

Métodos biológicos para eliminar metales pesados en suelos y sedimentos.

Apellidos, nombre	Pachés Giner Maria AV (mapacgi@upvnet.upv.es) Martínez Guijarro Remedios (mmarting@hma.upv.es)
Departamento	Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente
Centro	Universitat Politècnica de València

1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a analizar cuáles son los principales tratamientos biológicos que se utilizan actualmente para disminuir la concentración de metales pesados en los suelos y sedimentos contaminados. Para cada uno de los tratamientos se describe el mecanismo biológico que prevalece y se exponen ejemplos. Finalmente, se enumeran las principales ventajas e inconvenientes de estos tratamientos que deben ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar el más apropiado.

2 Objetivos

Una vez que el estudiante lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Describir la problemática ambiental de los metales en suelos y sedimentos.
- Clasificar y describir detalladamente los principales tratamientos biológicos para la eliminación de metales pesados en suelos y sedimentos.
- Enumerar las principales ventajas e inconvenientes de estos tratamientos biológicos.

3 Introducción

Se consideran metales pesados aquellos elementos químicos con una densidad superior a 5 g/cm^3 , aunque en estudios medioambientales se amplía esta definición y se incluyen todos aquellos elementos metálicos o metaloides (de mayor o menor densidad), que aparecen comúnmente asociados a problemas de contaminación y que causan un impacto ambiental dada su toxicidad (Grant et al., 1987; Kushwaha et al., 2018).

Estos elementos se liberan al medio tanto en procesos naturales como en procesos antropogénicos. Un ejemplo de proceso natural es la edafogénesis de determinados suelos que parten de rocas con altos contenidos en metales pesados como el Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu) y Manganeseo (Mn). En estos suelos los procesos edáficos concentran los metales pesados mientras se puede producir el lavado de otros constituyentes esenciales como el Calcio (Ca), Magnesio (Mg) e incluso el Sílice (Si) (Ortiz et al., 2017).

Sin embargo, es la actividad humana mediante la generación de residuos procedentes de los procesos industriales, agrícolas, ganaderos y mineros la principal responsable de la emisión de altas concentraciones de metales, tanto a la atmósfera (que acaban depositándose y afectando de forma significativa al perfil superficial del suelo) como a los sistemas acuáticos (afectando tanto a la columna de agua como a los sedimentos). Por ejemplo, el uso de Cadmio (Cd) es común en procesos industriales para la producción de pigmentos en materiales plásticos, revestimientos de acero y/o producción de instrumentos electrónicos y baterías. El zinc (Zn) y los compuestos de zinc (óxidos de zinc, sulfatos de zinc y oxisulfatos de zinc) son ampliamente utilizados en agricultura como fertilizantes, fungicidas o incluso pesticidas (Sires, 2017).

1		METALES										METALOIDES						NO METALES						18	
1	H											13	14	15	16	17	18	He							
3	Li	4	Be											5	6	7	8	9	10	Ne					
11	Na	12	Mg											13	14	15	16	17	18	Ar					
19	K	20	Ca	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	Kr					
37	Rb	38	Sr	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	Xe					
55	Cs	56	Ba	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	Rn					
87	Fr	88	Ra	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118						
Lantánidos				57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70								
Actínidos				89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102								
				Metales				Metaloides						No metales											
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sólidos (con excepción del mercurio) ✓ Son buenos conductores de electricidad y calor ✓ Son brillantes, dúctiles (se pueden dibujar en alambres delgados) y maleables (se pueden martillar fácilmente en hojas muy delgadas) ✓ Los metales tienden a perder electrones fácilmente ✓ En solución acuosa forman cationes y sus compuestos de oxígeno son básicos 				<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tienen propiedades que son intermedias entre las de metales y no metales ✓ Generalmente son sólidos y pueden o no ser frágiles ✓ Puede ser brillante o opaco (brillo) ✓ Solo conducen parcialmente la electricidad y el calor ✓ Puede o no ser dúctil y maleable 						<ul style="list-style-type: none"> ✓ Algunos no metales son líquidos ✓ También son malos conductores de calor y electricidad excepto grafito ✓ No son lustrosos, ya que no tienen ninguna apariencia brillante. ✓ Son frágiles ✓ No son dúctiles (excepto carbono) o maleables ✓ Los no metálicos tienden a ganar electrones en reacciones químicas ✓ En soluciones acuosas forman aniones y sus compuestos de oxígeno son ácidos 															

Imagen 1. Metales, metaloides y no metales en la tabla periódica.

