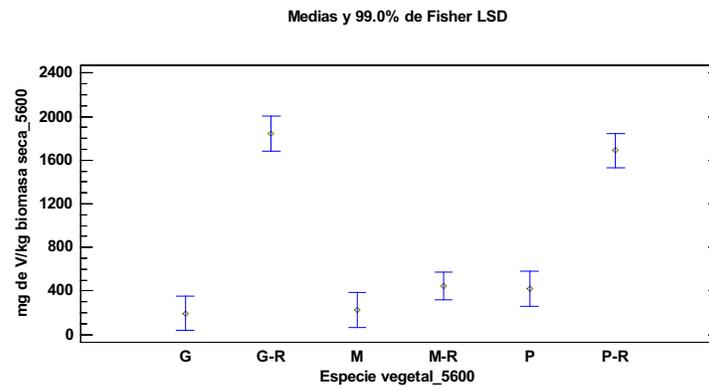
raíz y parte aérea de malvón (136 y 137 mg V/kg de planta seca); en graptopétalo la absorción de vanadio fue significativamente mayor en raíz que en parte aérea (510 y 14 mg V/kg de planta), y en pasto se observó la misma variación (905 y 225 mg V/kg de raíz y parte aérea, respectivamente).

Entre las tres plantas si existen diferencias de acumulación y es el pasto bermuda el que mayor contenido de vanadio acumuló (225 mg V/kg de planta seca).



A 2. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D1+EDTA

En suelo control contaminado con 5600 mg V/kg (Figura A3), no existen diferencias significativas de acumulación en parte aérea entre el pasto, el malvón y el graptopétalo (421, 224 y 196 mg V/kg de planta seca, respectivamente). En raíces, la absorción en graptopétalo y en pasto es significativamente mayor que en el malvón (1842, 1688 y 447 mg V/kg de raíz seca, respectivamente). Se observaron diferencias significativas entre parte aérea y raíz del graptopétalo, así como del pasto; entre parte aérea y raíz de malvón no se observaron diferencias significativas de acumulación (224 y 447 mg V/kg de planta seca).

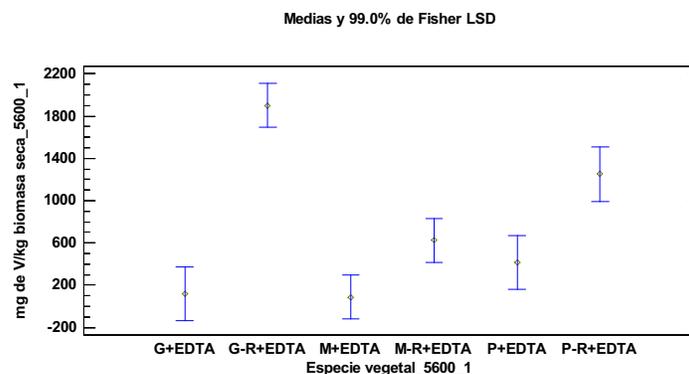


A 3. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D2

En suelo contaminado con 5600 mg V/kg más EDTA, en tejido aéreo no se observaron diferencias significativas de acumulación entre graptopétalo, malvón y pasto (118, 88 y 421 mg V/kg de planta respectivamente); aunque la acumulación de vanadio en pasto es más elevada que en las otras dos plantas, el análisis estadístico demuestra que no es significativamente mayor (Figura A4).

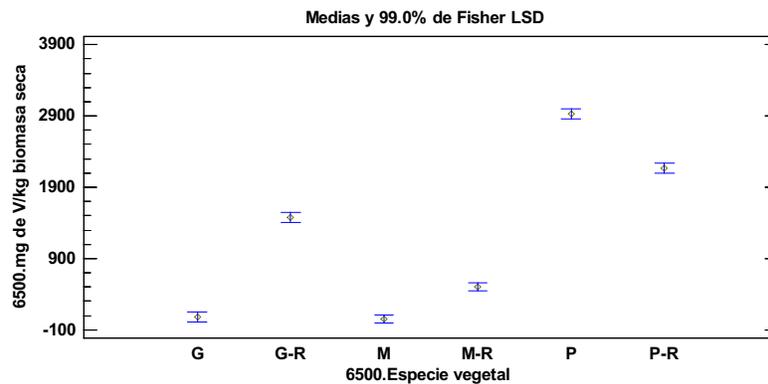
Entre el contenido en raíz y en parte aérea de las tres plantas si se observaron diferencias significativas (Figura A4).

