

CONTAMINACIÓN Y REMEDIACIÓN DE SUELOS

Juan Carlos Fernández Caliani
(Editor)



Universidad
de Huelva

MÁSTER
UNIVERSITARIO
EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Huelva

CONTAMINACIÓN Y REMEDIACIÓN DE SUELOS

MÓDULO IV
MÁSTER UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

EDITOR

JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI

AUTORES

JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI

JOSÉ LUIS GÓMEZ ARIZA

MANUEL JESÚS DÍAZ BLANCO

PATRICIA APARICIO FERNÁNDEZ

JOSÉ ANTONIO NIETO ROMERO



Universidad
de Huelva

PRIMERA EDICIÓN, 2004
UNIVERSIDAD DE HUELVA

Prohibida la reproducción parcial o total de esta obra,
ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión
en cualquier forma o por cualquier medio, sea éste electrónico,
mecánico, por fotocopia, por grabación u otros métodos,
sin el permiso previo y por escrito de los titulares del copyright.

COPYRIGHT DEL EDITOR

@ JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI

PRIMERA EDICIÓN: 2004

IMPRESO EN HUELVA, ESPAÑA.

ISBN: 84-688-5865-X

DEPÓSITO LEGAL: H - 30 - 2004

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: PRINCIPIOS DE EDAFOLOGÍA	1
<i>Juan Carlos Fernández Caliani</i>	
1.1. Introducción	1
1.2. Composición del suelo	2
1.2.1. La fase sólida	2
1.2.1.1. Los minerales del suelo	3
1.2.1.2. La materia orgánica	5
1.2.2. La fase líquida	6
1.2.3. La fase gaseosa	8
1.3. Propiedades del suelo	9
1.3.1. Textura	9
1.3.2. Estructura	11
1.3.2.1. Tipos de estructuras	11
1.3.3. Propiedades físicas	13
1.3.3.1. Consistencia	13
1.3.3.2. Porosidad y permeabilidad	13
1.3.3.3. Densidad	13
1.3.3.4. Color	13
1.3.3.5. Temperatura	14
1.3.4. Propiedades físico-químicas	14
1.3.4.1. Capacidad de cambio iónico	14
1.3.4.2. Acidez-Basicidad	16
1.3.4.3. Potencial de oxidación-reducción	17
1.3.4.4. Salinidad	18
1.4. Formación del suelo	18
1.4.1. Factores formadores	18
1.4.1.1. Roca madre	19
1.4.1.2. Clima	21
1.4.1.3. Relieve	21
1.4.1.4. Biota	21
1.4.1.5. Tiempo	22
1.4.2. Procesos de formación	22
1.4.2.1. Meteorización	23
1.4.2.2. Translocación	27
1.4.2.3. Humificación y mineralización	30
1.4.3. El perfil del suelo y sus horizontes	30
1.5. Clasificación y cartografía de suelos	33
1.5.1. Criterios de clasificación y tendencias actuales	33
1.5.1.1. Clasificación de la FAO/UNESCO (1974)	34
1.5.1.2. Clasificación del <i>Soil Survey Staff. Soil Taxonomy</i>	38
1.5.2. Cartografía de suelo	39
1.5.2.1. Unidades cartográfica	39
1.5.2.2. Tipos de mapas	40
1.5.2.3. Metodología cartográfica	42
1.6. Bibliografía	43

CAPÍTULO 2: DEGRADACIÓN DE SUELOS**45***Juan Carlos Fernández Caliani**Patricia Aparicio Fernández (Contaminación por compuestos orgánicos)*

2.1.	Concepto y tipos de degradación	47
2.2.	Degradación física	47
2.2.1.	Sellado y compactación	47
2.2.2.	Erosión	48
2.2.2.1.	Factores de riesgo	48
2.2.2.2.	Evaluación de la erosión	49
2.3.	Degradación química	50
2.3.1.	Fuentes de contaminación	50
2.3.1.1.	Contaminación geogénica	51
2.3.1.2.	Contaminación antropogénica	51
2.3.2.	Agentes y procesos contaminantes	52
2.4.	Acidificación	53
2.5.	Salinización	54
2.5.1.	Naturaleza de las sales	55
2.5.2.	Efectos sobre el suelo y las plantas	56
2.5.3.	Alcalinización	56
2.6.	Contaminación por fertilizantes inorgánicos	57
2.6.1.	Fertilizantes nitrogenados	57
2.6.2.	Fertilizantes fosfatados	58
2.6.3.	Fertilizantes potásicos	59
2.7.	Contaminación por metales pesados	59
2.7.1.	Fuentes de metales pesados	60
2.7.2.	Dinámica de metales pesados en el suelo	63
2.7.3.	Procesos que controlan la movilidad	64
2.7.3.1.	Procesos de sorción	65
2.7.3.2.	Procesos de precipitación-disolución	72
2.7.3.3.	Reacciones de complejación	72
2.7.4.	Toxicidad, disponibilidad y bioacumulación	73
2.7.5.	Especiación	74
2.8.	Contaminación por compuestos orgánicos	76
2.8.1.	Fuentes de contaminantes orgánicos	78
2.8.2.	Riesgos asociados a los compuestos orgánicos	83
2.9.	Bibliografía	89

CAPÍTULO 3: DIAGNÓSTICO Y CARACTERIZACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS**93***Juan Carlos Fernández Caliani**José Luis Gómez Ariza (Métodos y técnicas de análisis)*

3.1.	Introducción	93
3.2.	Marco legislativo	94
3.3.	Inventario de suelos potencialmente contaminados	95
3.4.	Criterios para la declaración de suelos contaminados	96
3.4.1.	Análisis de riesgos	97
3.4.2.	Valores de fondo y niveles genéricos de referencia	99
3.4.3.	Criterios y estándares aplicados en Andalucía	101

3.5.	Caracterización de suelos contaminados	103
3.5.1.	Diseño del muestreo	104
3.5.2.	Evaluación de la calidad ambiental	105
3.6.	Métodos y técnicas de análisis de suelos contaminados	107
3.6.1.	Conservación de las muestras y almacenamiento	107
3.6.2.	Pretratamiento	108
3.6.2.1.	Secado	108
3.6.2.2.	Trituración y tamizado	108
3.6.2.3.	Pulverización	109
3.6.2.4.	Homogenización	109
3.6.2.5.	Desmuestre y cuarteo	109
3.6.3.	Caracterización analítica	109
3.6.3.1.	Determinación de la acidez	109
3.6.3.2.	Determinación de elementos traza	111
3.6.3.3.	Determinación de compuesto orgánicos	119
3.7.	Bibliografía	135

CAPITULO 4: RECUPERACIÓN Y TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS **137**

Manuel Jesús Díaz Blanco

José Antonio Nieto Romero (Estudio de casos prácticos)

4.1.	Introducción	137
4.2.	Técnicas de aislamiento	139
4.2.1.	Disposición en vertederos	139
4.2.2.	Sistemas de aislamiento externo	142
4.2.3.	Sistemas de Solidificación/Estabilización	144
4.2.3.1.	Sistemas térmicos: Vitrificación	145
4.2.3.2.	Sistemas físico-químicos de Solidificación/Estabilización	146
4.3.	Técnicas de extracción	150
4.3.1.	Extracción por fluidos	150
4.3.1.1.	Lavado	150
4.3.1.2.	Extracción ácida	153
4.3.1.3.	Extracción con disolventes	153
4.3.1.4.	Técnicas de Stripping o Arrastre	154
4.3.2.	Aireación	163
4.4.	Técnicas de transformación	165
4.4.1.	Tratamiento químico	165
4.4.1.1.	Oxidación química	165
4.4.1.2.	Descloración con APEG	167
4.4.1.3.	Descloración por adición de CaO	168
4.4.2.	Tratamiento electroquímico	168
4.4.3.	Tratamiento térmico	170
4.4.3.1.	Incineración	170
4.4.3.2.	Desorción térmica	173
4.4.4.	Tratamientos microbiológicos	174
4.4.4.1.	Biorremediación	174
4.4.4.2.	Bioventing	178
4.4.4.3.	Fitorremediación	179
4.5.	Resumen	182

IV

4.6.	Estudio de casos prácticos	183
4.6.1.	Recuperación de suelos contaminados en el Paraje Natural Marismas del Odiel (Huelva)	183
4.6.1.1.	Problemática existente	183
4.6.1.2.	Datos generales de la obra	184
4.6.1.3.	Objeto de la obra	185
4.6.1.4.	Descripción de las actuaciones realizadas	185
4.6.1.5.	Seguimiento analítico	187
4.6.2.	Recuperación del emplazamiento contaminado en FESA-San Jerónimo (Sevilla)	187
4.6.2.1.	Problemática existente	187
4.6.2.2.	Trabajos previos	187
4.6.2.3.	Actuación realizada	189
4.6.3.	Proyecto de recuperación del emplazamiento contaminado de Los Asperones (Málaga)	190
4.6.3.1.	Problemática existente	190
4.6.3.2.	Estudio del medio físico	191
4.6.3.3.	Criterios generales para la recuperación	192
4.6.3.4.	Descripción de las obras realizadas	193
4.6.3.5.	Plan de mantenimiento y gestión posterior a la clausura	194
4.7.	Bibliografía	195

CAPÍTULO 1: PRINCIPIOS DE EDAFOLOGÍA

1.1. Introducción

El suelo es la capa más superficial de la corteza continental, constituida por una mezcla compleja de productos de meteorización y materia orgánica en descomposición, que sirve de soporte a la cubierta vegetal. Desde el punto de vista edafológico se define como un ente natural, organizado e independiente, cuya composición, propiedades y génesis son el resultado de la actuación de una serie de factores activos (clima, biota, relieve y tiempo) sobre un material pasivo (roca madre).

El suelo se considera la interfase entre todos los sistemas terrestres. Se trata de un sistema abierto, complejo, que intercambia materia y energía con la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera (Figura 1.1). Se comporta como un filtro a través del cual se producen y se regulan los flujos de materia y energía.

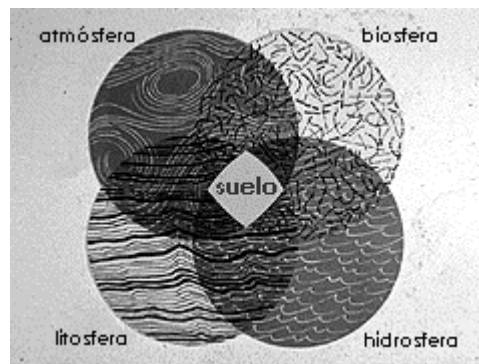


Figura 1.1. El suelo como interfase de sistemas ambientales.

El suelo presenta una organización interna propia (sistema autoorganizativo), con una estructura definida y polifuncional, caracterizada por un sistema poroso que permite la circulación del aire y del agua, lo que facilita la instalación y desarrollo de un gran número de organismos, que realizan sus funciones metabólicas transformando la materia y energía disponibles. Como resultado de diferentes interacciones, el suelo presenta una composición extremadamente compleja y variable, en la que destaca la presencia de componentes muy activos, que constituyen las fracciones fluidas (atmósfera y disoluciones del suelo) y las fracciones coloidales (humus y minerales de la arcilla) que, junto con el elevado número y variedad de microorganismos, explican la rápida capacidad de respuesta de los suelos frente a las modificaciones del medio.

El conjunto de las propiedades físicas (fundamentalmente la estructura porosa), químicas (presencia de superficies muy reactivas) y biológicas (alta actividad metabólica) hacen del suelo un sistema clave, especialmente importante en el control de los ciclos biogeoquímicos superficiales. El suelo actúa como un reactor complejo, capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización o inactivación, almacenamiento y regulación de la concentración en disolución y de la movilidad de un gran número de sustancias, por lo que sirve como barrera protectora de otros medios más sensibles como los hidrológicos y los biológicos.

Por consiguiente, el suelo es un componente esencial del medio ambiente, en el que se desarrolla la vida, y representa el primer eslabón de la cadena trófica. A pesar de su importancia, la calidad ambiental del suelo no ha sido reconocida hasta fechas muy recientes. Durante los años sesenta y setenta se establecieron y desarrollaron programas de calidad ambiental para aguas y atmósfera, sin embargo hasta el final de ese período no se implementaron los primeros instrumentos legales para la protección y mejora de la calidad del suelo en los países más avanzados en políticas ambientales. Este retraso está relacionado probablemente con la dinámica intrínsecamente lenta de los contaminantes en el medio edáfico, en virtud de la cual las relaciones causa-efecto no son tan evidentes como en el agua o en el aire. Así, el suelo era considerado como un medio con capacidad prácticamente ilimitada para almacenar residuos contaminantes sin originar efectos indeseables inmediatos. Sin embargo, algunos episodios contaminantes con consecuencias trágicas para la población pusieron en evidencia lo erróneo de tal suposición y la relativa facilidad con que la carga contaminante de un suelo puede ser transferida a otros sistemas ambientales, con efectos nocivos para la salud pública. Por todo ello, actualmente la contaminación de los suelos es un asunto prioritario en las agendas ambientales de los países desarrollados.

1.2. Composición del suelo

El suelo está formado por un conjunto dinámico y polifásico de constituyentes orgánicos e inorgánicos con continuas interacciones físicas, químicas y biológicas. En efecto, el suelo es un sistema heterogéneo muy complejo, constituido por una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa (Figura 1.2), cuyas proporciones normales representan aproximadamente el 50%, 25% y 25% del volumen del suelo, respectivamente.

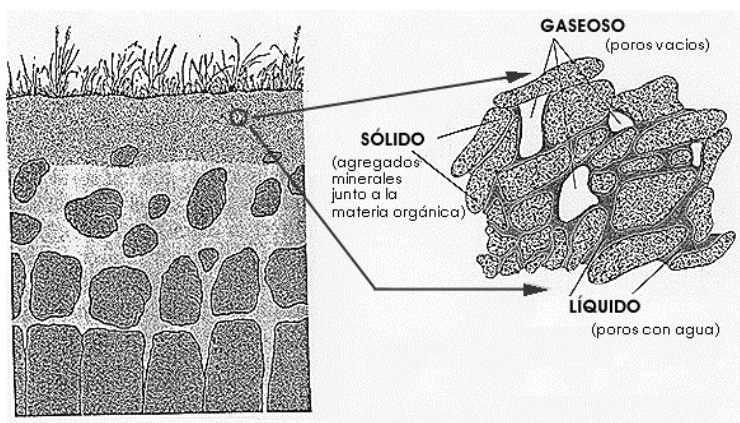


Figura 1.2. Composición y distribución de las fases del suelo.

1.2.1. La fase sólida

La fase sólida es la más estable del suelo, y por tanto la más representativa y mejor estudiada. Se trata de una fase muy heterogénea (Tabla 1.1), formada por componentes esqueléticos, tanto de origen orgánico (fragmentos de raíces y restos de animales), como inorgánicos (minerales primarios de la roca madre), englobados en una matriz o plasma de tamaño de partícula inferior a $2 \mu\text{m}$. Igualmente, el plasma está formado por componentes orgánicos, como el humus (materia orgánica en descomposición), y por componentes inorgánicos entre los cuales se incluyen los filosilicatos de la arcilla y los oxi-hidróxidos de hierro.