Algunos de ellos como el Manganeseo (Mn), el Hierro (Fe), y el Cobalto (Co) en bajas cantidades actúan como nutrientes esenciales para plantas y animales, pero otros como el Mercurio (Hg) y el Plomo (Pb) no desempeñan ninguna función biológica y cuando alcanzan concentraciones superiores a determinados niveles pueden llegar a ser tóxicos para los seres vivos (Martínez et al., 2021).

La toxicidad de los metales pesados en el medio no depende tanto de la concentración que puedan alcanzar sino de la forma química (especiación) en que se encuentra el elemento. Debido a los distintos estados de oxidación los metales pueden aparecer en forma de baja actividad o inmóviles, que se relaciona con el predominio de compuestos escasamente solubles, o por el contrario pueden aparecer en especies más solubles. Por tanto, la especiación determina el comportamiento químico del elemento e influye en la movilidad, transporte y distribución del metal en el medio. Un ejemplo ilustrativo de la importancia de la especiación y no de la cantidad total de un determinado compuesto se observa en el ejemplo descrito por Iimura et al., (1977) referente al envenenamiento causado por arroz en suelos de Japón con alto contenido en Cadmio (Cd).

Una vez son introducidos en la cadena trófica estos elementos afectan a nivel celular interactuando con los componentes celulares como la membrana plasmática y/o orgánulos celulares, alterando la función homeostática (Tchounwou et al., 2012). Un ejemplo de esto es el Arsénico (As) cuyas formas reducidas son más solubles en agua y se absorbe por todas las vías, especialmente la vía digestiva con una eficacia superior al 90%. Este elemento está debajo del Fósforo en la tabla periódica y por tanto presentan reacciones y características similares, esto hace que cuando el Arsénico alcanza el nivel celular interfiere en todo el proceso metabólico del Fósforo alterando el transporte intracelular y los procesos metabólicos.

La liberación al medio de metales pesados puede producir contaminación en suelos y sedimentos y, si bien es cierto que los suelos ejercen una labor protectora a través de su poder de amortiguación o, capacidad natural de depuración, mediante procesos como adsorción, desorción, disolución, precipitación, oxido-reducción y/o formación de complejos, ésta no es ilimitada. Si la actividad contaminante no cesa y el suelo supera un determinado umbral este deja de ser sumidero de contaminación y puede pasar a ser fuente de contaminación para otros medios como el agua o el aire.

La contaminación por metales pesados se ha convertido en un problema global con gran impacto en la productividad y fertilidad de los suelos, reduciendo la aptitud para su uso o inutilizándolo totalmente a menos que sea sometido a un tratamiento previo. Tanto los suelos como los sedimentos contaminados por estos elementos representan un riesgo para plantas y animales, y sobre todo para la salud pública. Como consecuencia, es necesario eliminar y/o reducir las concentraciones de estos metales pesados en el medio para evitar la degradación de los suelos y garantizar un desarrollo sostenible.

4 Técnicas de recuperación de suelos y sedimentos

Durante muchas décadas la destrucción del suelo ha sido la única manera de gestionar los suelos contaminados. Generalmente esta destrucción se realizaba aislando el material contaminado en vertederos y controlando su progresión a lo largo del tiempo.