Entre raíces se observaron diferencias significativas de absorción, en graptopétalo el contenido de vanadio fue de 1900 mg V/kg de planta seca, y es significativamente mayor que en raíz de pasto y de malvón (1250 y 623 mg V/kg de planta respectivamente).



A 4. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D2+EDTA

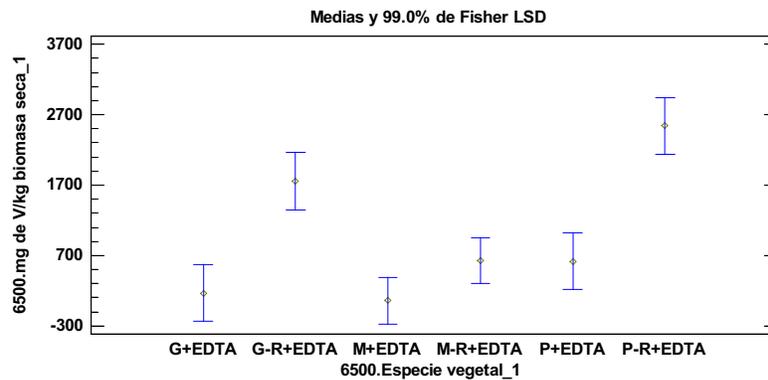
En el suelo control que contenía 6500 mg V/kg, las raíces de graptopétalo, malvón y pasto acumularon mayor contenido de vanadio que en parte aérea (1474, 503 y 2168 mg V/kg de planta seca respectivamente). En la Figura A5 se puede observar que la acumulación de vanadio en tejido aéreo del pasto bermuda es significativamente mayor que en las otras dos plantas, 2937 mg V/kg de planta seca. Entre el graptopétalo y el malvón no existen diferencias significativas de acumulación (72 y 52 mg V/kg).



A 5. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D3

La adición de EDTA no aumentó significativamente la concentración de vanadio en tejido vegetal respecto a las plantas del suelo control. En la Figura A6 se observa que no existieron diferencias significativas de acumulación en tejido aéreo entre graptopétalo, malvón y pasto (166, 56 y 619 mg V/kg de planta seca respectivamente). Se observa que el contenido en pasto es más elevado que en las otras dos plantas, sin embargo, estadísticamente no es significativamente diferente.

Las raíces absorbieron mayor concentración de vanadio que la parte aérea, entre raíz y parte aérea de graptopétalo y pasto si existen diferencias significativas de absorción. En malvón la absorción de vanadio en raíz y en parte aérea es significativamente similar.



A 6. Efecto del tipo de planta en la acumulación de vanadio D3+EDTA

En raíces (Figura A6), el contenido de vanadio en pasto es significativamente mayor que en graptopétalo y malvón (2540, 1753 y 628 mg V/kg de planta seca respectivamente).

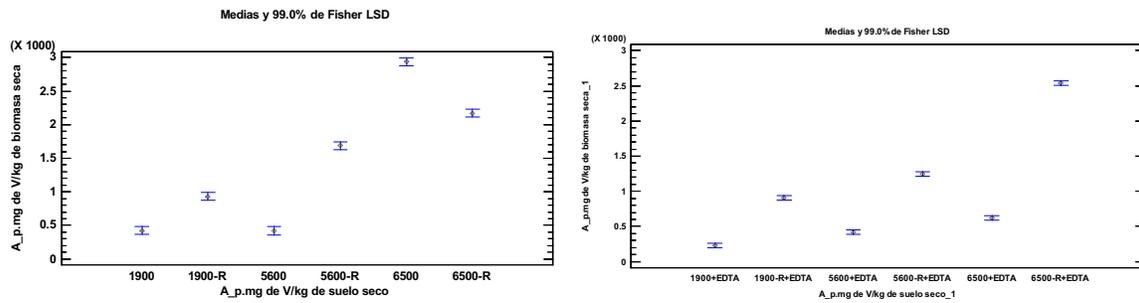
Efecto de la concentración de vanadio en suelo

Pasto bermuda

El efecto de la concentración en suelo sobre la acumulación de vanadio en plantas tiene un resultado ascendente en el pasto bermuda (Figura A7), lo que quiere decir que si la concentración de vanadio en el suelo aumentaba, también la acumulación de vanadio en planta aumentó y las mayores concentraciones en tejido vegetal se observaron en pasto cultivado en suelo contaminado con 6500 mg V/kg.