Componentes esqueléticos (> 2 µm)		Matriz o plasma (< 2 µm)	
Orgánicos	Inorgánicos	Orgánicos	Inorgánicos
- Fragmentos de raíces - Restos de animales	- Minerales primarios de la roca madre	- Humus	- Minerales de la arcilla - Óxidos de hierro

Tabla 1.1. Principales componentes de la fase sólida del suelo.

1.2.1.1. Los minerales del suelo

La fracción mineral de un suelo común representa 45-49% del volumen total, y 90-99% de la fase sólida (el resto corresponde a la materia orgánica). La composición mineralógica cualitativa es relativamente sencilla, ya que normalmente consiste en unos pocos minerales (Tabla 1.2), esencialmente filosilicatos, carbonatos, oxi-hidróxidos de hierro, aluminio, manganeso y/o titanio, y eventualmente sulfatos (yeso), sulfuros (pirita) y haluros (halita), junto con algunos silicatos primarios de la roca madre, como cuarzo y feldespatos, entre otros (Dixon y Weed, 1989).

Silicatos	Óxidos	Carbonatos	Sulfatos	Sulfuros	Haluros
filosilicatos	de hierro	calcita	yeso	pirita	halita
cuarzo	de aluminio	dolomita	jarosita		
feldespatos	de manganeso				
	de titanio				

Tabla 1.2. Minerales comunes del suelo.

Los filosilicatos son, con diferencia, los minerales más abundantes en los suelos, por tratarse de los componentes mayoritarios de la arcilla. Estos minerales presentan estructuras laminares formadas por capas tetraédricas de extensión indefinida, con los tetraedros compartiendo tres vértices entre sí, resultando una relación Si:O igual a 2,5. De acuerdo con esta disposición espacial, cada lámina Si_2O_5 posee una celda plana con simetría hexagonal. La mayor parte de los filosilicatos contienen grupos OH localizados en el centro de los anillos hexagonales de tetraedros, a la misma cota que los oxígenos de los vértices no compartidos. Además, los filosilicatos contienen cationes para neutralizar las cargas negativas asociadas a las capas tetraédricas. Estos cationes externos se encuentran en coordinación con dos oxígenos apicales y un grupo OH de la capa tetraédrica, formando un triángulo que representa la base de un octaedro XO_6 (donde X es generalmente Al, Mg ó Mg). Por consiguiente, en cada anillo hexagonal se forman tres triángulos de composición $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$, que representan la base de tres octaedros. Esto significa que es posible enlazar una red regular de oxígenos apicales y grupos OH, de composición $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$ a una lámina de octaedros regulares, donde cada octaedro está inclinado sobre uno de sus lados triangulares y comparte vértices con los tetraedros adyacentes. En consecuencia, la estructura general de los filosilicatos está constituida por dos unidades básicas: una capa tetraédrica y una capa octaédrica, conectadas a través de los oxígenos apicales.

La geometría de las láminas tetraédricas (T) y octaédricas (O) es compatible, de tal modo que se pueden unir formando unidades estructurales superiores. Así, en función del modelo resultante de la combinación de diferentes tipos de capas tenemos las estructuras siguientes: a) Estructuras de tipo 1:1 (T-O); b) Estructuras de tipo 2:1 (T-O-T); c) Estructuras de tipo 2:1:1 (T-O-T+O)

Los cationes de la capa octaédrica pueden ser divalentes o trivalentes. Cuando los cationes son divalentes (Mg, Fe⁺⁺), todas las posiciones atómicas de la capa octaédrica están ocupadas, y cada oxígeno o grupo OH está rodeado por tres cationes. La capa que presenta estas características se denomina trioctaédrica. Cuando los cationes son trivalentes (Al, Fe³⁺), una de cada tres posiciones atómicas está vacante para mantener el balance de cargas y, por lo tanto, cada oxígeno o grupo OH está rodeado por sólo dos cationes. Este tipo de capa se denomina dioctaédrica. En las capas tetraédricas y octaédricas pueden producirse sustituciones entre cationes, que normalmente provocan un desajuste de la neutralidad eléctrica de la estructura. La compensación del déficit de carga estructural se realiza mediante la introducción de cationes en el espacio interlaminar (material interlaminar).

La clasificación de los filosilicatos (Tabla 1.3) se basa primeramente en el modelo de combinación de las capas tetraédricas y octaédricas. La diferenciación en grupos de filosilicatos se realiza atendiendo a la naturaleza del material interlaminar, lo que viene determinado por la carga laminar, y finalmente la división en subgrupos se hace en función la naturaleza de la capa octaédrica (dioctaédrica o trioctaédrica).

ESTRUCTURA	MATERIAL INTERLAMINAR	CARGA LAMINAR	GRUPO	MINERALES
1:1	Ninguno	0	Serpentina-Caolín	Crisotilo, antigorita, caolinita, dickita, nacrita, halloysita
2:1	Ninguno	0	Talco-Pirofilita	Talco, pirofilita
	Cationes	0,5-1	Micas	Illita, moscovita, biotita, celadonita, glauconita
	Moléculas de H ₂ O y cationes intercambiables	0,2-0,6	Esmectitas	Montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita,
		0,6-0,9	Vermiculitas	Vermiculita
		variable	Sepiolita-Palygorskita	Sepiolita, palygorskita
2:1:1	Grupos OH	variable	Cloritas	Clinocloro, chamosita

Tabla 1.3. Esquema de clasificación de los filosilicatos.

Los oxi-hidróxidos de hierro son otros componentes esenciales del suelo. Se caracterizan por su colores ocres, pardos y rojizos, tamaño de partícula muy pequeño, baja cristalinidad y gran capacidad de agregación y cementación. Los oxi-hidróxidos de hierro más comunes en los suelos son goethita [FeO(OH)], lepidocrocita [FeO(OH)], ferrihidrita [Fe₅O₇(OH)x4H₂O], hematites (Fe₂O₃), maghemita (Fe₂O₃), y los complejos ferro-orgánicos. Su distribución está condicionada

por la disponibilidad de hierro y por el contenido de materia orgánica del suelo, así como por las condiciones climáticas.

1.2.1.2. La materia orgánica

El suelo presenta una gran biodiversidad, tanto cualitativa como cuantitativa (de 10.000 a 10.000.000 organismos por gramo de suelo para la microflora y de 1.000 a 100.000 para la microfauna). Por otra parte, el suelo contiene restos orgánicos frescos (tejidos vegetales y animales), productos excretados por los organismos, productos de descomposición y compuestos de síntesis. Por consiguiente, la parte orgánica del suelo está constituida por un conjunto complejo de sustancias de origen vegetal y animal, sometidos a un constante proceso de transformación.

En la transformación de los restos orgánicos se pueden diferenciar tres etapas sucesivas:

1º) *Transformación química inicial*. Es la alteración que sufren los restos vegetales antes de caer al suelo. Las hojas son atacadas por los microorganismos en el mismo árbol, y se producen pérdidas de sustancias orgánicas y ciertos elementos químicos (P, N, K, Na).

2º) *Acumulación y destrucción mecánica*. La hojarasca, ramas, tallos, etc. se acumulan sobre el suelo y se van destruyendo mecánicamente, fundamentalmente por la acción de los animales que reducen su tamaño, lo mezclan con la fracción mineral y lo preparan para la siguiente etapa.

3º) *Alteración química*. Se produce una intensa transformación de los materiales orgánicos. Los restos orgánicos pierden rápidamente su estructura celular y se transforman lentamente en un material amorfo que va adquiriendo un color cada vez más oscuro. Los restos transformados se integran con la fracción mineral, formando parte del plasma del suelo. En efecto, la materia orgánica tiende a unirse con la fracción mineral, en particular con los cationes, arcillas y óxidos de hierro y aluminio, formando complejos organominerales, cuyas características se relacionan con la mayor parte de las propiedades físicas y fisico-químicas de los suelos.

Según el grado de alteración, estabilidad química y funciones que desempeñen, la materia orgánica se clasifica en 3 grupos principales:

- a) Restos vegetales y animales no alterados (materia orgánica fresca), en vías de descomposición rápida, con una relación carbono/nitrógeno elevada ($C/N > 10$).
- b) Sustancias orgánicas relativamente simples (aminoácidos, azúcares, alcoholes, etc.) derivadas de la descomposición de vegetales y animales, y elaboradas por los microorganismos.
- c) Humus propiamente dicho, que es el producto final de las transformaciones oxidativas que sufren las sustancias orgánicas del suelo. Se trata de un conjunto muy complejo de compuestos orgánicos coloidales, de color oscuro, que se comporta como un coloide molecular hidrófilo, con una relación C/N próxima a 10, elevada superficie específica, y con cargas eléctricas negativas cuando se halla en una suspensión acuosa.

Desde un punto de vista global (evolución, morfología, propiedades, unión a la fracción mineral) el material orgánico se clasifica en tres tipos básicos de humus: a) *Mor* o humus bruto (la materia orgánica está muy poco transformada); b) *Moder* (mayor transformación de la materia orgánica); y c) *Mull* o humus elaborado (la materia orgánica está muy evolucionada).

La fracción orgánica es variable según el clima y tipo de suelo, pero normalmente su proporción es muy inferior a la fracción mineral (entre 2 y 5% del suelo en las regiones húmedas, menos del 0.5% en suelos áridos y más del 95% en turberas). En cualquier caso, se concentra en el horizonte superficial y disminuye gradualmente con la profundidad, a excepción de determinados tipos de suelos. Por ejemplo, en los suelos de pradera el contenido en materia orgánica es mayor que en los de bosque y alcanza niveles más profundos.

La materia orgánica es vital para el funcionamiento del suelo, ya que constituye un factor determinante de la fertilidad y de resistencia frente a la erosión. Las propiedades del suelo sobre las que más influencia tiene la materia orgánica son la estabilidad, el tamaño y la distribución de los agregados, la densidad, la humedad y el régimen térmico. En efecto, la materia orgánica confiere al suelo un color oscuro característico, y una estructura grumosa estable, de elevada porosidad, que favorece la permeabilidad. Al mismo tiempo, tiene una gran capacidad de retención de agua, lo que facilita el asentamiento de la vegetación y con ello aminora la acción de los agentes erosivos. De otro lado, la materia orgánica tiene una gran capacidad para fijar iones de la solución del suelo y almacenar nutrientes. Además, produce compuestos orgánicos que tienden a acidificar el suelo, y en consecuencia favorece la alteración de los minerales. Por último, la materia orgánica protege al suelo de la contaminación ya que tiene capacidad para adsorber plaguicidas y otros contaminantes, garantizando la cohesión y la capacidad de amortiguación del suelo, lo que contribuye a limitar que la contaminación difusa del suelo afecte a las aguas subterráneas

1.2.2. La fase líquida

La fase líquida del suelo es una solución acuosa de composición química variable, constituida por el agua atmosférica y los fluidos procedentes de la alteración de los minerales y de la materia orgánica. La solución del suelo proporciona los nutrientes a las plantas y es el medio en el que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones químicas. Por consiguiente, su papel es primordial, tanto en la formación del suelo (interviene en la meteorización y translocación de sustancias) como en la fertilidad (*donde no hay agua, no hay suelos*).

La solución del suelo es el medio de dispersión que envuelve a las partículas individuales del suelo, rellenando los poros o espacios intersticiales. La fase líquida circula a través del sistema poroso del suelo en constante competencia con la fase gaseosa (Figura 1.3). Los cambios climáticos estacionales, y concretamente el régimen de precipitaciones, modifican los porcentajes de cada fase en el suelo.

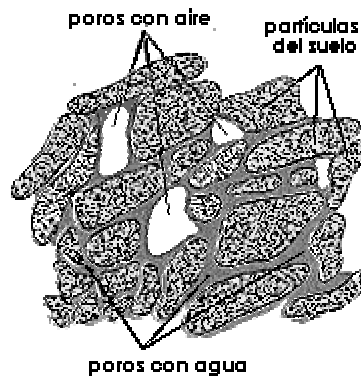


Figura 1.3. Competencia de las fases líquida y gaseosa por los espacios intersticiales de las partículas del suelo.

El agua del suelo está sometida a dos tipos de fuerzas de acción opuesta. Las fuerzas de succión tienden a retener el agua en los poros, mientras que la fuerza de la gravedad tiende a desplazarla hacia horizontes más profundos. Cuando el potencial de succión es mayor que el potencial gravitacional el agua queda retenida en los poros, pero si el potencial de succión es menor que el gravitacional el agua se desplaza en sentido descendente. El agua también puede moverse en sentido ascendente por el efecto de la capilaridad (especialmente en los suelos de climas áridos), y por gradientes de humedad (los horizontes profundos son más húmedos por encontrarse protegidos de la evapotranspiración y absorción de las plantas). Normalmente en el suelo existe un gradiente de humedad, debido a que todos los horizontes no presentan el mismo grado de humedad en un momento determinado. La curva que refleja el estado de humedad del suelo en función de la profundidad se denomina perfil hídrico. El perfil hídrico de un suelo varía a lo largo del año. Por otra parte, el agua no sólo se mueve en sentido vertical, también puede desplazarse lateralmente, sobre todo en los relieves colinados y montañosos.

En función del diámetro medio de los poros, en el suelo pueden diferenciarse diferentes tipos de agua (Tabla 1.4):

- a) *Agua estructural*. Es el agua contenida en la estructura en los minerales del suelo (principalmente en los filosilicatos de la arcilla). Se puede liberar mediante reacciones de deshidratación.
- b) *Agua higroscópica*. Es el agua procedente directamente de la atmósfera. Forma una fina película, de pocas moléculas de espesor, que recubre a las partículas del suelo. Está fuertemente retenida, es inmóvil, y no es asimilable (absorbible) por las plantas.
- c) *Agua capilar*. Este tipo de agua está contenida en los tubos capilares del suelo, y puede ser absorbible por las plantas. El agua capilar absorbible se encuentra en tubos capilares de 0.2-8 micras, puede moverse apreciablemente, y constituye la principal reserva de agua durante los períodos secos. El agua capilar no absorbible se introduce en los tubos capilares más pequeños (<0.2 micras) y está fuertemente retenida.
- d) *Agua gravitacional*. Es el agua que se desplaza por el sistema poroso del suelo a favor de la fuerza de gravedad, ocupando temporalmente los espacios vacíos. El agua gravitacional puede

ser de flujo lento o de flujo rápido, en función de su velocidad de circulación. El agua gravitacional de flujo lento circula por poros comprendidos entre 8 y 50 micras de diámetro, y tarda de 10 a 30 días en atravesar el suelo, durante los cuales es utilizable por las plantas. El agua gravitacional de flujo rápido circula por los poros mayores de 50 micras (macroporos) hasta el subsuelo, pudiendo alcanzar el nivel freático. Es un agua inútil, ya que cuando está presente en el suelo los poros se encuentran totalmente saturados, y las raíces de las plantas no pueden absorberla.

Clase de agua	Diámetro de poro (mm)	Diámetro de partícula (mm)
Agua higroscópica	No rellena poros	-
Agua capilar	< 0,008	< 0,05 (limos y arcillas)
Agua gravitacional de circulación lenta	0,008 – 0,05	0,05 – 0,02 (arena fina)
Agua gravitacional de circulación rápida	> 0,05	> 0,02 (arena media)

Tabla 1.4. Tipos de agua en el suelo en función del diámetro de los poros.

1.2.3. La fase gaseosa

La fase gaseosa es muy importante para la respiración de los organismos y para el desarrollo de las reacciones de oxidación, sin embargo es la menos estudiada debido a que resulta muy difícil de muestrear y analizar.