Actualmente la tendencia ha cambiado y las investigaciones se dirigen a recuperar los suelos contaminados en vez de destruirlos. Para lograr esta recuperación de suelos se han desarrollado diversas técnicas que reducen y/o neutralizar los efectos de los metales en suelos y sedimentos. Estas técnicas se dividen en dos grandes grupos: los tratamientos fisicoquímicos, que parten de las propiedades fisicoquímicas de los metales y del medio contaminado para transformar, inmovilizar o separar los metales, y los tratamientos biológicos, también conocidos como biorremediación o biorrecuperación, que aprovechan la actividad biológica de los seres vivos para reducir la concentración y toxicidad en ambientes contaminados.



Recuerda:

La zarzaparrilla (Smilax aspera) es una planta muy común en el mediterráneo, que reptar por los árboles y...nos ayuda a limpiar los suelos.

Estas técnicas también se clasifican atendiendo al lugar donde se realice el tratamiento de recuperación, de modo que pueden ser *in situ*, en el mismo lugar donde se encuentre el contaminante, o *ex situ* trasladando el suelo/sedimento a la instalación donde se vaya a realizar la recuperación.

A continuación, se exponen los distintos tratamientos biológicos, su clasificación, características y aplicaciones más relevantes.

4.1 Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos para recuperar los suelos contaminados (biorrecuperación, biorremediación) se basan en la actividad biológica de organismos microscópicos como bacterias y hongos, o macroscópicos como plantas o nemátodos. La actividad metabólica propia de estos organismos contribuye a detoxificar el medio, disminuyendo el riesgo para el hombre, porque son capaces de controlar su especiación y transformarlos a formas menos tóxicas mediante mecanismos de oxidación, reducción, metilación, dimetilación, formación de complejos, biosorción y acumulación intracelular (Ortiz et al., 2007). La eficacia de estos tratamientos está condicionada, por una parte, a la existencia de estas poblaciones de organismos en el medio y, por otra, a la presencia de nutrientes, oxígeno (u otros aceptores de electrones) y aquellas condiciones ambientales de pH, temperatura, humedad, etc., que requieran los organismos.

4.1.1 Biotransformación de metales

Entre todos los seres vivos que se pueden utilizar en estos tratamientos cabe destacar las bacterias dada la gran variedad de rutas metabólicas que presentan y la posibilidad de poder llevar a cabo su actividad tanto en presencia de oxígeno (aeróbicas), como en su ausencia total (anaeróbicas). Los hongos también juegan un papel fundamental en estas tecnologías debido al vigoroso crecimiento y desarrollo del micelio que les permite colonizar y acceder a diferentes sustratos. Además, el elevado valor de la relación superficie/volumen que presentan los hongos les convierte en organismos muy eficaces para acumular metales.

Los procesos microbianos en que se basan estos tratamientos son:

Biosorción: El término de biosorción se utiliza para describir la acumulación pasiva de metales, solubles e insolubles, por microorganismos mediante mecanismos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación. Los metales al tener carga positiva son atraídos por las cargas negativas de los grupos carboxilos, fosforilos y aminos presentes en las paredes celulares, membranas y material extracelular de bacterias y hongos. Una vez adheridos a la superficie celular se internalizan en la célula, donde los cationes metálicos pueden ser ligados o precipitados dentro de vacuolas u otras estructuras para minimizar su toxicidad. Este transporte intracelular da lugar a una gran capacidad acumuladora de metales por parte de estos organismos.

Bioprecipitación: En la naturaleza los microorganismos inmovilizan metales a través de la precipitación extracelular promovida por productos que secretan de naturaleza inorgánica (iones sulfatos, carbonatos o fosfatos) u orgánica (ácidos orgánicos simples, alcoholes, polisacáridos, ácidos húmicos y fúlvicos, etc.). Los microorganismos al utilizar los metales como aceptores de electrones producen una reducción del estado redox y los transforman en especies metálicas menos activas, con menor biodisponibilidad y que precipitan fácilmente. Un grupo bacteriano muy importante con esta capacidad son las bacterias sulfato reductoras (BSR) que son ampliamente utilizadas en tratamiento de suelos contaminados por metales pesados. Bajo condiciones anaeróbicas, las BSR pueden oxidar compuestos orgánicos simples al utilizar sulfato como aceptor de electrones produciendo sulfuro (S^{2-}) e incrementando el pH en el proceso. Este sulfuro puede reaccionar con los metales disueltos y formar

precipitados metal-sulfuro que, por lo general, tienen una toxicidad muy baja (Covarrubias et al., 2015).