En tejido aéreo no se observaron diferencias significativas de acumulación entre plantas sembradas en suelo contaminado con 1900 y con 5600 mg V/kg (425 y 421 mg V/kg de planta seca), el efecto del suelo contaminado con 6500 mg V/kg en pasto presenta un incremento significativo de acumulación (2937 mg V/kg de planta seca).

En raíces también se observa un incremento significativo de absorción entre los tres diferentes sustratos (929, 1688 y 2168 mg V/kg de planta seca).



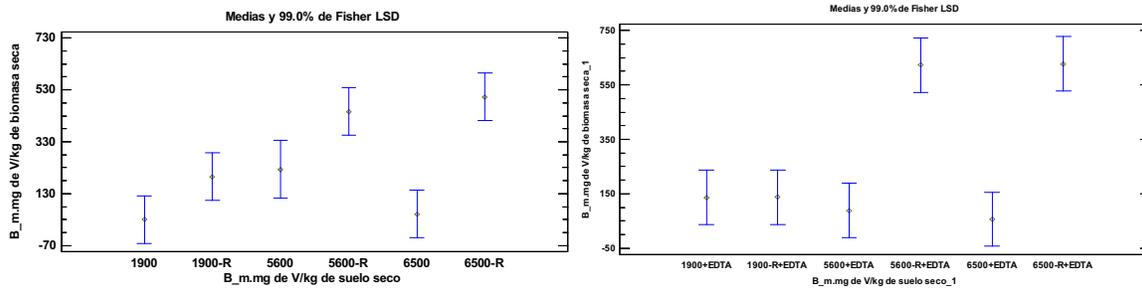
A 7. Efecto de la concentración de V en suelo sobre pasto; *izq.) Suelo control, der.) EDTA*

En pasto cultivado en suelo con EDTA (Figura A7), se observó que con el incremento de la concentración de vanadio, también incrementó significativamente la acumulación en tejido aéreo: 225, 416 y 619 mg V/kg de planta seca; y en raíz: 905, 1250 y 2540 mg V/kg de planta seca.

Malvón

En malvón, el aumento de la concentración de vanadio en suelo no incrementó la acumulación en parte aérea; sólo en raíz se elevó la absorción de vanadio con el incremento de la concentración en el suelo (Figura A8).

El aumento de la concentración de vanadio en suelo incrementó la acumulación en parte aérea (Figura A8), sin embargo, el contenido de vanadio entre el tratamiento de 1900 mg V/kg de suelo no es significativamente menor en comparación con el tratamiento de 5600 mg V/kg de suelo, y este a su vez es significativamente similar a lo absorbido en suelo con 6500 mg V/kg de suelo (29, 224 y 52 mg V/kg de planta seca, respectivamente). Con la aplicación de EDTA tampoco hay diferencias significativas según la concentración de vanadio en suelo (136, 88 y 56 mg V/kg de planta seca), de hecho, el contenido de vanadio disminuyó conforme aumentó la concentración de vanadio en suelo (Figura A8).