Se localiza en los poros del suelo en competencia con la fase líquida, y presenta una composición química similar a la del aire atmosférico, pero mucho menos constante (Tabla 1.5).

Componentes	Aire atmosférico (%)	Aire suelo (%)
Oxígeno	21	10-20
Nitrógeno	78	78,5-80
Dióxido de carbono	0,03	0,2-3
Vapor de agua	variable	en saturación

Tabla 1.5. Composición media de la fase gaseosa de la atmósfera y del suelo.

En la fase gaseosa del suelo hay menos oxígeno y más CO₂ que en el aire. Esto se debe a la respiración de las plantas, actividad de los microorganismos, procesos de mineralización, y reacciones de oxidación, entre otros procesos que implican consumo de oxígeno y liberación de CO₂. Por otra parte, la composición media de la fase gaseosa del suelo varía con la profundidad y con los cambios estacionales. En los períodos de mayor actividad biológica (primavera y otoño), contiene menos oxígeno y más CO₂.

El oxígeno es importante para el metabolismo de las plantas porque su presencia es necesaria para el crecimiento de algunas bacterias y otros organismos responsables de la descomposición

de la materia orgánica. La presencia de oxígeno también es vital para el crecimiento de las plantas, ya que su absorción por las raíces es necesaria para los procesos metabólicos.

El aire del suelo está en continuo intercambio con el aire atmosférico, y gracias a esta constante renovación la atmósfera del suelo no se vuelve irrespirable. Este intercambio puede realizarse mediante los siguientes mecanismos:

a) Movimiento en masa. Se debe a variaciones de temperatura y de presión entre las distintas capas del suelo, y entre éste y la atmósfera. Estos gradientes son los responsables de la dinámica del aire en el suelo.

b) Difusión. La superficie del suelo actúa como una membrana permeable que permite el paso de los gases. Se intercambian selectivamente los gases del suelo con los de la atmósfera para tratar de equilibrar su composición. Así, cuando en el suelo aumenta la proporción de CO₂, se produce su difusión a la atmósfera y viceversa.

1.3. Propiedades del suelo

1.3.1. Textura

El suelo está constituido por partículas de tamaño arena (diámetro entre 2 y 0,05 mm), limo (0,05-0,002 mm) y arcilla (<0,002 mm). La textura general del suelo está determinada por las proporciones de las diferentes partículas constituyentes según su tamaño. Por lo tanto, la textura representa la composición granulométrica del suelo. Cada término textural corresponde con una determinada composición cuantitativa de arena, limo y arcilla. En esta terminología se prescinde del contenido de grava (partículas de tamaño superior a 2 mm). Las clases texturales se definen de una manera gráfica en un diagrama triangular que representa los valores de las tres fracciones (Figura 1.4).

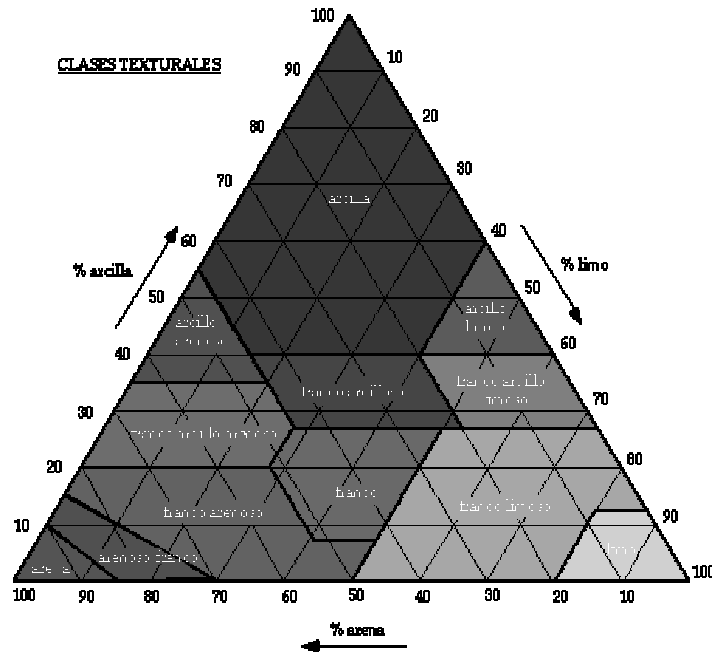


Figura 1.4. Diagrama triangular para la representación gráfica de la clase textural de un suelo.

Para determinar la textura de un suelo se realiza un tamizado para extraer las arenas, mientras que la sedimentación en fase acuosa es el método normal de separación de los limos y de las arcillas. Previamente a la separación granulométrica conviene desagregar las partículas, ya sea con métodos físicos (trituration suave, agitación lenta, ultrasonidos, etc.) o químicos (eliminación de agentes cementantes como la materia orgánica, los carbonatos y los óxidos de hierro, dispersión de las arcillas con hexametáfosfato sódico, etc.)

El análisis granulométrico puede aportar información muy valiosa para interpretar la génesis y las propiedades de los suelos, en relación con los siguientes aspectos:

a) Génesis del suelo y grado de evolución. La textura original de la roca madre se conserva mejor cuanto más joven sea el suelo. El clima tiende a condicionar la textura en función de su régimen termo-pluviométrico (los climas húmedos y templados favorecen las texturas arcillosas). El relieve condiciona el transporte de las partículas. El tiempo de actuación de los procesos edáficos favorece el aumento de la fracción arcilla. De otro lado, la relación entre la cantidad de arcilla en el material original y en cada uno de los horizontes del suelo es un indicador del grado de evolución.

b) Propiedades del suelo. La mayoría de las propiedades físicas, químicas y físico-químicas están influenciadas por la granulometría, tales como estructura, color, consistencia, porosidad, permeabilidad, hidromorfía, retención de agua, lavado, capacidad de cambio, reserva de nutrientes, etc. Los suelos arenosos son inertes desde el punto de vista químico y carecen de propiedades coloidales. En cuanto a las propiedades físicas, presentan mala estructuración, buena aireación, muy alta permeabilidad y nula retención de agua. Por el contrario, los suelos arcillosos son muy reactivos, adsorben iones y moléculas, están bien estructurados, pero son impermeables y retienen mucha agua. Los suelos limosos tienen nula estructuración, sin propiedades coloidales, son impermeables y con mala aireación. Los suelos francos están mejor equilibrados pues poseen propiedades compensadas.

c) *Propiedades agrológicas*. La textura del suelo afecta en gran medida a su productividad. Los suelos arenosos suelen ser incapaces de almacenar agua suficiente para permitir el normal desarrollo de las plantas, y pierden grandes cantidades de nutrientes por lixiviación. Los suelos que contienen una elevada proporción de partículas finas son excelentes depósitos de agua y nutrientes. Sin embargo, los suelos muy arcillosos tienen un exceso de agua y una textura viscosa que dificultan el cultivo.

d) *Clasificación y evaluación de suelos*. La textura es un carácter discriminante ampliamente utilizado para clasificar los suelos y evaluar su calidad.

1.3.2. Estructura

Las partículas del suelo no se encuentran aisladas, sino que forman unos agregados estructurales denominados *peds* (terrones). La estructura define la disposición y el estado de agregación de las partículas constituyentes del suelo. Se trata de un parámetro importante, que afecta al movimiento de materia en el suelo.

Los principales agentes responsables de la estructura del suelo son las características hídricas, la textura y la materia orgánica. No obstante, también influyen el pH, el contenido de carbonatos y oxi-hidróxidos de Fe, la actividad biológica, etc. La estabilidad estructural es la resistencia que oponen las partículas a disgregarse en condiciones de humedad. El principal agente destructor de la estructura es el agua.

1.3.2.1 Tipos de estructuras

a) *Estructura particular*. Suelos compuestos por partículas individuales, sin estructuración. Realmente no se trata de una estructura propiamente dicha, pero se le asigna el término para describir el estado de desagregación del suelo. Es típica de los suelos arenosos, fácilmente penetrables.

b) *Estructura masiva*. Los agregados están consolidados en una masa uniforme, sin diferenciación, con cierto porcentaje de arcillas y materia orgánica. Resulta difícil penetrar en seco. Es propia de materiales que no han sufrido procesos edáficos.

c) *Estructura cementada*. Los agregados han sido deformados, comprimidos o uniformados debido a un continuo pisoteo o laboreo.

d) *Grumosa o migajosa*. Los agregados o grumos son redondeados y no se ajustan a los agregados vecinos, dejando huecos favorables para la penetración de las raíces. Es el resultado de la acción de las raíces y la descomposición de la materia orgánica fresca. Es propia de los horizontes A, ricos en materia orgánica.

e) *Granular*. Es similar a la migajosa pero con los agregados más compactos. Se forma cuando los agregados presentan una baja porosidad, debido al predominio de la arcilla sobre la materia orgánica. Es propia de horizontes A de suelos pobres en materia orgánica.

f) *Poliédrica o angular*. Los agregados presentan una forma poliédrica equidimensional, con superficies planas, aristas afiladas y vértices punzantes. Los agregados encajan perfectamente unos en otros, dejando un sistema de grietas. Es típica de los horizontes arcillosos.

g) *Subpoliédrica o subangular*. Los agregados tienen forma poliédrica equidimensional, con superficies no muy planas, aristas romas y sin vértices. Las caras de los agregados se ajustan moderadamente a las de los agregados vecinos. También se encuentra en los horizontes arcillosos pobres en materia orgánica.

h) *Prismática*. Los bloques se desarrollan preferentemente en dirección vertical, adoptando la forma de un prisma. Está presente en los horizontes más arcillosos.

i) *Columnar*. Es una variedad de estructura prismática, pero los prismas presentan su cara superior redondeada. Estructura muy rara, propia de suelos salinos sódicos.

j) *Laminar o esquistosa*. Estructura con agregados en cuyas dimensiones predominan los ejes horizontales. Es propia de horizontes inferiores, heredada de materiales parentales esquistosos.

Un esquema de los principales tipos estructurales se muestra en la figura 1.5.

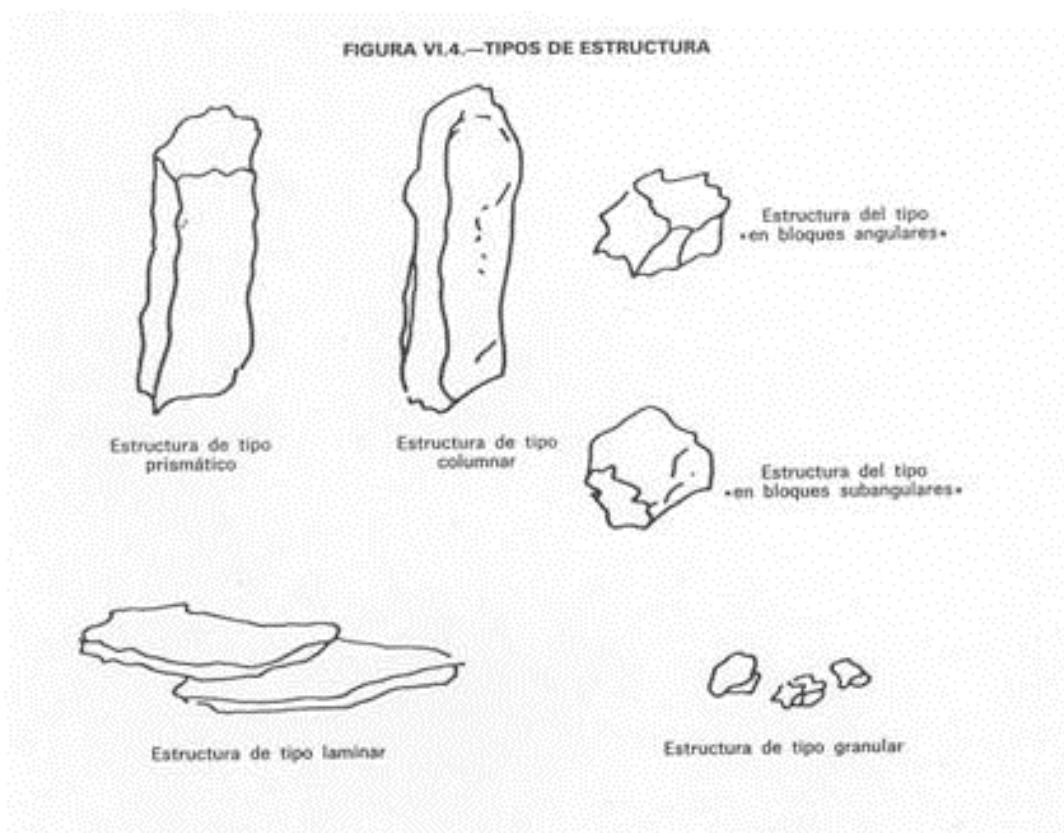


Figura 1.5. Principales tipos de estructuras del suelo.

1.3.3. Propiedades físicas

1.3.3.1. Consistencia

En función de su contenido en agua, el suelo puede presentar 4 estados diferentes de consistencia: a) líquido; b) plástico; c) semisólido; y d) sólido. Los límites de transición que separan los cuatro estados de consistencia se conocen como límites de Atterberg. Los límites entre los estados líquido, plástico, semisólido y sólido se denominan, respectivamente, límites líquido, plástico y de retracción. Estos límites se expresan en humedad, es decir en peso de agua por unidad de peso del suelo seco en los estados de transición. La diferencia entre el contenido de humedad en el límite líquido y en el límite plástico se denomina índice de plasticidad, y expresa el intervalo de humedad en el cual el suelo tiene un comportamiento plástico. El índice de plasticidad es función de la cantidad de arcilla en el suelo.

1.3.3.2. Porosidad y permeabilidad

La porosidad representa el porcentaje total de huecos existentes en el suelo con respecto al volumen total. Es un parámetro importante porque de él depende el comportamiento del suelo frente a las fases líquida y gaseosa, y por tanto es vital para la actividad biológica. Según el tamaño de los poros, existen 3 tipos de porosidad (Luxmoore, 1981): a) microporosidad (<0,01 mm), donde el flujo capilar es dominante; b) mesoporosidad (0,01-1 mm), donde tiene lugar el flujo gravitacional; y c) macroporosidad (>1 mm) donde domina el flujo canalizado.

La permeabilidad representa la facilidad de circulación del agua en el suelo. Es un parámetro muy importante, que influye en la velocidad de edafización y en la actividad biológica, y está condicionado fundamentalmente por la textura y la estructura. Se evalúa por la velocidad de infiltración de un determinado caudal de agua por unidad de tiempo. Valores de dm/hora corresponden a suelos muy permeables, valores de cm/hora son típicos de suelos permeables y de mm/hora de suelos poco permeables. La velocidad de infiltración depende de las condiciones de humedad. Cuando el suelo se encuentra seco la infiltración tiene sus máximos valores; conforme está más húmedo su capacidad de admitir agua es cada vez menor hasta que en condiciones de saturación total alcanza un valor constante.

1.3.3.3. Densidad

La densidad se define como la masa por unidad de volumen. Ahora bien, dado el carácter poroso del suelo, conviene distinguir entre la densidad de sus componentes sólidos y la del conjunto, incluyendo los espacios intersticiales. Por ello hay que referirse a dos tipos de densidad: real y aparente. La densidad real de un suelo es la media de sus partículas constituyentes sólidas, mientras que la densidad aparente representa la masa de una unidad de volumen de suelo seco, incluyendo tanto a la fase sólida como a la gaseosa englobada. La densidad aparente es muy variable según el tipo de suelo, e incluso según los horizontes, ya que depende del volumen de los poros, y por tanto refleja la compactación y facilidad de circulación de las fases fluidas del suelo (gas y agua).