Biovolatilización: La metilación de metales llevada a cabo por algunas bacterias y hongos es un mecanismo biológico para la eliminación de estos elementos y la reducción de los efectos negativos. El proceso transforma los metales en sus derivados metilados y estos pueden ser reducidos a otras formas menos tóxicas y más volátiles por medio de reacciones enzimáticas. Tanto en suelos como en sedimentos la materia orgánica proporciona la fuente de grupos metilo para que bacterias y hongos puedan actuar como agentes metiladores. Sin embargo, esta capacidad es factible solo para aquellos metales que tienen una fase volátil como el Mercurio (Hg). Las bacterias resistentes al Hg poseen una enzima que reduce el Hg(II) a Hg(0) que es la forma más volátil y menos tóxica del metal. Posteriormente, el mercurio volátil reducido puede fluir hacia afuera del área contaminada y ser diluido en la atmósfera.

Las perspectivas futuras en la aplicación de microorganismos para la biorrecuperación de suelos incluyen el avance en ingeniería genética para adaptar las metodologías actuales a los problemas de contaminación reales a gran escala. Por ejemplo, se ha empleado la modificación genética de bacterias para promover la inmovilización *in situ* a través de biosorción de metales pesados como el Cd, en suelos moderadamente contaminados que podrían volver a ser utilizados con fines agrícolas.

4.1.2 Fitorremediación

Cuando los seres vivos empleados en los tratamientos biológicos son especies vegetales se denomina fitorremediación. Esta técnica está basada en la posibilidad de determinadas plantas para sobrevivir en ambientes con altas concentraciones en metales por su capacidad de extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos elementos. Los cuatro procesos básicos de contención o eliminación son:

Fitoestabilización: La actividad de las especies vegetales reduce la biodisponibilidad de los metales, minimiza el riesgo de dispersión por erosión, de entrada a la cadena trófica y de lixiviado al agua subterránea. Además, la actividad de las plantas mejora las propiedades físicas del suelo y lo protege frente a la erosión. Un ejemplo de esto sería la especie *Lupinus albus* L. que posee la capacidad de fijar N₂ atmosférico que mejora la fertilidad de los suelos (Paredes y Rodríguez, 2020). Para la fitoestabilización se suelen usar especies vegetales *exclusoras*, que muestran baja acumulación de metales en la parte aérea evitando así el paso a la red trófica. Estas especies producen y liberan compuestos químicos a la interfaz suelo-raíz que mediante absorción, adsorción y precipitación inmovilizan y reducen la biodisponibilidad de los metales (fitoinmovilización), por ejemplo de Cr(VI) a Cr(III). Para favorecer el proceso de la fitoinmovilización se utilizan enmiendas con fosfatos, carbonatos o materia orgánica para precipitar/inmovilizar los metales y ayudar a reducir la biodisponibilidad.

Fitoextracción o fitoacumulación: Se emplea la capacidad de las plantas para extraer el contaminante y acumularlo en sus raíces, tallos u hojas (vacuolas). Hay ciertas especies que son capaces de absorber cantidades inusuales de metales en comparación con otras plantas y se las denomina plantas *hiperacumuladoras*. Se han identificado más de 400 especies de *hiperacumuladoras*; por ejemplo *Thlaspi caerulescens*, para el Zn y Cd, que es capaz de tolerar elevadas concentraciones de metal en el medio sin mostrar síntomas de toxicidad, transportándolos a la parte aérea

donde se acumulan en las vacuolas de las células de las hojas (Martínez, 2010). A mayor biomasa de la planta (kg) y mayor concentración de metal que acumula en sus tejidos (g metal/kg planta), mayor será la extracción del elemento del suelo. Una vez terminado el proceso, las plantas son retiradas para evitar que sean consumidas por los animales y que se incorporen a la cadena trófica. Todas estas técnicas pueden potenciarse mediante la formación de complejos de metales en el suelo con agentes quelantes como el EDTA (fitoextracción inducida por quelantes). Finalmente, estas plantas deben ser tratadas, destruidas o recicladas. Si el residuo es un metal valioso se puede rentabilizar económicamente que es lo que se conoce como fitominería.