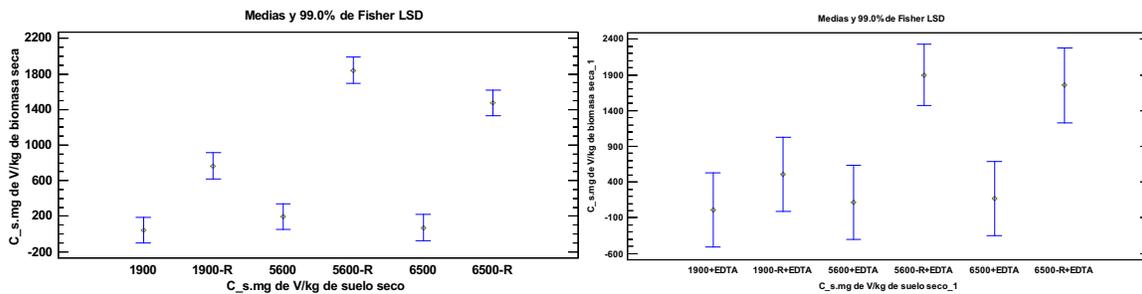
A 8. Efecto de la concentración de V en suelo sobre malvón; *izq.) Suelo control, der.) EDTA*

Sólo en raíz se elevó la absorción de vanadio con el incremento de la concentración en el suelo (Figura A8). Concentraciones de vanadio en suelo de 5600 y de 6500 mg V/kg influyen significativamente sobre el contenido de vanadio en raíz ya que el contenido de vanadio en raíces de malvón cultivadas en suelo con 1900 mg V/kg es significativamente menor (447, 503 y 196 mg V/kg de planta seca, respectivamente).

Graptopétalo

En graptopétalo cultivado en suelo control (Figura A9), el contenido de vanadio en parte aérea es similar en todas las concentraciones de suelo y no existen diferencias de acumulación significativas entre los tres tratamientos (42, 196 y 72 mg V/kg de planta seca). Con la adición de EDTA tampoco se observan diferencias significativas de acumulación (14, 118 y 166 mg V/kg de planta seca).

En raíz se incrementa la absorción de vanadio conforme aumenta el contenido de vanadio en suelo (Figura A9). En suelo control, sí aumenta significativamente la absorción de vanadio en raíz con el incremento de la concentración de vanadio en suelo (765, 1842 y 1474 mg V/kg de planta seca). En raíz de graptopétalo cultivado en suelo con EDTA y contaminado con 5600 y 6500 mg V/kg la planta absorbió 1900 y 1753 mg V/kg de base seca, respectivamente, y se observó que el contenido de vanadio en raíz es significativamente mayor a esas concentraciones que en graptopétalo cultivado en suelo contaminado con 1900 mg V/kg (510 mg V/kg de planta seca).



A 9. Efecto del contenido de vanadio en suelo sobre graptopétalo; (izq.) Suelo control, (der.) EDTA

Efecto de adición de un agente quelante

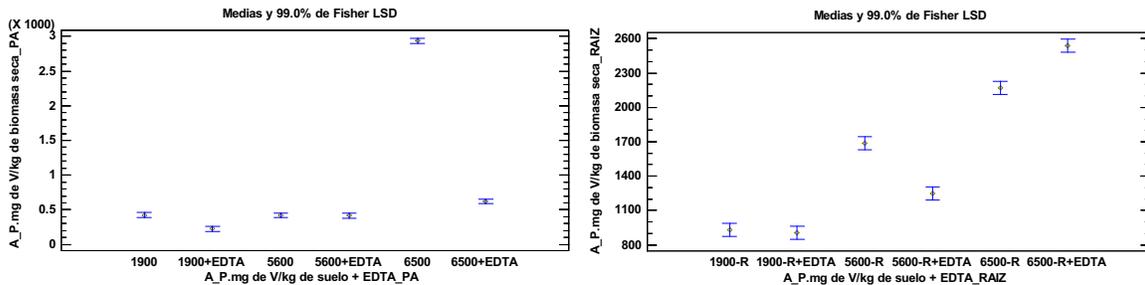
Pasto bermuda

En suelo que contenía 1900 mg V/kg, la adición del agente quelante no incrementó significativamente el contenido de vanadio en tejido aéreo. En el suelo control el pasto bermuda acumuló 425 mg V/kg, con la adición de EDTA, el pasto acumuló 225 mg V/kg en parte aérea (Figura A10). En raíces no se observaron diferencias significativas entre las plantas del suelo control y las adicionadas con EDTA, contenían 929 y 905 mg V/kg, respectivamente.