1.3.3.4. Color

Es una propiedad fácil de observar en el campo. La regla general, aunque con excepciones, es que los suelos oscuros son más fértiles que los claros. La oscuridad suele ser resultado de la

presencia de grandes cantidades de materia orgánica. A veces, sin embargo, los suelos oscuros o negros deben su tono a determinados minerales o bien a una humedad excesiva; en estos casos, el color oscuro no es un indicador de fertilidad. Los colores más comunes son:

- *Oscuro o negro*. Se debe normalmente a la materia orgánica. Cuando esta localizado en nódulos y películas se atribuye a la presencia de compuestos de manganeso.
- *Blancuzco*. Debido a la presencia de carbonatos, yeso o sales más solubles.
- *Pardo amarillento*. Los agentes cromóforos son los óxidos de hierro hidratados, unidos a la arcilla y a la materia orgánica.
- *Rojo*. Se debe a la presencia de óxidos férricos, como hematites.
- *Abigarrados*. Están relacionados con la presencia de compuestos ferrosos y férricos, en suelos bajo condiciones alternantes de reducción y oxidación.
- *Grisés verdosos-azulados*. Se deben a los compuestos ferrosos y arcillas saturadas con Fe^{++} . Son indicativos de una intensa hidromorfía.

El color del suelo se mide por comparación con unos colores estándar recogidos en las tablas Munsell. Un color se representa por el indicativo de su matiz seguido de los valores de la intensidad y de la pureza, separados por una barra. Así, 5YR 3/4 corresponde a un color naranja de intensidad 3 y de pureza 4.

1.3.3.5. Temperatura

La temperatura del suelo afecta a la tasa de evaporación de agua y contaminantes volátiles, e influye en la actividad microbológica. Está directamente relacionada con la temperatura del aire atmosférico de las capas próximas al suelo. Se acepta que la temperatura del suelo a 50 centímetros de profundidad es equivalente a la del aire atmosférico más 1 grado centígrado (Taylor & Jackson, 1986). La temperatura del suelo, como la del aire, está sometida a cambios estacionales y diurnos. Estas oscilaciones se van amortiguando hacia los horizontes profundos. La distribución de la temperatura con la profundidad constituye el perfil térmico.

1.3.4. Propiedades físico-químicas

1.3.4.1. Capacidad de cambio iónico

El cambio iónico es un proceso reversible regido por las leyes que gobiernan el equilibrio químico, mediante el cual las partículas sólidas del suelo (esencialmente minerales de la arcilla) adsorben iones de la solución acuosa circundante, liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes. Según la naturaleza de los iones intercambiables se tiene dos tipos de reacciones:



Así pues, la capacidad de cambio iónico representa la cantidad de iones que un mineral de la arcilla puede adsorber e intercambiar con la solución del suelo, expresado en términos de equivalente químico. Más exactamente, la capacidad de cambio iónico se expresa en miliequivalentes (meq) por cada 100 gramos de suelo, o centimoles por kilogramo (cmol/kg).

Las causas que originan el intercambio iónico son los desequilibrios eléctricos que se producen como consecuencia de los siguientes fenómenos: a) sustituciones iónicas dentro de la estructura cristalina, b) enlaces insaturados en los bordes y superficies cristalinas, y c) disociación de los grupos hidroxilo.

Las sustituciones iónicas crean una carga estructural permanente, negativa, que representa el 80% de la carga neta de la partícula. Esta carga es independiente de la actividad química del medio. En cambio, las cargas generadas en los bordes activos de las partículas y por disociación de grupos hidroxilo son variables en función del pH, y representan el 20% de la carga total. La neutralización de las cargas se realiza mediante una adsorción de iones en la superficie cristalina de las partículas arcillosas, así como en los espacios interlaminares u otros espacios abiertos de la estructura. Este fenómeno reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas, disminuyendo la energía libre del sistema.

Las partículas arcillosas pueden adsorber distintos iones simultáneamente, pero no todos los iones adsorbidos son intercambiables. Los cationes que frecuentemente ocupan las posiciones de cambio son: Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{++} , NH_4^+ , Mn^{++} , Cu^{++} y Zn^{++} . En los suelos ácidos predominan el H^+ y el Al^{3+} , mientras que en los suelos alcalinos predomina el Na^+ y en los neutros el Ca^{++} .

La capacidad de cambio iónico es variable entre menos de 10 meq/100 g, para las arcillas de menor superficie específica, y unos 200 meq/100 g para las vermiculitas (Tabla 1.6). La materia orgánica es otro componente del suelo con una gran capacidad de cambio iónico (hasta 300 meq/100 g) debido a la disociación de los grupos OH y COOH.

Mineral	Superficie específica (m^2/g)	Capacidad de cambio iónico (meq/100 g)
Cloritas	25-40	10-40
Caolinita	7-30	3-22
Illita	65-100	20-50
Esmectitas	700-800	80-150
Vermiculitas	700-800	100-200

Tabla 1.6. Superficie específica y capacidad de cambio iónico de algunos minerales de la arcilla.

Las reacciones de cambio iónico tienen una gran importancia en el medio edáfico, ya que controlan la disponibilidad de nutrientes para las plantas (K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , entre otros), intervienen en los procesos de floculación-dispersión de la arcilla, y por consiguiente en el desarrollo de la estructura y estabilidad de los agregados, y determina el papel del suelo como sistema de depuración natural al retener elementos potencialmente contaminantes.

1.3.4.2. Acidez-Basicidad

Los hidrogeniones se encuentran disueltos en la solución del suelo pero también existen en el complejo de cambio de algunas fases sólidas, razón por la cual se diferencian dos tipos de acidez: activa o real (en solución) y de cambio o de reserva (para los iones adsorbidos). Si se eliminan H^+ de la solución se liberan otros tantos H^+ adsorbidos, por lo que existe un equilibrio dinámico. Por lo tanto, el suelo muestra una fuerte resistencia a cualquier modificación de su pH, es decir está fuertemente tamponado.

El pH del suelo depende de la naturaleza de la roca madre, de la actividad biológica, de las precipitaciones (tienden a acidificar al suelo y desaturarlo al intercambiar los H^+ del agua de lluvia por los cationes cambiabiles), y del complejo adsorbente. El *Soil Survey Staff* (1993) clasifica a los suelos en diferentes clases de acuerdo con el pH (Tabla 1.7).

Clase	pH
Ultra-ácido	<3,5
Extremadamente ácido	3.5-4.4
Muy fuertemente ácido	4.5-5.0
Fuertemente ácido	5.1-5.5
Moderadamente ácido	5.6-6.0
Ligeramente ácido	6.1-6.5
Neutro	6.6-7.3
Ligeramente alcalino	7.4-7.8
Moderadamente alcalino	7.9-8.4
Fuertemente alcalino	8.5-9.0
Muy fuertemente alcalino	>9.0

Tabla 1.7. Clasificación del suelo en función del pH.

El pH influye en las propiedades y fertilidad del suelo. La asimilación de nutrientes puede estar condicionada por el pH, ya que algunos elementos se insolubilizan en determinadas condiciones de acidez, y no son absorbibles por las plantas. El rango óptimo de pH para el crecimiento de los vegetales varía entre 6.0 y 7.5 (entre ligeramente ácido y neutro), dado que la mayor parte de las sustancias nutritivas están disponibles en este intervalo.

1.3.4.3. Potencial de oxidación-reducción (Eh)

Las condiciones redox del suelo tienen gran importancia en los procesos de meteorización, y también condicionan la actividad biológica y la disponibilidad de ciertos elementos nutritivos.

En el suelo existe un equilibrio entre los agentes oxidantes y reductores. La materia orgánica se encuentra reducida y tiende a oxidarse, y al oxidarse tiende a reducir a otros componentes del suelo. Por otra parte, muchos elementos químicos presentan diferentes valencias, entre los cuales se encuentran Fe, Mn, S y N, por lo que se oxidan o reducen según el ambiente predominante. La movilidad de muchos metales pesados varía con el estado de oxidación.

En los suelos normales el ambiente es aireado, y por lo tanto la tendencia general es oxidante, con valores de Eh positivos, aunque localmente pueden existir condiciones reductoras. Por ejemplo, en los suelos hidromorfos la saturación en agua tiende a provocar un ambiente reductor. Según la EPA, el suelo se encuentra altamente oxidado a valores de Eh superiores a +400 mV, y altamente reducido a valores inferiores a -100 mV.

El potencial redox junto con el pH son las variables máster del medio químico superficial, pues delimitan los campos de estabilidad del agua y de los componentes del suelo (Figura 1.6).

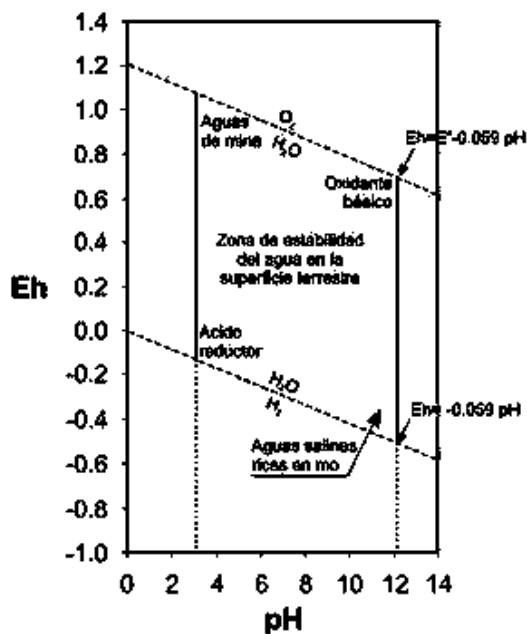


Figura 1.6. Diagrama Eh-pH con demarcación del campo de estabilidad del agua en condiciones ambientales.

1.3.4.4. Salinidad

La salinidad es la consecuencia de la presencia en el suelo de sales más solubles que el yeso. Las sales solubles se encuentran tanto en la fase sólida como en la fase líquida, por lo que tienen una extraordinaria movilidad. La salinización natural del suelo es un fenómeno asociado a condiciones climáticas de aridez y a la presencia de materiales originales ricos en sales, como ciertas margas. No obstante, existe una salinidad adquirida por el riego prolongado con aguas de elevado contenido salino, en suelos de baja permeabilidad y bajo climas secos o subhúmedos.

La conductividad eléctrica, medida en decisiemens por metro (dS/m), es el parámetro más utilizado para estimar la salinidad. Se basa en la velocidad con que la corriente eléctrica atraviesa una solución salina, la cual es proporcional a la concentración de sales en solución. Según la EPA, en función de la conductividad eléctrica, los suelos se clasifican en: a) no salinos (0-2 dS/m); b) ligeramente salinos (2-4 dS/m); c) moderadamente salinos (4-8 dS/m), d) muy salinos (8-16 dS/m); y e) extremadamente salinos (>16 dS/m).

1.4. Formación del suelo

La formación y desarrollo del suelo es un fenómeno evolutivo muy complejo, en el que intervienen procesos de distinta naturaleza, regulados por factores geológicos, climáticos, físico-químicos, biológicos y antrópicos, tales como la roca madre, el régimen termo-pluviométrico, el relieve, los organismos y tiempo de actuación de los procesos. Esta concepción del suelo se puede expresar mediante la siguiente relación:

$$S = f(r, cl, o, p, t)$$

donde S es el suelo, r la roca madre, cl el clima, o los organismos, p el relieve, y t el tiempo.

Según esto, para una determinada combinación de factores formadores sólo puede existir un determinado tipo de suelo (teóricamente, la misma combinación de factores origina siempre el mismo tipo de suelo independientemente del lugar geográfico). Además, la magnitud de cualquiera de las propiedades del suelo, como por ejemplo el pH, el contenido de arcillas, la porosidad, etc, está determinada por la combinación de estos factores.

Para evaluar la influencia de un factor formador en las propiedades del suelo, es suficiente mantener constantes el resto de factores. Así, para estimar la importancia del tiempo, la ecuación fundamental queda así:

$$S = f(t) r, cl, o, p$$

siendo r , cl , o y p constantes, lo cual significa que la modificación de cualquier propiedad del suelo depende exclusivamente del tiempo. Si variamos el tiempo irán apareciendo una secuencia de suelos, cada vez más evolucionados, cuyas propiedades serán una consecuencia directa de la edad. Esto se denomina cronosecuencia. Por otra parte, si aislamos el factor roca madre, y se mantienen constantes todos los demás, se habla de litosecuencia. Por analogía, aislando el factor relieve tenemos una toposecuencia o catena, si el único factor variable es el clima tenemos una climosecuencia, y finalmente la acción de los organismos se representa por una biosecuencia.

1.4.1. Factores formadores

1.4.1.1. Roca madre

La roca madre constituye la fuente de las fases sólidas del suelo. Generalmente, los minerales del suelo proceden directa o indirectamente de la roca madre. La influencia de las rocas en los componentes y propiedades del suelo es muy marcado para los suelos más jóvenes, pero esta relación es cada vez menos patente conforme va transcurriendo el tiempo.

En función de la estabilidad de los minerales, se diferencian tres tipos de mecanismos de procedencia:

a) *Herencia*. Los minerales más estables de la roca madre, como por ejemplo el cuarzo, pasan al suelo prácticamente sin transformarse mediante este mecanismo.

b) *Alteración*. Este mecanismo transforma los minerales inestables bajo condiciones edáficas en minerales secundarios más estables, heredando una parte significativa de su composición química y/o armazón estructural.

c) *Neoformación*. Los minerales secundarios se originan a partir de la precipitación de soluciones saturadas en determinados iones, o por envejecimiento y cristalización de fases coloidales.

Los principales parámetros de la roca madre que inciden en la formación y evolución de los suelos son la composición mineralógica y la granulometría.

- *Composición mineralógica*. En general, la susceptibilidad de los componentes minerales de las rocas (esencialmente silicatos) depende de la estructura cristalina y de las fuerzas de enlace predominantes. Las rocas que contienen minerales inestables en condiciones supergénicas evolucionan fácil y rápidamente para formar suelos. Por el contrario, aquellas rocas que contienen minerales resistentes apenas llegan a edafizarse, aunque estén expuestas durante largo tiempo a la meteorización.

- *Granulometría*. Las rocas de grano grueso normalmente presentan mayor resistencia a la alteración. En efecto, cuanto mayor es el tamaño de grano menos representa el área superficial frente al volumen total del grano, y por lo tanto la superficie específica expuesta a la meteorización es inferior.

1.4.1.2. Clima

El clima regula el aporte de agua al suelo, así como su temperatura. Ambos factores (humedad y temperatura) ejercen una influencia fundamental en los procesos básicos de formación de los suelos. En efecto, la disponibilidad y el flujo de agua regulan la velocidad de desarrollo de la mayoría de los procesos edáficos. Por ello, la intensidad de percolación se considera un factor decisivo en la formación del suelo (condicionada por factores climáticos, cantidad y distribución anual de las precipitaciones, y algunos parámetros edáficos como la permeabilidad). La intensidad de percolación indica si en un suelo se produce exceso de agua para translocar materiales, o bien si el agua queda retenida sin que apenas se desplace hacia los horizontes profundos. La intensidad de la alteración, los procesos edáficos, el tipo de horizontes y el espesor del suelo son muy diferentes, en función de que los suelos sean percolantes (abundante infiltración de agua) o subpercolantes.