Fitovolatilización: En este proceso las especies vegetales captan ciertos metales del suelo, los transforman en sus compuestos volátiles mediante procesos biológicos y posteriormente los liberan a la atmósfera. La ventaja de este proceso es que se extraen del suelo sin necesidad de tratar la planta posteriormente, pero se debe tener en cuenta que el contaminante no se elimina sino que se trasporta a otro medio donde puede sedimentar. Existen pocos metales que pueden pasar por este proceso, solo el Mercurio y el Selenio. Este último es transformado y volatilizado por la alfalfa (*Medicago sativa*).

Rizofiltración: Se basa en la capacidad que tienen las raíces de las plantas para eliminar del medio hídrico los metales absorbiendo y acumulándolos posteriormente sin pasar a la parte aérea de las plantas. Esta técnica permite cosechar las raíces y continuar con el proceso de limpieza del agua. Un ejemplo de este proceso se da en la *Brassica juncea* (mostaza india) que elimina Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

El éxito de los tratamientos de fitorremediación está determinado por la selección de las especies vegetales adecuadas para recuperar un suelo determinado, así como de la cuidadosa selección de enmiendas (materia orgánica, agentes quelantes, cal, etc.) que permitan mejorar las propiedades del suelo y fomenten la supervivencia y el crecimiento de las plantas (Clemente et al., 2005).

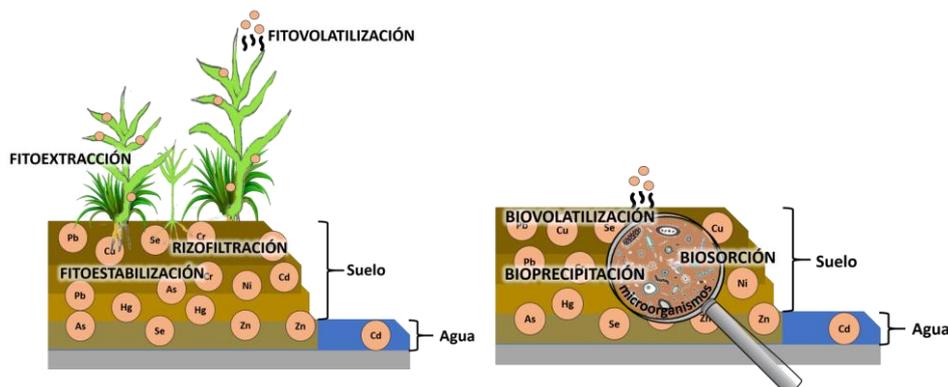


Imagen 1. Fitoremediación y Biotransformación de metales

Últimamente se aboga por los mecanismos simbióticos de biorremediación que utilicen plantas combinadas con algunos microorganismos para aumentar la eficacia de la extracción de metales en suelos y sedimentos. No obstante, el proceso de sinergia entre plantas y microorganismos todavía no es del todo conocido y requiere de futuros estudios adicionales.

5 Ventajas e inconvenientes

La prevención de la contaminación es la forma más eficaz y barata de garantizar que los suelos sean de calidad a largo plazo. Cualquier iniciativa dirigida a prevenir y reducir la contaminación (diseño del producto o proceso, fomentar el reciclado, la gestión de residuos, procesos industriales más limpios etc.) contribuirá a atenuar la presión a la que están sometidos los suelos. Sin embargo para aquellos suelos en que, como consecuencia de la actividad humana, las concentraciones de metales alcanzan valores tóxicos la recuperación es la actuación más adecuada. Entre todos los métodos posibles, los tratamientos biológicos están siendo promovidos por la Unión Europea puesto que resultan más sostenibles y económicos.