El pasto bermuda acumuló 421 mg V/kg en parte aérea en suelo donde el contenido de vanadio era de 5600 mg V/kg. En suelo donde se adicionó EDTA, el pasto bermuda acumuló 416 mg V/kg en parte aérea. Por lo tanto no fue significativa la adición de EDTA. En las raíces, si se observaron diferencias significativas de absorción, sin embargo, en el suelo control el pasto bermuda contenía 1688 mg V/kg y en suelo adicionado con EDTA la raíz del pasto absorbió 1250 mg V/kg de planta seca (Figura A10).

En suelo donde la concentración inicial era de 6500 mg V/kg, la adición de EDTA no influyó significativamente sobre la acumulación de vanadio en el pasto, de hecho en las plantas del suelo control el pasto acumuló mayor concentración respecto al pasto con EDTA absorbiendo 2937 y 619 mg V/kg, respectivamente. En las raíces, el EDTA si presentó efectos significativos en la absorción del vanadio, se cuantificaron 2540 mg

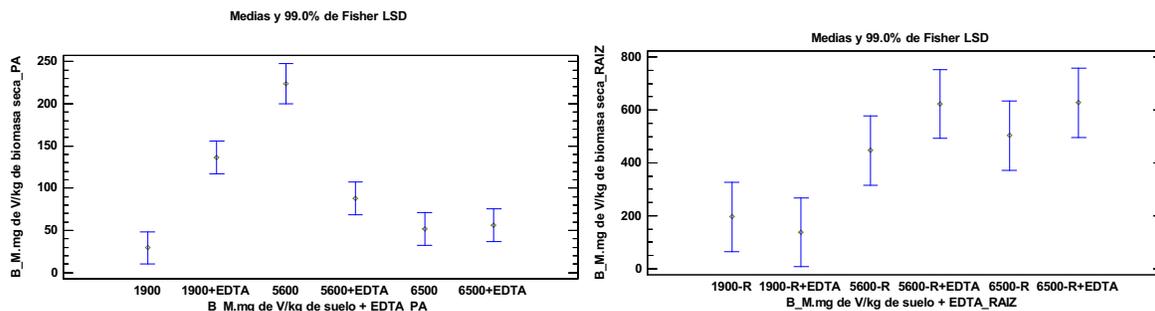
V/kg y en suelo control el contenido de vanadio en pasto fue de 2168 mg V/kg (Figura A10).



A 10. Efecto de la adición de EDTA en pasto; *izq.) Parte aérea, der.) Raíz*

Malvón

Únicamente en suelo que contenía 1900 mg V/kg el EDTA tuvo efecto significativo sobre la acumulación de vanadio en tejido aéreo, el malvón cultivado en suelo control acumuló 29 mg V/kg en tejido aéreo; mientras que en suelo que contenía EDTA, el tejido aéreo contenía 136 mg V/kg de planta seca. En raíces, la adición de EDTA no tuvo efecto significativo respecto al suelo control (Figura A11), las raíces en el suelo control y en el que contenía EDTA absorbieron 196 y 137 mg V/kg de planta seca, respectivamente.



A 11. Efecto de la adición de EDTA en malvón; *izq.) Parte aérea, der.) Raíz*

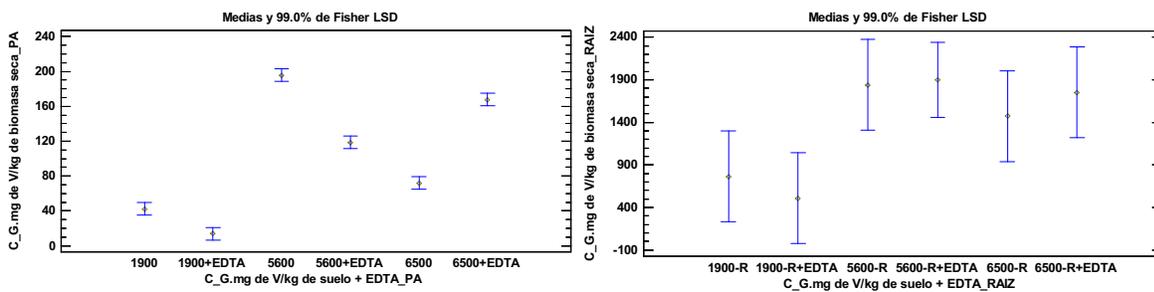
En suelo que contenía 5600 mg V/kg, si existen diferencias significativas en la acumulación de vanadio, sin embargo, el contenido de vanadio en tejido aéreo fue

mayor en suelo control que en suelo que contenía EDTA, 224 y 88 mg V/kg de planta seca. En raíces, no existe diferencia significativa entre plantas cultivadas en suelo control y en suelo con EDTA (Figura A11), el contenido de vanadio fue de 447 y 623 mg V/kg, respectivamente.