Por otra parte, el clima también influye directamente en la composición del suelo. La proporción de arcillas y su composición mineralógica reflejan el régimen climático, y en consecuencia las condiciones de lixiviación y drenaje. En efecto, el porcentaje de arcilla del suelo aumenta con la precipitación y con la temperatura medias anuales (Figura 1.7), y la composición mineralógica es diferente según la disponibilidad de agua. Así, en las regiones húmedas predominan los óxidos de hierro y/o aluminio y las arcillas caoliníferas, mientras que en las regiones áridas y semiáridas los suelos están compuestos principalmente por arcillas illíticas y esmectíticas (Figura 1.8).

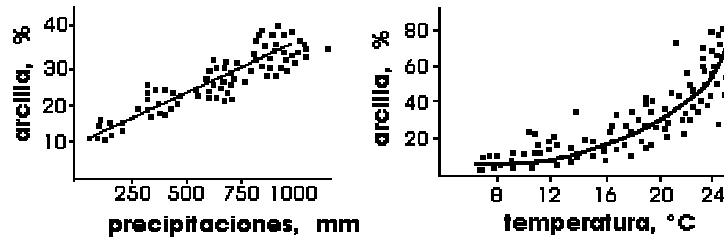


Figura 1.7. Relación entre el porcentaje de arcillas del suelo y el régimen termopluviométrico.

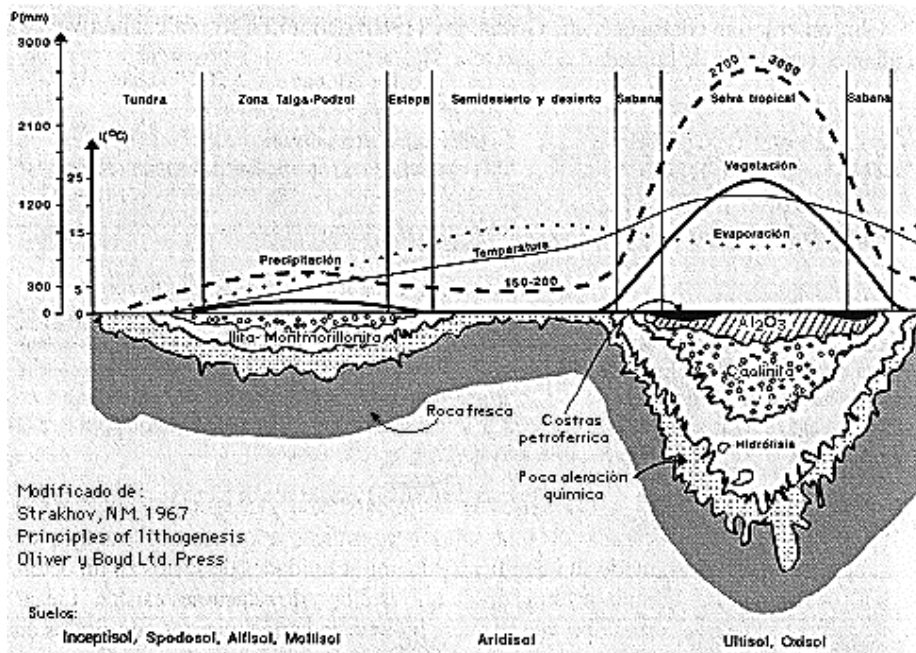


Figura 1.8. Climeosecuencia clásica de Strakhov (1967), donde se pone de manifiesto la dependencia de los componentes mineralógicos del suelo con respecto a las condiciones climáticas.

Así mismo, existe una marcada relación entre el régimen termopluviométrico y el contenido de materia orgánica y su grado de evolución. En líneas generales, el incremento de la precipitación media tiende a aumentar el porcentaje de materia orgánica, ya que el desarrollo de la cobertura vegetal es mayor, mientras que al aumentar la temperatura disminuye el contenido de materia orgánica puesto que prevalece la destrucción frente al aporte.

Finalmente, el clima también influye en las propiedades del suelo. La capacidad de cambio iónico del suelo aumenta proporcionalmente con las precipitaciones, e incluso la naturaleza de los iones fijados en las posiciones de cambio también muestran una dependencia. Por otra parte, al aumentar las precipitaciones generalmente se produce una progresiva acidificación del suelo, la cual irá acompañada de la correspondiente desaturación del complejo de cambio, dado que los hidrogeniones van sustituyendo a los elementos alcalinos y alcalino-térreos.

1.4.1.3. Relieve

Desde el punto de vista edáfico, los elementos del relieve más importantes son la inclinación y longitud de las laderas, la posición geomorfológica y la orientación. El relieve ejerce tres acciones fundamentales que pueden determinar la evolución del suelo: a) transporte de materiales, b) características hídricas y c) microclima.

a) Transporte de materiales. El transporte de materiales se produce pendiente abajo por la acción de la gravedad. Dependiendo de su posición geomorfológica, el suelo puede estar sometido a procesos de erosión o de acumulación. En zonas con fuertes pendientes predominan los suelos esqueléticos debido a la intensa erosión. A media ladera los suelos están sometidos a un continuo transporte de materiales, por lo que suelen presentar pequeños o moderados espesores, y abundan los cantos angulosos. En la ruptura de las pendientes se produce la deposición de los materiales transportados, por lo cual a pie de ladera se forman suelos acumulativos, de elevado espesor y textura muy fina.

b) Características hídricas. El relieve también influye en la cantidad de agua que accede y pasa a través del suelo. En relieves convexos el agua de precipitación circula por la superficie hacia las zonas más deprimidas, dando origen a un área de aridez local, mientras que ocurre lo contrario para las formas con relieve cóncavo. El drenaje del suelo también estará influenciado indirectamente por el relieve, ya que éste influye en la textura, que a su vez condiciona en gran parte la permeabilidad.

c) Microclima. El relieve puede modificar localmente las características climáticas de un suelo, debido a la dependencia que tienen la temperatura y la humedad de la inclinación (influye en la intensidad calorífica de las radiaciones recibidas), de la orientación (regula el tiempo de incidencia de las radiaciones solares) y de la altitud (influye en los elementos climáticos generales). En consecuencia, el desarrollo de la vegetación y de la actividad microbiana también depende del microclima determinado por el relieve.

Las acciones del relieve se materializan en una clara dependencia de los componentes y propiedades del suelo con la topografía. Igualmente existe una dependencia entre el grado de evolución del suelo y su posición geomorfológica. Esta relación entre los suelos y el relieve se denomina catena de suelos o toposecuencias.

1.4.1.4. Biota

Los seres vivos constituyen la principal fuente de material original para la fracción orgánica del suelo. Se trata de los restos vegetales y animales que al morir se incorporan al suelo, sufriendo profundas transformaciones. Así mismo, los organismos vivos producen una intensa mezcla de los componentes del suelo, como resultado de su actividad biológica, y producen importantes transformaciones al extraer los nutrientes imprescindibles para su ciclo vital. El papel de los microorganismos en la transformación de la materia orgánica es esencial para el desarrollo de la humificación.

De otro lado, los organismos favorecen el desarrollo y estabilidad de la estructura del suelo, aumentan la porosidad favoreciendo el drenaje, influyen en el microclima (la vegetación produce

sombra y disminuye la evaporación, aunque también consumen gran parte del agua del suelo) y protegen al suelo de la erosión.

1.4.1.5. Tiempo

La formación de los suelos es continua sobre terrenos relativamente estables, respondiendo a patrones o modelos predecibles. No obstante, existen muchas circunstancias que pueden cambiar el patrón de desarrollo de los perfiles edáficos, por ello el factor tiempo juega un papel decisivo.

La velocidad de formación de un suelo es extraordinariamente lenta, y depende de la naturaleza de los factores formadores más influyentes. Así, los suelos se desarrollan más rápidamente sobre materiales sueltos e inestables que a partir de rocas compactas, constituidas por minerales resistentes. También es lógico esperar una evolución más rápida en las regiones de clima húmedo y cálido que en zonas de clima seco y frío. Por ello, la velocidad de formación del suelo es muy variable, con estimaciones que van desde 1mm/año hasta 0,001mm/año. La velocidad de formación del suelo decrece drásticamente con la edad, ya que el material edáfico evoluciona primeramente hacia la formación de un horizonte A (de alteración de materia orgánica), que es de rápida formación, y una vez formado este horizonte el suelo se desarrolla originando el horizonte B (de alteración mineral), cuya formación es mucho más lenta.

La edad relativa de un suelo puede estimarse indirectamente por la edad de la superficie geomorfológica sobre la que se desarrolla. Los suelos se ordenan en una secuencia de edad creciente que permite analizar como han ido cambiando con el tiempo la tipología y propiedades edáficas. Las cronosecuencias desarrolladas en terrazas fluviales son las más investigadas. En condiciones normales, las terrazas fluviales presentan una clara correlación entre la cota y su edad, de manera que la terraza topográficamente más alta es la más antigua, y al descender son cada vez más jóvenes, hasta llegar a la terraza inmediatamente próxima al cauce, de formación más reciente.

1.4.2. Procesos de formación

La formación del suelo tiene lugar como consecuencia de la actuación de los factores descritos en el apartado anterior. Al principio se produce la fragmentación de la roca madre. La desagregación del material parental facilita la circulación del aire y del agua, y también favorece la actividad biótica, todo lo cual conduce a la subsiguiente alteración química. Los iones liberados pasan a la solución del suelo formando geles, o se recombinan para formar nuevos minerales. Por otra parte, la materia orgánica procedente de la descomposición de los restos vegetales y animales evoluciona para alcanzar el equilibrio en las condiciones edáficas. Durante estos procesos de transformación del material orgánico se desprenden compuestos que forman parte de la solución del suelo y también pueden liberarse agua y determinados gases, si bien las fases fluidas del suelo proceden fundamentalmente de la atmósfera. Finalmente, todos los constituyentes formados o liberados en la etapa inicial (minerales, humus, geles, gases, agua y soluciones) sufren complejos procesos de mezcla y diferenciación que conducen a la formación del suelo, si se reorganizan y evolucionan in situ (Figura 1.9).

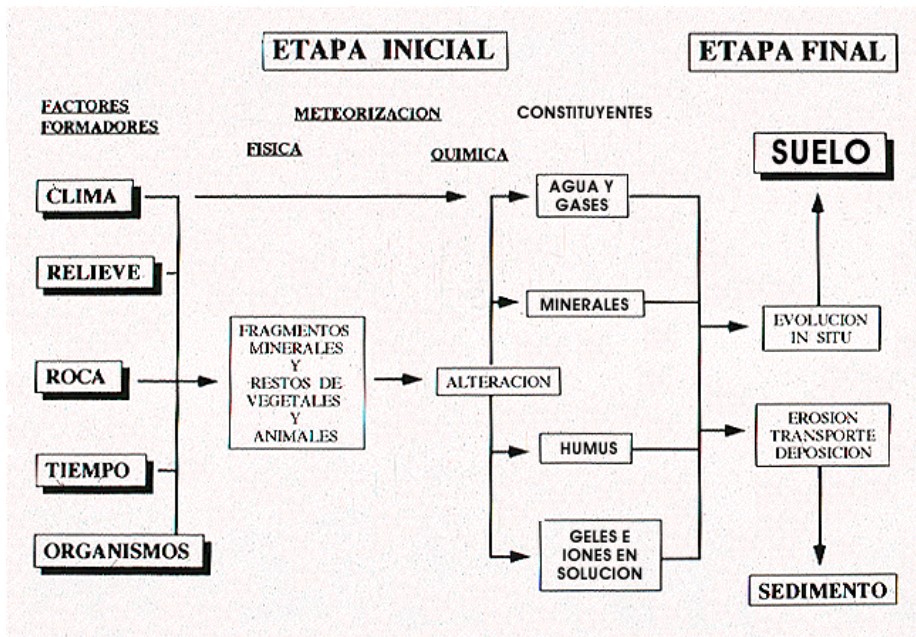


Figura 1.9. Factores, procesos y elementos que intervienen en la formación del suelo.

En síntesis, los complejos procesos de transformación de un suelo se reducen a adiciones, transformaciones, transferencias y pérdidas de materiales, que se describen en tres procesos básicos:

- 1) Meteorización química asistida por una fragmentación previa de la roca madre.
- 2) Translocación o movimiento de partículas materiales a través del perfil.
- 3) Descomposición de la materia orgánica por la actividad microbiana.

1.4.2.1. Meteorización

Los procesos de meteorización que operan en el ambiente supergénico comportan acciones mecánicas y reacciones químicas, que en algunos casos son activadas por agentes biológicos. Por esta razón, los procesos de meteorización tradicionalmente se clasifican en físicos, químicos y biológicos. Los factores que controlan la modalidad y la eficacia de estos procesos son el clima, que ejerce su influencia mediante los regímenes termoplumiométricos, y las características composicionales y petrofísicas de la roca madre. Además, existen otros elementos como la topografía, la actividad biológica y el tiempo de actuación de los procesos, que contribuyen a exagerar o suavizar los efectos de estos factores básicos.

La meteorización física produce la desagregación o fragmentación de las rocas mediante un conjunto de mecanismos de relativa efectividad, según las condiciones climáticas. La fragmentación la roca madre puede deberse a las siguientes causas:

- a) *Insolación*. En las regiones áridas predomina la meteorización física por insolación, y las rocas se fracturan por termoclastismo, es decir por los cambios de volumen que experimentan durante repetidos ciclos de calentamiento-enfriamiento.

b) *Congelación*. La meteorización física por heladas predomina en ambientes periglaciares y alpinos, donde las rocas se fragmentan a causa de los esfuerzos que produce la congelación del agua entre sus discontinuidades. Este fenómeno se denomina hialoclastismo.

c) *Efecto de descarga*. Las rocas que se han formado bajo intensas presiones tienden a expandirse y fracturarse cuando afloran en la superficie, como consecuencia de la descompresión. La lajación que suelen presentar los macizos graníticos es un ejemplo de este tipo de meteorización física.

d) *Cristalización de sales*. La meteorización por crecimiento de cristales de sales en las discontinuidades de las rocas produce unos efectos mecánicos semejantes al hialoclastismo.

La meteorización química conduce a la formación de nuevas fases minerales en equilibrio con las condiciones del medio, mediante una serie de reacciones químicas, tales como: disolución, carbonatación, hidratación, hidrólisis, oxidación-reducción e intercambio iónico (Tabla 1.8). Este tipo de meteorización es eficaz especialmente en las regiones tropicales húmedas, donde las temperaturas medias son altas y las precipitaciones son muy abundantes.