Aunque existe un amplio abanico de tecnologías el éxito de la recuperación ambiental está limitado y depende de múltiples factores como la caracterización del emplazamiento contaminado, la extensión y profundidad de la contaminación, el metal pesado, las propiedades del suelo, el objetivo final, etc. Es por ello que se debe tener en cuenta tanto las ventajas como inconvenientes de los tratamientos biológicos frente a los convencionales como los tratamientos físicos y químicos. A continuación, se listan de modo general las principales ventajas e inconvenientes del uso de estos tratamientos.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
1. Bajo coste económico.	1. Tiempo requerido alto (años).
2. Preserva la estructura y fertilidad del suelo. Devuelven al suelo su funcionalidad.	2. Efecto limitado al área cercana a las raíces.
3. Evita el lavado y dispersión de contaminantes.	3. Necesidad de tratar posteriormente las plantas.
4. Tecnología sostenible y ecológica.	4. No siempre presenta una alta efectividad. Incertidumbre.
5. Aceptación social.	5. Riesgo de entrada de metales a la red trófica.
6. Posible valorización del residuo.	
7. Escaso consumo energético.	

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los tratamientos biológicos.

6 Conclusiones

A lo largo de este objeto de aprendizaje hemos visto los distintos tratamientos biológicos que se pueden utilizar para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados. Estos se clasifican en función del organismo que esté actuando (bacterias, hongos o plantas) y del proceso metabólico que predomine (absorción y acumulación, transformación, volatilización, etc.). Estos tratamientos permiten mantener la

funcionalidad del suelo, son más respetuosas con el medio ambiente porque no requieren la adición de otros contaminantes y son económicamente viables.

Cabe recordar que el éxito final de un tratamiento biológico en condiciones reales requiere de una aproximación multidisciplinar que incluya especialistas de diversos campos. Todos estos tratamientos de descontaminación por métodos biológicos, aunque prometedores, requieren todavía de muchos estudios adicionales para conocer en profundidad los mecanismos biológicos responsables, así como las características del sistema suelo-raíz-aire-agua en el que se produce la contaminación y para el que hay que diseñar sistemas específicos de tratamiento en cada caso.

7 Bibliografía

Clemente R., Walker D.J. Bernal M.P. (2005). Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcóllar (Spain): the effect of soil amendments. *Environmental Pollution*, 138: 46-58.

Covarrubias S.A., García Berumen J.A., Peña Cabriales J.J. (2015). El papel de los microorganismos en la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados. *Acta Universitaria*. doi: 10.15174/au.2015.907.

Grant, R.; Grant, C: "Grant and Hackh's chemical dictionary", Ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

Hughes M.F., Beck B.D., Chen Y., Lewis A.S., Thomas D.J. (2011). Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective, *Toxicological Sciences*. Disponible en: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>.

Iimura K., Ito H., Chino M., Morishita T., Hirata H. (1977). Behaviour of contaminant heavy metal in soil-plant system. *Proc. Inst. Sem. Semfia, Tokio*, 357.

Kushwaha A., Hans N., Kumar S., Rani R. (2018). A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology Environment Safety*. 147: 1035-1045.

Martínez-Guijarro R., Pachés M., Romero I., Aguado D. (2021). Sources, Mobility, Reactivity, and Remediation of Heavy Metal(Ioid) Pollution: A Review. *Advance Environmental Engineering Research*. doi:10.21926/aeer.2104033.

Ortiz I., Sanz J., Dorado M., Villar S. (2007). Técnicas de recuperación de suelos contaminados. *Círculo de innovación en tecnologías medioambientales y energía*.

Paredes R. Rodríguez J. (2020). R Revisión sistemática: Especies vegetales en la fitorremediación de suelos contaminados por metales pesados. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12692/64119>

Sires J. (2017). A review of potential zinc and copper pollution sources in the Kenai river watershed. Juneau: Alaska Department of Environmental Conservation. Disponible en: <https://dec.alaska.gov/>.

Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton, D.J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology*, 133-164.