La adición de EDTA en suelo que contenía 6500 mg V/kg no presentó efecto significativo en la acumulación de vanadio en tejido aéreo (Figura A11). El malvón sembrado en suelo control acumuló 52 mg V/kg de planta seca, mientras que el cultivado en suelo que contenía EDTA acumuló 56 mg V/kg de planta seca. Las raíces tampoco presentaron diferencias significativas de absorción de vanadio (Figura A11), en suelo control tenían 503 mg V/kg y en suelo con EDTA contenían 628 mg V/kg.

Graptopétalo

En el graptopétalo, el EDTA aumentó la disponibilidad de vanadio en suelo que contenía 6500 mg V/kg absorbiendo 72 y 166 mg V/kg de planta seca; en las otras dos concentraciones, 1900 y 5600 mg V/kg, el contenido de vanadio en parte aérea de las plantas control fue mayor que con la adición del agente quelante (42 y 196 mg V/kg de planta seca).



A 12. Efecto de la adición de EDTA en graptopétalo; (izq.) Parte aérea, (der.) Raíz

En raíz no se presentaron diferencias significativas entre plantas control y las que contenían EDTA (Figura A12).

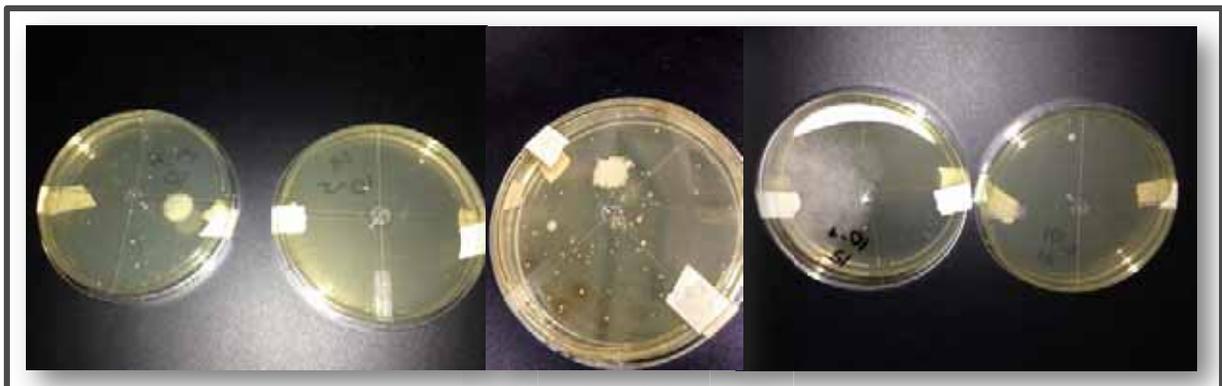
APÉNDICE 2 Fotografías de análisis microbiológico

Las siguientes Figuras corresponden al análisis microbiológico del suelo, en todos los sustratos se generaron microorganismos.



A 13. Microorganismos de suelo testigo (sin contaminante)

No se realizó la especiación de cada microorganismo, únicamente se confirmó que los microorganismos tienen la capacidad de tolerar hasta 6500 mg V/kg, el número de colonias formadas se mostró en la Figura A14 y se observó la generación de hongos y bacterias.



A 14. Formación de microorganismos en suelo contaminado con vanadio

ANEXO 1 Rutas de exposición a vanadio

Alimentos

Los alimentos contienen vanadio de forma natural, son los productos marinos de donde se observa mayor contenido de vanadio. La exposición a los alimentos que contienen vanadio de forma natural no implica un peligro para la salud. Las poblaciones cercanas a centrales eléctricas donde se emplea combustible fósil como fuente de energía, se encuentran más expuestas a elevadas concentraciones de vanadio ya que los cultivos lo absorben a través del suelo (ATSDR, 2012a).