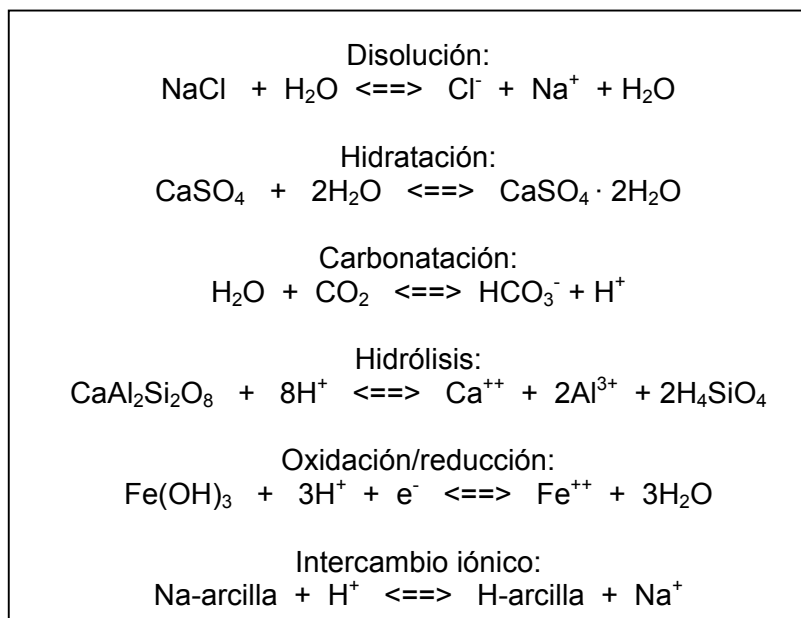


Tabla 1.8. Principales reacciones químicas de meteorización.

La hidrólisis es el proceso químico fundamental que produce la alteración de los silicatos, y por consiguiente de la mayor parte de las rocas parentales de los suelos. Se trata de un proceso cualitativamente distinto a la disolución, pues implica un cambio químico profundo, y no una simple ionización. La hidrólisis produce un intercambio entre los iones metálicos de los minerales y los iones hidronio de la solución acuosa adsorbida en la superficie cristalina, y subsecuentemente una desintegración estructural debida al colapso de la red iónica residual.

La secuencia teórica del proceso hidrolítico comprende 3 etapas fundamentales: 1) desintegración de las redes cristalinas de los silicatos primarios, con liberación concomitante de sílice y cationes;

2) removilización en solución de algunos cationes liberados; y 3) organización del residuo insoluble para formar nuevas fases minerales más estables en condiciones edáficas.

Excepto el cuarzo, todos los minerales comunes de las rocas reaccionan fácilmente con el agua de lluvia, si bien unos persisten más o menos inalterados, mientras que otros se descomponen rápidamente, por lo cual se puede hablar de hidrólisis diferencial. En cuanto a las condiciones del medio, los principales factores que influyen en la estabilidad de los minerales son los siguientes:

a) *Temperatura*. Favorece la velocidad de alteración (actúa como catalizador de las reacciones químicas, de acuerdo con la ley de Arrhenius).

b) *Humedad*. El agua es el agente hidrolítico por excelencia.

c) *Drenaje*. Regula el tiempo de contacto del agua con partículas del suelo, y la concentración de sales en la solución del suelo. Las condiciones de drenaje influyen en el poder hidrolítico del agua.

d) *Acidez/basicidad*. Los valores extremos de pH potencian la alteración.

e) *Potencial redox*. Según las condiciones de Eh, los minerales que contienen formas reducidas u oxidantes son más o menos alterables.

f) *Actividad biológica*. Los organismos (principalmente microorganismos y raíces de las plantas) atacan a los minerales para extraer nutrientes.

La velocidad de meteorización depende no sólo de las condiciones físico-químicas del medio y de la actividad química de las soluciones meteorizantes, sino también de algunos factores intrínsecos a la propia naturaleza de los minerales. Los principales factores mineralógicos que regulan la estabilidad son:

a) *Estructura cristalina*. La velocidad de alteración de los silicatos depende de su grado de polimerización, de la estabilidad de los poliedros de coordinación (que a su vez está regulada por las reglas de Pauling), y de las fuerzas de enlace predominantes. En general, se admite que la susceptibilidad de los silicatos a la meteorización está en función inversa a su grado de polimerización.

b) *Composición química*. La estabilidad de los minerales también depende de su contenido en iones solubles, y de su comportamiento frente a las reacciones químicas de meteorización.

c) *Tamaño de partícula*. Cuanto menor es el tamaño de los granos minerales mayor será la superficie expuesta a la meteorización, y por consiguiente será más susceptible de sufrir alteración.

d) *Propiedades mecánicas*. Algunas propiedades de los minerales, como la exfoliación, facilitan la actuación de los procesos de alteración a favor de los planos de debilidad estructural.

Por último, la meteorización biológica tiene importancia localmente por su papel ambivalente, como activador mecánico y regulador químico. El crecimiento de raíces y la bioturbación contribuyen a la fracturación de las rocas, y favorecen la actividad química del CO₂ en el suelo. Las plantas producen ácidos orgánicos que, además de atacar y descomponer a los minerales,

pueden incorporar metales mediante un proceso denominado quelación, formando complejos solubles que participan activamente en las reacciones de meteorización química.

Procesos específicos de alteración edáfica

1. *Melanización*. Es el proceso responsable de la coloración oscura que adquiere el horizonte superficial de los suelos, como consecuencia de la impregnación de restos orgánicos.

2. *Empardamiento*. Es el proceso que produce la coloración parda del suelo, debido de la liberación de notables cantidades de hierro por la meteorización química de los minerales primarios. Las fases neoformadas son hidróxidos férricos más o menos hidratados y parcialmente cristalinos, que se unen a las arcillas (directamente o bien a través del humus) formando compuestos de color pardo. Es el proceso de alteración característico de los suelos de las regiones templadas húmedas.

3. *Rubefacción*. Es un proceso ampliamente representado en las regiones de climas cálidos y templados, con un período de larga e intensa sequía. En estas condiciones, los compuestos de hierro producidos por la meteorización química se deshidratan completamente, recristalizando en forma de óxidos como la hematites (Fe_2O_3). En consecuencia, el perfil edáfico se impregna de un color rojo vivo, característico de este proceso.

4. *Fersialitización*. Es un proceso frecuente en muchos suelos, consistente en la formación de filosilicatos de la arcilla (compuestos de hierro, sílice y aluminio, de ahí el nombre del proceso). Si analizamos la mineralogía del suelo y observamos la presencia progresiva de filosilicatos de la arcilla, que no existen en la roca madre, y que van siendo más abundantes conforme los horizontes están más evolucionados, podremos demostrar el desarrollo de la fersialitización.

5. *Ferralitización*. Es un proceso específico de alteración intensa, que sólo se desarrolla en climas tropicales, con fuertes precipitaciones y un drenaje constante. En estas condiciones, se produce una intensa meteorización química de los minerales primarios debido a la acción hidrolítica constante del agua de lluvia. Este proceso implica una removilización selectiva de cationes alcalinos y alcalino-térreos (incluso se pierden importantes cantidades de sílice), dejando un residuo insoluble formado esencialmente por óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

6. *Gleyzación y pseudogleyización*. Estos procesos están condicionados por la existencia de capas de agua que provocan una extensa hidromorfía en el suelo. El agua se empobrece progresivamente en oxígeno al desplazarse por el suelo, y se va acidificando por efecto de la materia orgánica, lo cual repercute en las condiciones de Eh-pH del medio, afectando al comportamiento edafológico de los compuestos de hierro y de manganeso.

El hierro es el elemento que mejor refleja las condiciones de hidromorfía del suelo. El ambiente edáfico es reductor si las condiciones de saturación se mantienen constantes, lo cual provoca la movilización del Fe^{++} , que se redistribuye por el perfil (las deficientes condiciones de drenaje impiden su total eliminación), dando lugar a la formación de compuestos ferrosos de color gris-verdoso-azulado. Este proceso se denomina gleyzación. Si el suelo está afectado por fases de desecación estacionales, se produce una alternancia de condiciones oxidantes y reductoras, dando lugar a un horizonte abigarrado, con abundantes manchas rojizas junto a otras zonas verdosas y grises. En este caso se habla de pseudogleyización.

El manganeso también se ve afectado por los cambios de humedad. Se reduce (pasando a la solución del suelo) mucho más fácilmente que el hierro y para oxidarse (inmovilizándose) requiere unas condiciones oxidantes más fuertes. Por lo tanto, el manganeso tiende a eliminarse del suelo, y cuando se acumula lo hace formando nódulos y películas de color negro, que reciben el nombre de cutanes o revestimientos.

1.4.2.2. Translocación

El proceso de translocación o transferencia de materia en el suelo es muy complejo, pues afecta a sustancias de distinta naturaleza (minerales, materia orgánica y complejos organo-metálicos), ya sea como soluciones o suspensiones, y se produce por causas muy diferentes (gravedad, capilaridad, evaporación, actividad biótica, etc.).

En general, la translocación se realiza por la acción del agua que se desplaza a través del suelo. Normalmente, el movimiento es vertical descendente, pero en relieves montañosos el desplazamiento lateral u oblicuo adquiere gran relevancia. Los movimientos verticales ascendentes tienen particular interés en las zonas áridas. En general, el agua de precipitación se desplaza desde la superficie, a través de los poros del suelo, a horizontes cada vez más profundos debido a la acción de la gravedad. En este desplazamiento el agua transporta diversos materiales, preferentemente los más finos y/o solubles, con lo cual se producen importantes pérdidas de materia en los horizontes superiores del suelo.

El proceso de translocación comprende dos fases distintas: una fase inicial de movilización, transporte y pérdida de materiales en los horizontes superiores del suelo, denominada eluviación; y una segunda fase que representa la inmovilización y acumulación de materiales en los horizontes subsuperficiales, denominada iluviación. Los conceptos eluviación-iluviación son sinónimos de emigración-inmigración. El proceso de iluviación requiere necesariamente del paso previo de la eluviación, ahora bien, la eluviación se puede producir seguida o no del proceso iluvial, así puede haber suelos en los que se produce pérdida de materiales, sin acumulación en ningún horizonte.

En cualquier caso, el agua es el medio de transporte. Las sustancias que se pueden translocar son muy diversas y los mecanismos de translocación son diferentes, por lo que existe cierta confusión en su terminología. Las sustancias se pueden eluviar bajo tres formas distintas: como iones disueltos (lixiviación), en forma pseudosoluble, formando complejos organo-metálicos (queluviación), y en suspensión (arcillas). La movilización de una sustancia en solución, suspensión o formando complejos depende fundamentalmente de su estabilidad, solubilidad y facilidad para la complejación.

Los procesos edafogenéticos específicos en los que predomina una determinada translocación son los siguientes:

1. *Lavado*. Se trata de una evacuación y eliminación de los iones disueltos en la solución del suelo. Este proceso se desarrolla con mayor o menor intensidad en todos los suelos, especialmente en zonas climáticas húmedas.

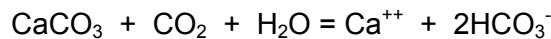
2. *Desbasificación*. Es una consecuencia de la intensificación del proceso anterior, produciéndose la eliminación de los iones adsorbidos en el complejo de cambio del suelo. El complejo de

adsorción se desatura (las bases de cambio, como el Ca, Mg, Na y K son sustituidos por hidrogeniones). Este proceso es más efectivo en los suelos de climas húmedos.

3. *Salinización*. Es el resultado de la acumulación de sales solubles (más solubles que el yeso) en el suelo. Se desarrolla típicamente en las regiones áridas y semiáridas, ya que en regímenes más húmedos estas sales tienden a lavarse y ser eliminadas del perfil. En estas regiones, sometidas a intensas evaporaciones, se produce un movimiento ascendente de las soluciones del suelo, ya sea por capilaridad o por la succión de las raíces. A veces, estas soluciones alcanzan la superficie y precipitan en forma de eflorescencias salinas de color blanco, recubriendo la parte superior del suelo. La elevada concentración de sales en la solución del suelo es un factor limitante para el desarrollo normal de las plantas, ya que sólo es tolerada por una vegetación escasa y especializada (plantas halófitas).

4. *Gypsificación*. Es el proceso responsable de la acumulación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en el suelo. Es típico de regiones áridas y semiáridas.

5. *Decarbonatación-carbonatación*. La decarbonatación es un proceso de lixiviación particular consistente en la movilización de los carbonatos, que se disuelven en forma de bicarbonatos solubles y migran con las aguas de percolación. La disolución de los carbonatos se realiza por la acción de CO_2 disuelto en el agua, según la siguiente reacción:



La carbonatación se produce cuando los bicarbonatos pasan nuevamente a carbonatos insolubles que precipitan formando horizontes cálcicos. La precipitación de los carbonatos secundarios se produce al modificar cualquier condición que rompa el equilibrio químico y provoque que la reacción anterior se desplace hacia la izquierda, como por ejemplo un aumento del pH o de la temperatura, una disminución de la humedad por evapotranspiración, o por causas físicas que impidan la circulación del agua a través del suelo. El proceso de carbonatación es típico de las regiones áridas y semiáridas.

Las evidencias de este proceso de disolución y reprecipitación de los carbonatos se pueden encontrar en los suelos desarrollados sobre materiales calcáreos de las regiones mediterráneas. En efecto, en el perfil de estos suelos es fácil encontrar horizontes superiores decarbonatados y abundantes niveles calcáreos a una determinada profundidad. Por otra parte, la precipitación de carbonatos en grietas y oquedades del suelo, así como su forma de presentarse en concreciones o nódulos es una clara manifestación de su movilidad.

6. *Podzolización*. Es un proceso de queluvación de aluminio y hierro con materia orgánica. La podzolización se desarrolla especialmente en las rocas permeables de las regiones frías y húmedas, bajo condiciones fuertemente ácidas. Como consecuencia de la percolación de agua se produce un intenso lavado y desbasificación. El complejo adsorbente se desatura, los carbonatos si están presentes son eliminados del perfil, y el medio se vuelve cada vez más ácido. Bajo estas condiciones, la materia orgánica evoluciona lentamente debido a la débil actividad microbiana de estos medios, y libera abundantes compuestos orgánicos de carácter ácido. Los minerales sufren una fuerte alteración liberando abundantes elementos que son lixiviados por las aguas de drenaje, mientras que el medio se va enriqueciendo en elementos insolubles, como Fe y Al, que van siendo queluviados por los compuestos orgánicos hacia horizontes más profundos. Las evidencias de podzolización en un suelo están reflejadas en la morfología del perfil, aunque a veces los

horizontes no son patentes y es necesario analizar la distribución de materia orgánica, Fe y Al en el perfil.

7. Eluviación e iluviación de arcillas. Estos procesos representan la migración o arrastre mecánico de las partículas de tamaño arcilla por el agua de infiltración, desde los horizontes superficiales hasta los horizontes profundos del perfil. Las arcillas pasan a la solución del suelo en forma de suspensión, y migran por acción de la gravedad, infiltrándose en el suelo a través de los macroporos. Cuando estas suspensiones alcanzan horizontes profundos, en los que el suelo se encuentra seco, el agua de las suspensiones es succionada por los microporos de las zonas circundantes. Las partículas de arcilla no pueden pasar a través de los microporos y, por lo tanto, se concentran formando delgadas películas que rodean las paredes de los macroporos, permaneciendo así fuertemente retenidas. En los períodos húmedos siguientes, el proceso se repite y se forman periódicamente unas películas de arcilla orientadas, cada vez más espesas y brillantes, que se denominan *clay-skins* (revestimientos o cutanes de arcilla).

El clima tiene una influencia decisiva en el proceso de iluviación de la arcilla. Es imprescindible que el suelo pase por unas fases húmedas suficientemente intensas como para que haya un exceso de agua de gravedad que se infiltre a través del suelo, y provoque el arrastre de la arcilla. Además, es necesario que el suelo pase por períodos de sequedad suficientemente largos e intensos, para que se produzca la desecación total de los macroporos de los horizontes inferiores. El clima mediterráneo se considera es el más favorable para el desarrollo de este proceso.