La ingesta diaria de vanadio recomendada en alimentos debe ser menor a 1 mg y sólo el 1% es absorbido. Los suplementos alimenticios que contienen vanadil sulfato provocan pérdida de apetito y desórdenes gastrointestinales (Harris, 2014).

El vanadio se ingesta en forma de VO^{2+} (vanadil, V^{+4}) o HVO^{2-4} (vanadato, V^{5+}). Aunque existen algunas pruebas que sugieren que el vanadio es un nutriente esencial ésta relación no se ha establecido. El vanadio actúa de manera similar a la insulina y estimula la proliferación y diferenciación celular. En modelos animales, donde se induce diabetes en ratas, el vanadio ha normalizado los niveles de glucosa en sangre y los niveles de lípidos, mejora la sensibilidad de la insulina, y previene o revierte complicaciones como cardiomiopatía y el desarrollo de cataratas (ATSDR, 2012a).

Aire

Las concentraciones de vanadio en aire han incrementado probablemente a causa de la combustión directa del petróleo crudo y de los sistemas de calentamiento (WHO, 2000). Los residuos de petróleo contienen aproximadamente $223 \cdot 10^{-3}$ kg de vanadio y su combustión tiene un factor de emisión de V hacia la atmósfera de 0.04 mg m^{-3} ; sin embargo, la quema de combustibles realizada por la industria metalúrgica, puede generar emisiones de $25 \cdot 10^3$ kg V (Citado en Hernández y Rodríguez, 2012).

En general, las zonas urbanas presentan niveles más elevados de partículas de vanadio en comparación con las zonas rurales. El TLV para pentóxido de vanadio (V_2O_5) debe ser menor a 0.05 mg/día en forma de polvo o de humo (ATSDR, 2012a).

Agua

El contenido de vanadio en agua incrementa naturalmente con la erosión hidráulica de grandes superficies de tierra. Se estima que 32,300 ton de vanadio son disueltas y transportadas hacia el océano por efecto de escurrimientos de agua, además, 308,650 ton son transportadas en forma de sedimentos suspendidos o partículas (ATSDR, 2012a).

Las fuentes antropogénicas de vanadio en agua son menores a las naturales. Éstas provienen de minerales y arcillas, escorias de vanadio enriquecido, los lodos de depuradora urbana y fertilizantes, todos los cuales son sometidos a la lluvia y el agua subterránea de drenaje, así como los lixiviados de los estanques de cenizas y residuos de preparación del carbón (ATSDR, 2012a).

En mantos freáticos cercanos a refinerías de petróleo o termoeléctricas donde la concentración de vanadio en suelo oscila entre 2.09 y 7.01 g kg⁻¹, se han encontrado concentraciones entre 0.05 0.08 mg L⁻¹ (*Citado en* Hernández y Rodríguez, 2012). El Sistema de Información Integral de Riesgos (IRIS, por sus siglas en inglés) indica que la concentración máxima de vanadio contenido en agua potable debe ser menor a 7 µg/kg (EPA, 2007a).

Suelo

Fuentes naturales de vanadio en suelo provienen de la intemperización de las rocas que contienen vanadio en forma de minerales, ya sea a partir de partículas sedimentadas provenientes de la atmósfera, deposición de partículas suspendidas en el agua, y de residuos de plantas y animales (ATSDR, 2012a).

Metabolismo del vanadio

Absorción

La absorción de vanadio ocurre a través del sistema respiratorio, la piel y el tracto gastrointestinal (Figura A15). El vanadio ingerido o inhalado es transportado a varios órganos del cuerpo (Rodríguez y Altamirano, 2006).