El arrastre de las partículas de arcilla de los horizontes superficiales y su acumulación a una determinada profundidad, origina cambios visibles de coloración, textura, estructura y consistencia en el perfil edáfico. Su manifestación macroscópica más significativa es un fuerte cambio textural, apareciendo un horizonte superior empobrecido en partículas finas, de textura gruesa (es el horizonte eluvial u horizonte E) y un horizonte subsuperficial donde se acumula la arcilla, y por lo tanto de textura fina (horizonte iluvial, Bt o árgico). Así, un perfil en el que la iluviación de arcilla ha sido muy intensa muestra una secuencia típica de horizontes A, E y Bt. El horizonte eluvial E se presenta decolorado, a veces de color blanco neto, de textura arenosa y estructuras poco desarrolladas. Por el contrario, el horizonte iluvial, presenta coloración parda o rojiza, su textura es arcillosa y presenta un fuerte desarrollo de la estructura, con amplias y numerosas grietas, de tipo en bloques angulares gruesos o prismática.

8. Edafoturbación. Este proceso de translocación se refiere a todos los materiales del suelo conjuntamente. También se denomina arcilloturbación o vertisolación. La edafoturbación origina una mezcla de los materiales del suelo (al contrario que los procesos anteriores que producían la diferenciación del perfil), y conduce a la formación de suelos muy homogéneos, sin cambios importantes de las propiedades y de los constituyentes con la profundidad. Se debe a la capacidad de hinchamiento y contracción que tienen determinados minerales de la arcilla. En los períodos húmedos, las arcillas se hidratan y aumentan de volumen, mientras que en los períodos secos se deshidratan y contraen, desarrollando un amplio sistema de grietas de retracción. Estos cambios de volumen producen fuertes presiones dentro de los horizontes del suelo, que obligan a los materiales a desplazarse. Se requiere que el suelo disponga de un alto contenido de arcillas hinchables, e igualmente se necesita un clima contrastado que facilite las fases periódicas de hinchamiento y contracción.

9. *Cementación*. Consiste en la formación de un cemento que engloba a los materiales del suelo, produciendo el endurecimiento o encostramiento del horizonte. Normalmente, la cementación está producida por los carbonatos, si bien el yeso, y en ocasiones la sílice y los óxidos de hierro, pueden actuar como agentes cementantes.

1.4.2.3. Humificación y mineralización

La alteración de la materia orgánica puede conducir al desarrollo de dos procesos distintos: humificación y mineralización.

La humificación es el proceso responsable de la transformación de la materia orgánica en humus, conservando la estructura orgánica del material. Por el contrario, la mineralización implica la destrucción total de los compuestos orgánicos, descomponiéndolos en productos inorgánicos sencillos (H_2O , CO_2 , NH_3 , etc.) que se incorporan a la solución del suelo. La humificación produce la acumulación de la materia orgánica en el suelo, mientras que la mineralización conduce a su destrucción. Dependiendo de las características del suelo y de la naturaleza de los restos vegetales aportados dominará la humificación o la mineralización. El fin inexorable de todos los compuestos orgánicos del suelo es su mineralización, y por tanto su destrucción. No obstante, muchos compuestos son suficientemente estables como para permanecer en cantidades apreciables en el suelo (su descomposición se compensa con los aportes). Los compuestos húmicos pueden tener una vida media de cientos a miles de años.

1.4.3. El perfil del suelo y sus horizontes

La acción combinada de los procesos de edafización conduce a la diferenciación del suelo en varias capas superpuestas, de espesor variable, con distintas propiedades y constituyentes, que reciben el nombre de horizontes edáficos (Figura 1.10).

Los horizontes constituyen las unidades básicas para el estudio de los perfiles edáficos y la clasificación de los suelos. La descripción de los horizontes se realiza normalmente en el campo, a partir de algunas propiedades edáficas sencillas, como el color, la textura y la estructura del suelo. Los cambios detectados en estas propiedades a través del perfil son suficientes para establecer la horizonación. No obstante, los ensayos de laboratorio permiten caracterizar mejor los horizontes establecidos, mediante análisis físicos (granulometría, densidad, etc.), análisis químicos (materia orgánica, carbonatos, etc.) y análisis físico-químicos (pH, Eh, conductividad eléctrica, capacidad de cambio iónico, etc.).

Para la nomenclatura y designación de los horizontes del suelo se emplea un conjunto de letras y números convencionales.

Horizontes principales

Se representan mediante letras mayúsculas: A, E, B, C, R, H y O.

- *Horizonte A*. Es el horizonte superficial, con elevado porcentaje de materia orgánica humificada, íntimamente asociada con la fracción mineral, por lo cual suele presentar un color gris oscuro. Se trata de una zona de lixiviación para los cationes solubles y de arrastre mecánico para las partículas más finas. Su estructura es migajosa y granular.

- *Horizonte E*. Es un horizonte de fuerte lavado, localizado entre el horizonte A y el horizonte B. Contiene menos materia orgánica que el horizonte A, y por tanto su coloración es mucho más clara. Está formado por elevadas concentraciones de minerales resistentes en la fracción arena y limo. Su estructura típica es laminar.
- *Horizonte B*. Está constituido esencialmente por arcillas y oxi-hidróxidos de hierro, y se trata de la zona de precipitación de las sales solubles y acumulación de coloides procedentes de los horizontes superiores. La coloración suele ser parda y/o rojiza. Su estructura más típica son bloques angulares o subangulares.
- *Horizonte C*. Material original a partir del cual se desarrolla el suelo. Sin desarrollo de estructura ni rasgos edáficos. No consolidado, se puede cavar a mano con una azada. Puede estar meteorizado pero no edafizado.
- *Horizonte R*. Material original, pero en este caso se trata de una roca dura, compacta, que no se puede cavar.
- *Horizonte H*. Es un horizonte orgánico formado por acumulaciones de materia orgánica sin descomponer (>20-30%), saturado en agua durante períodos prolongados. Es el horizonte de las turberas.
- *Horizonte O*. Es un horizonte orgánico constituido por la capa de hojarasca depositada sobre la superficie del suelo. Sólo está saturado en agua unos pocos días al año. Es frecuente en los bosques.



Figura 1.10. Ilustración esquemática del perfil de un suelo con sus horizontes principales.

Horizontes de transición

Se establecen cuando el límite entre los horizontes adyacentes es muy difuso, existiendo una capa ancha de transición con características intermedias. Se representan por la combinación de dos letras mayúsculas (por ejemplo: AE, EB, BE, BC, CB, AB, BA, AC y CA). La primera letra indica el horizonte principal al que más se asemeja el horizonte de transición.

Horizontes mixtos

A veces se encuentran horizontes mixtos, que contienen partes entremezcladas de horizontes distintos. Se designan con dos letras mayúsculas separadas por una barra (por ejemplo: E/B, B/C). La primera letra indica el horizonte principal predominante.

Letras sufijo más usuales

Las letras minúsculas se usan como sufijos, inmediatamente después de las letras mayúsculas que designan a los horizontes principales, para calificar alguna característica especial o dominante. Normalmente no se usan más de dos sufijos juntos.

p (de *plow* = arar). Horizonte arado. Prácticamente siempre se refiere al horizonte A (Ap).

h (de humus). Acumulación de materia orgánica. Normalmente en el horizonte A de suelos vírgenes (Ap y Ah son excluyentes).

w (de *weathering* = meteorización). Horizonte B de enriquecimiento residual (p.ej: Bw).

t (de textura). Acumulación de arcilla iluvial (p.ej: Bt).

k (de kalcium). Acumulación de carbonatos secundarios. En B (frecuente), en C (muy frecuente) y a veces en A (p.ej: Ak, Bk, Ck).

y. Horizonte con acumulación de yeso (p.ej: Ay, By, Cy).

z. Horizonte con acumulación de sales más solubles que el yeso (p.ej: Az, Bz, Cz).

s. Horizonte con acumulación de óxidos (p.ej: Bs).

q. Horizonte con acumulación de sílice (p.ej: Bq)

g. Horizonte moteado (abigarrado), con manchas versicolores por reducción del Fe. Hidromorfía parcial. Ejemplos: Bg, Cg y más raramente Ag.

r. Horizonte de color gris verdoso-azulado, sometido a una fuerte reducción por la influencia de la capa freática (p.ej: Cr, Br).

m. Horizonte cementado por carbonatos (Bmk), materia orgánica (Bmh), óxidos de Fe (Bms) o sílice (Bmq)

b (de *buried* = enterrado). Horizonte enterrado (paleosuelo).

1.5.1. Clasificación y cartografía de suelos

1.5.1.1. Criterios de clasificación y tendencias actuales

La clasificación de los suelos es un tema muy controvertido, pues debe resolver un doble problema. Por una parte, clasificar las unidades superiores, agrupar a los grandes tipos de suelos mundiales y proporcionar un cuadro general que sirva de base a la Edafología. Por otra parte, debe ser un instrumento cómodo que permita la cartografía a gran escala, para estudios muy detallados de pequeñas áreas, con finalidades prácticas.

Existen numerosos sistemas de clasificación de suelos, que toman como base los siguientes criterios o características discriminantes:

- a) Criterios geológicos, en función del tipo de roca madre.
- b) Criterios químicos, según el grado de saturación del complejo adsorbente, o el catión dominante en dicho complejo.
- c) Criterios climáticos. Es clásica la clasificación en: a) suelos zonales, cuya evolución es dependiente del clima; b) suelos intrazonales, independientes del clima; y c) suelos azonales o poco evolucionados.
- d) Criterios genéticos. La introducción de factores formadores como caracteres diferenciadores en las clasificaciones de suelos no es deseable. Es preferible utilizar las propiedades o caracteres morfológicos que reflejan la acción de los factores formadores.

Actualmente existe una marcada tendencia a utilizar dos sistemas de clasificación internacionales, como la clasificación desarrollada por la FAO/UNESCO (1974) para la elaboración del Mapa Mundial de Suelos, y la *Soil Taxonomy* presentada por el *Soil Survey Staff* de los Estados Unidos (1975). Las clasificaciones de ámbito nacional tienden a ser abandonadas o utilizadas de forma complementaria con estas dos clasificaciones globales.

Estas clasificaciones utilizan como caracteres diferenciadores aquellas propiedades del suelo que son medibles cuantitativamente en el campo o en el laboratorio, evitando así la subjetividad de las clasificaciones precedentes. Asimismo, se evitan las consideraciones genéticas que pueden crear confusiones. No obstante, dada la importancia de los procesos de formación del suelo, se utilizan como caracteres diferenciadores a aquellas propiedades que son el resultado directo de la actuación de estos procesos. Por ello, aunque estrictamente son clasificaciones morfométricas, se pueden calificar como morfogenéticas.

Para evitar el uso de criterios genéticos cualitativos el *Soil Survey Staff* de Estados Unidos introdujo el concepto de horizonte diagnóstico. Un horizonte diagnóstico es un horizonte definido morfométricamente, con la mayor precisión posible, con datos de campo y de laboratorio, para su utilización en la clasificación del suelo. Aparte de los horizontes diagnósticos, existen otros caracteres diferenciadores de menor rango, que se denominan propiedades diagnósticas. Finalmente, también pueden tomarse en consideración los materiales diagnósticos, o materiales originales sobre los cuales no han actuado intensamente los procesos edáficos.

Los horizontes y propiedades diagnósticas no están definidos exactamente de la misma manera en ambos sistemas taxonómicos. La FAO ha optado para la denominación de sus grupos de suelos por nombres clásicos, utilizados en clasificaciones anteriores. Otra diferencia con respecto a la *Soil Taxonomy* radica en la ausencia de los regímenes de humedad y temperatura, de uso frecuente en la clasificación americana.

Una descripción exhaustiva de las propiedades de los horizontes diagnósticos puede consultarse en la leyenda revisada del mapa mundial de suelos de la FAO/UNESCO (1988) y en la base de referencia para los suelos del mundo (FAO/UNESCO, 1998). A continuación se exponen los rasgos más relevantes de los horizontes de diagnóstico más comunes y representativos:

- *Móllico*: Rico en materia orgánica (>1%), de color muy oscuro y gran espesor. Grado de saturación superior a 50%.
- *Úmbrico*: Similar al móllico pero con un grado de saturación inferior a 50%.
- *Ócrico*: De color claro, con poca materia orgánica o demasiado delgado para ser móllico o úmbrico.
- *Fímico*: Capa superficial antrópica con 50 cm o más de profundidad.
- *Hístico*: Horizonte H con altos contenidos en materia orgánica, y de 20 a 40 cm de espesor.
- *Álbico*: Horizonte de lavado con textura arenosa y colores claros.
- *Argílico*: Horizonte B con acumulación de arcilla iluvial.
- *Cámbico*: Horizonte B con más arcilla y color más rojo que el horizonte subyacente, y/o lavado de carbonatos.
- *Espódico*: Horizonte B con acumulación iluvial de materia orgánica y/o óxi-hidróxidos de Fe.
- *Cálcico*: Acumulación secundaria de carbonato cálcico.
- *Petrocálcico*: Igual que el cálcico pero endurecido.
- *Gypsico*: Acumulación de yeso.

1.5.1.1. Clasificación de la FAO/UNESCO (1974)

La clasificación de la FAO/UNESCO fue diseñada originalmente para proporcionar una herramienta de trabajo común para todos los edafólogos del mundo. Más propiamente que un sistema de clasificación se trata de una leyenda para el Mapa de Suelos del Mundo, a escala 1:5.000.000, realizado con el objetivo de hacer una estimación preliminar de los recursos edáficos del mundo. Con el paso del tiempo, la leyenda del Mapa Mundial de Suelos ha sido utilizada como marco común para correlacionar diferentes sistemas de clasificación de suelos. En efecto, la clasificación de la FAO ha tenido una amplia aceptación y ha sido universalmente aceptada como sistema de referencia internacional. Representa un sistema de clasificación bastante intuitivo, muy

eficaz desde un punto de vista didáctico y muy útil para estudios no muy detallados de suelos (mapas generales).

La clasificación original se componía de 26 grupos principales de suelos, subdivididos en 106 unidades de suelos. El nombre de la mayoría de los grupos de suelos terminan con el sufijo *-sol*, y le antecede un prefijo que corresponde a un carácter importante del suelo. La denominación de las unidades de suelos consta de dos palabras. La primera corresponde al nombre del grupo principal al que pertenecen y la segunda refleja el carácter que define a cada unidad y la diferencia del concepto central del grupo principal.

Posteriormente, la FAO/UNESCO (1988) revisó la leyenda del Mapa Mundial de Suelos, estableciendo 28 grupos principales de suelos y 153 unidades de suelos. Más recientemente, con el desarrollo del *World Reference Base for Soil Resources*, la FAO/UNESCO (1998) introdujo importantes modificaciones en todas las categorías taxonómicas (horizontes diagnósticos, propiedades diagnósticas, materiales diagnósticos, grupos de suelos y unidades de suelos) de su esquema de clasificación, estableciendo finalmente 30 grupos de suelos, de los cuales 27 grupos permanecen de la anterior Leyenda del Mapa Mundial de Suelos.

Grupos de suelos

1) *Suelos orgánicos*

HISTOSOLES. Suelos extraordinariamente ricos en materia orgánica (>20%) sin descomponer. Saturados en agua durante períodos prolongados. Son las turbas o turberas. Perfil H.