Los pulmones son un sitio importante de entrada de vanadio. El efecto irritante de los compuestos de vanadio puede modificar significativamente la absorción de vanadio por los pulmones. El vanadio se acumula en el pulmón humano con la edad, alcanzando aproximadamente 6.5 mg g^{-1} en personas mayores a 65 años. El aclaramiento de los pulmones a causa del pentóxido de vanadio es relativamente rápido en los animales después de la exposición aguda, pero sustancialmente más lento después de una exposición crónica. El metal se deposita en el pulmón en formas insolubles. Los compuestos solubles son parcialmente absorbidos, pero la magnitud de la absorción en el tracto respiratorio no ha sido determinada (WHO, 2000).

La tasa de absorción de compuestos de vanadio después de la ingestión depende de su solubilidad y la naturaleza química. La absorción de vanadio catiónico es baja, no superior a 0.1-1%. La piel es probablemente una vía menor de absorción (WHO, 2000).

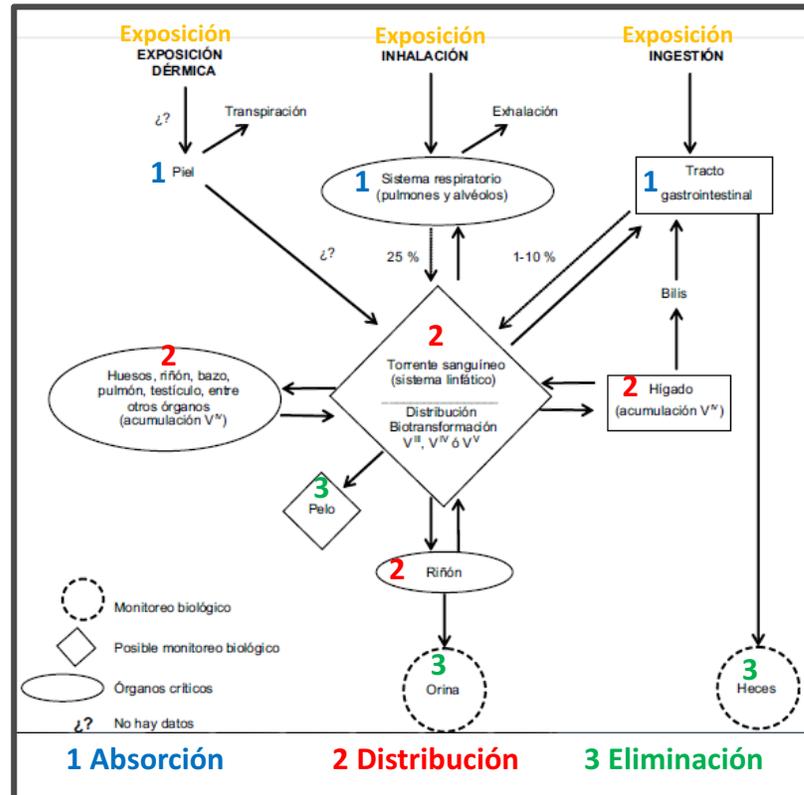
Distribución

El vanadio absorbido es transportado principalmente en el plasma. Se encontró que el valor medio para la distribución de vanadio en sangre entre el plasma y las células en ratas después de una inyección intravenosa de 0.9 a $30 \mu\text{g V kg}^{-1}$ era en relación 9:1. El V^{+5} se reduce en los eritrocitos a la forma V^{+4} (WHO, 2000).

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en los tejidos corporales; los principales órganos de acumulación de vanadio son los riñones, el hígado, los testículos, el bazo y los huesos. En ratas embarazadas el vanadio inyectado se encuentra en el feto (WHO, 2000).

Eliminación

El vanadio se excreta principalmente en la orina, pero también en las heces (WHO, 2000).



A 1549. Metabolismo del vanadio, (WHO, 2000)

Efectos en la Salud

Se han revisado propiedades fisiológicas, bioquímicas y farmacológicas; con esto se ha sugerido que el vanadio puede ser un agente regulador de actividades enzimáticas en tejidos de mamíferos (WHO, 2000).

El vanadio es un inhibidor potente de muchas enzimas. Se ha demostrado que inhibe la biosíntesis de colesterol y baja los niveles de colesterol en plasma. El vanadio también puede influir directamente en el metabolismo de la glucosa in vitro y puede desempeñar un papel en su regulación (WHO, 2000).