2) *Suelos condicionados por influencias antrópicas*

ANTROSOLES. Formados por la acción humana, por movilizaciones de tierras (bancales, terrazas), acumulación de escombreras, dragados, lodos residuales o por continuos aportes de materiales orgánicos (estiércol). Perfil A-C.

3) *Suelos de baja evolución condicionados por el clima*

CRIOSOLES. Suelos de muy baja evolución ya que se encuentran permanentemente congelados (o al menos durante dos años seguidos), con temperaturas por debajo de 0°C.

4) *Suelos de baja evolución condicionados por la roca madre*

ANDOSOLES. Con un alto contenido en materiales amorfos o de baja cristalinidad. Se desarrollan a partir de materiales volcánicos. Perfil A-Bw-C ó A-C.

ARENOSOLES. Suelos muy arenosos (como mínimo con textura arenosa franca). Muy baja evolución. Perfil A-C.

VERTISOLES. Alto contenido en arcillas (>30%). Los cambios de humedad provocan movimientos internos. Abundantes grietas anchas (>1 cm de diámetro) y profundas (hasta al menos 50 cm). Perfil A-C.

LEPTOSOLES. Suelos muy delgados (espesor <25 cm), sobre una roca dura (o capa cementada). Muy baja evolución. Perfil A-R.

REGOSOLES. Sobre materiales originales sueltos (o con roca dura a más de 25 cm de profundidad). Muy baja evolución. Perfil A-C.

UMBRISOLES. Suelos ricos en materia orgánica. Desaturados en bases. Ácidos. Perfil A-C (ó R).

5) Suelos de baja evolución condicionados por la topografía

FLUVISOLES. A partir de materiales fluviales recientes. Perfil estratificado. La materia orgánica decrece irregularmente o es abundante en zonas muy profundas. Muy baja evolución. Perfil típico estratificado A-C-Ab-C2-Ab2-C3-Ab3-C4.

GLEYSOLES. Suelos con hidromorfía por manto freático, permanente (o casi) en los primeros 50 cm. Horizontes grises, verdosos o azulados. Sobre materiales no consolidados. Perfil A-B-C (ó R).

6) Suelos típicamente de clima árido o semiárido

SOLONCHAKS. Suelos con un alto contenido en sales solubles. Perfil A-C, A-B-C con z y/o y en cualquier horizonte (como un regosol pero con sales).

SOLONETZ. Con horizonte nátrico (rico en arcillas saturadas en sodio). Frecuentemente con estructura columnar. Suelos no frecuentes. Perfil A-E-Btn-C.

CALCISOLES. Suelos con acumulaciones de carbonatos. Perfil A-C ó A-B-C (ó R).

GYPSISOLES. Similar a los calcisoles pero con yeso en lugar de carbonatos. Perfil A-C ó A-B-C (ó R).

7) Suelos típicamente de clima estepario

CHERNOZEMS. Suelos de color muy oscuro y con carbonatos secundarios en el horizonte inferior. Horizonte A muy rico en materia orgánica, muy bien humificada. Suelos de las estepas y praderas. Perfil A-B-C, ó A-C.

KASTANOZEMS. Similar a los chernozems, pero de color castaño.

PHAEZOZEMS. Saturados en bases. Sin acumulación de carbonatos ni sulfatos en los horizontes profundos. Perfil A-B-C ó A-C.

8) Suelos típicamente de clima templado húmedo

CAMBISOLES. Suelos con horizonte cámbico (con más arcillas y de color más rojo que el horizonte subyacente). Perfil A-Bw-C (ó R).

9) Suelos típicamente de clima mediterráneo húmedo (con estación seca intensa)

LUVISOLES. En cualquier clima excluidos los tropicales y subtropicales.

ALISOLES. Desaturados en bases en el Bt. Muy ácidos. Con altos contenidos en aluminio de cambio. En cualquier clima excluidos los tropicales y subtropicales.

10) Suelos típicamente de clima tropical y subtropical

LIXISOLES. Saturados en bases en el Bt, pero sólo en climas tropicales y subtropicales. Arcillas de baja actividad (óxidos).

ACRISOLES. Desaturados en bases en el Bt, pero sólo en climas tropicales y subtropicales. Arcillas de baja actividad (óxidos).

FERRALSOLES. Suelos con horizonte ferrálico, o sea de máxima alteración. Las arcillas se destruyen y quedan sólo óxidos de Fe y Al (y algo de caolinita). Suelos exclusivos de los climas tropicales. Perfil A-B-C.

PLINTOSOLES. Suelos de los climas tropicales con horizonte plíntico o petroplíntico (costras endurecidas de arcilla, hierro y cuarzo). Perfil: A-B-C.

DURISOLES. Suelos con nódulos de sílice.

11) Suelos con horizonte árgico, muy evolucionados

PLANOSOLES. Con hidromorfía superficial en el horizonte E. Límite E/Bt con cambio textural brusco. Relieves planos. Perfil A-Eg-Btg-Bt-C.

ALBELUVISOLES. Lenguas anchas y sobre todo profundas interpenetraciones, muy irregulares, del horizonte E. Ácidos. Perfil A-E-E/B-Bt-C.

NITISOLES. Muy ricos en arcillas de baja actividad, de tipo caolinita. Fuerte tendencia a estructurarse en pequeños bloques con superficies muy brillantes. Ricos en hierro. Con bordes difusos entre sus horizontes.

12) Suelos típicamente de clima frío y húmedo

PODZOLES. Queluvación (iluvación de materia orgánica y/o óxidos de Fe y/o Al). Ácidos. Perfil muy evolucionado A-E-Bh-Bs-C, muy raramente sin E.

Unidades de Suelos

Para clasificar los suelos en un nivel taxonómico inferior se usa un adjetivo calificativo e indicativo de una propiedad relevante, que es añadido al nombre de grupo de suelo, como por ejemplo Vertisol cálcico (Tabla 1.9). El adjetivo puede estar constituido por dos términos unidos, mediante un guión, en una palabra compuesta, por ejemplo Vertisol cálcico-crómico. Incluso se pueden añadir unos prefijos que indiquen profundidad o intensidad, por ejemplo Vertisol epicálcico-crómico. Provisionalmente se han definido 121 términos calificadores de aplicación general.

Grupos de suelos	Horizontes diagnósticos																
	Hístico	Mólico	Umbrico	Ócrico	Fímico	Albico	Cámbico	Argico	Nátrico	Esódico	Cálcico	Petrocálcico	Gypsic	Petrogypsic	Ferálico	Sulfúrico	
HISTOSOLES																	⊕
LEPTOSOLES		⊕	⊕	⊕			⊕										
REGOSOLES			⊕	⊕													
FLUVISOLES	⊕	⊕	⊕	⊕													⊕
ARENOSOLES				●		⊕											
ANTROSOLES		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
GLEYSOLES	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕				⊕		⊕				⊕
CAMBISOLES		⊕	⊕	⊕			●										
ANDOSOLES		⊕	⊕	⊕			⊕										
VERTISOLES		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕		⊕				⊕
SOLONCHAKS	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕					⊕		⊕				
CALCISOLES				●			⊕	⊕			●						
GYPSISOLES				●			⊕	⊕					●				
CHERNOZEMS		●					⊕	⊕			⊕	⊕					
KASTANOZEMS		●					⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕			
PHAEZEMS		●					⊕	⊕									
GREYZEMS		●					⊕	⊕									
LUVISOLES	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕		●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
LIXISOLES	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕		●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
ALISOLES	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
ACRISOLES	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕		●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
NITISOLES	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕		●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
PODZOLUVISOL.	⊕		⊕	⊕	⊕	●	⊕	●			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
PODZOLES	⊕		⊕	⊕	⊕	⊕				●	⊕						⊕
FERRALSOLES	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕										●	⊕
PLINTOSOLES	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
PLANOSOLES	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	●	⊕	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕			⊕
SOLONETZS	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕			●		⊕	⊕	⊕	⊕			⊕

Clave: ● siempre presente ⊕ frecuente ⊕ raro □ ausente

Tabla 1.9. Grupos de suelos y horizontes diagnósticos.

1.5.1.2. Clasificación del Soil Survey Staff (1975). Soil Taxonomy

La *Soil Taxonomy* clasifica los suelos en órdenes, subórdenes, grupos y subgrupos. Los órdenes más representativos son los siguientes:

HISTOSOLES. Suelos con grandes acumulaciones de materia orgánica sin evolucionar. Semejantes a los Histosoles de la FAO.

ENTISOLES. Suelos muy poco evolucionados. Sus propiedades están determinadas por el material original. Su perfil típico es AC. Se localizan sobre depósitos recientes, naturales o antrópicos. Este orden no tiene una equiparación directa con ninguna clase de suelos de la clasificación de la FAO, pero podrían incluirse en los grupos principales de Criosoles, Leptosoles, Regosoles, Arenosoles, Fluvisoles, Antrosoles y Gleysoles.

ANDISOLES. Suelos con un alto contenido en materiales amorfos. Son muy similares a los Andosoles de la FAO.

VERTISOLES. Suelos con alto contenido de arcillas expansivas, con anchas y profundas grietas durante la estación seca, con abundantes cutanes y agregados en forma de cuña. Muy similares a los Vertisoles de la FAO.

INCEPTISOLES. Suelos poco evolucionados, aunque más que los Entisoles. Su perfil típico es ABwC. Son suelos muy complejos y heterogéneos. Su formación no esta regida por ningún proceso específico. Son los suelos con mayor representación en España. En la clasificación de la FAO este orden de suelos entra en el grupo de Cambisoles, pero también están incluidos en otros grupos como los Gleysoles, Calcisoles, Gypsisoles, Solonchaks, Umbrisoles y Leptosoles.

ARIDISOLES. Son los suelos representativos de las regiones áridas. El perfil es de tipo ABC. Son suelos de colores claros, con bajos contenidos en materia orgánica, de espesores delgados a medios, reacción alcalina a neutra, saturados, de texturas gruesas y con baja actividad biológica. La alteración y la distribución de sales en el perfil, junto a un régimen de humedad deficitario durante largos períodos al año, son las características más representativas. Presentan malas condiciones para el desarrollo de las plantas. En la clasificación de la FAO este orden de suelos está repartido entre los Calcisoles, Gypsisoles, Solonchak y Solonetz.

MOLLISOLES. Semejantes a los Chernozems, Kastanozems y Phaeozems.

ALFISOLES. Suelos con horizonte argílico saturado. Son abundantes en terrazas fluviales. Equiparables a los Luvisoles y Lixisoles de la FAO. También se incluyen parte de los Planosoles, Albeluvisoles y Nitisoles.

ULTISOLES. Suelos con horizonte diagnóstico argílico desaturado. Equiparables a los Acrisoles y Alisoles de la FAO. También entran en este orden parte de los Planosoles, Albeluvisoles y Nitisoles.

SPODOSOLES. Semejantes a los Podzoles de la FAO.

OXISOLES. Semejantes a los Ferralsoles de la FAO (también se incluyen los Plintosoles).

1.5.2. Cartografía de suelos

La cartografía de suelos consiste en el reconocimiento, localización y representación en un mapa de los diferentes tipos de suelos presentes en una región. Para ello se han de definir unidades cartográficas y delimitar las extensiones geográficas que ocupan. Por tanto, representa la distribución espacial de los tipos de suelos. El levantamiento de un mapa de suelos es un proceso lento y laborioso, que requiere hacer un inventario de los suelos, delimitarlos espacialmente, clasificarlos, estudiar sus propiedades, relacionarlos con los factores formadores, y finalmente elaborar un documento cartográfico.

1.5.2.1. Unidades cartográficas

La unidad cartográfica representa el área que ocupa el suelo, si bien sólo se trata de una aproximación a la realidad puesto que, en la práctica, dentro de la misma unidad podemos

encontrar inclusiones de suelos distintos, de menor extensión. Los suelos nominales son los suelos dominantes en la unidad cartográfica (deben representar al menos el 75% de la unidad, aunque en zonas muy heterogéneas o con escalas muy pequeñas este valor se reduce hasta el 50%).

En un mapa, el área mínima cartografiable que debe ocupar una unidad cartográfica debe ser, al menos, de 25 mm² (un cuadrado de 5 mm de lado). En el mapa las unidades cartográficas están separadas por finas líneas, pero en realidad los límites son difusos dado que los suelos generalmente no presentan límites bruscos sino graduales.

Dada la compleja distribución de los suelos, es necesario distinguir los siguientes tipos de unidades cartográficas:

- *Consociaciones*. Son unidades sencillas, constituidas por una sola clase de suelo.
- *Asociaciones*. Se trata de unidades complejas, conformadas por más de una clase de suelo, en las que es posible establecer las pautas de distribución en el espacio. Si la escala del mapa fuese más grande se separarían en varias unidades cartográficas.
- *Grupos indiferenciados*. Son unidades complejas, conformadas por más de una clase de suelo, que se presentan íntimamente asociados y en las que no es posible establecer las pautas de distribución espacial.
- *Áreas misceláneas*. Zonas sin suelo, como las áreas urbanas, polígonos industriales, afloramientos de rocas, arenales, masas de agua, etc.

1.5.2.2. Tipos de mapas

Los mapas de suelos se pueden clasificar en función de la escala de trabajo y según los objetivos planteados.

a) Según la escala (Tabla 1.10)

1. *Escalas pequeñas* (1:5.000.000 a 1:250.000). Son mapas sintéticos, con fines de reconocimiento, que permiten obtener una información preliminar, de carácter general, y/o seleccionar áreas de interés para estudios posteriores más detallados. Representan países, comunidades autónomas, regiones o provincias. Se caracterizan por una baja densidad de observaciones y por la gran complejidad de las unidades cartográficas. Se utilizan las clases taxonómicas de máximos niveles (leptosoles, regosoles, cambisoles, etc.).

2. *Escalas medias* (1:100.000 a 1:50.000). Son mapas semidetallados, con una moderada densidad de observaciones. Aportan datos sobre los suelos y sus relaciones con los factores formadores. Las unidades cartográficas están constituidas por clases taxonómicas de nivel inferior (unidades de suelos: leptosol lítico, cambisol cálcico, etc.). Pueden servir de base para elaborar otros mapas interpretativos (de propiedades y temáticos).

3. *Escalas grandes* (1:25.000 a 1:10.000). Son mapas detallados, cuya elaboración requiere un intenso trabajo de campo. Sus clases taxonómicas son de un nivel categórico bajo (subunidades de suelos: fluvisoles gley-dístricos, etc.). Dentro de las unidades cartográficas son frecuentes las

consociaciones. Son mapas elaborados con fines prácticos, para evaluar capacidades de uso y ordenar el territorio.

ESCALA	TIPO DE MAPA	NIVEL GEOGRÁFICO	NIVEL DE INFORMACIÓN
de 1:250.000 a 1:1.000.000	Mapas de síntesis	Nacional	Rasgos generales
de 1:50.000 a 1:200.000	Mapas edafológicos	Regional	Inventarios de suelos
≤1:25.000	Mapas de detalle	Local	Propiedades y características

Tabla 1.10. Tipos de mapas de suelos según su escala.

b) Según los objetivos

1. *Básico.* Para establecer las unidades cartográficas se utiliza alguna de las clasificaciones de suelos aceptadas por la comunidad científica (Figura 1.11).

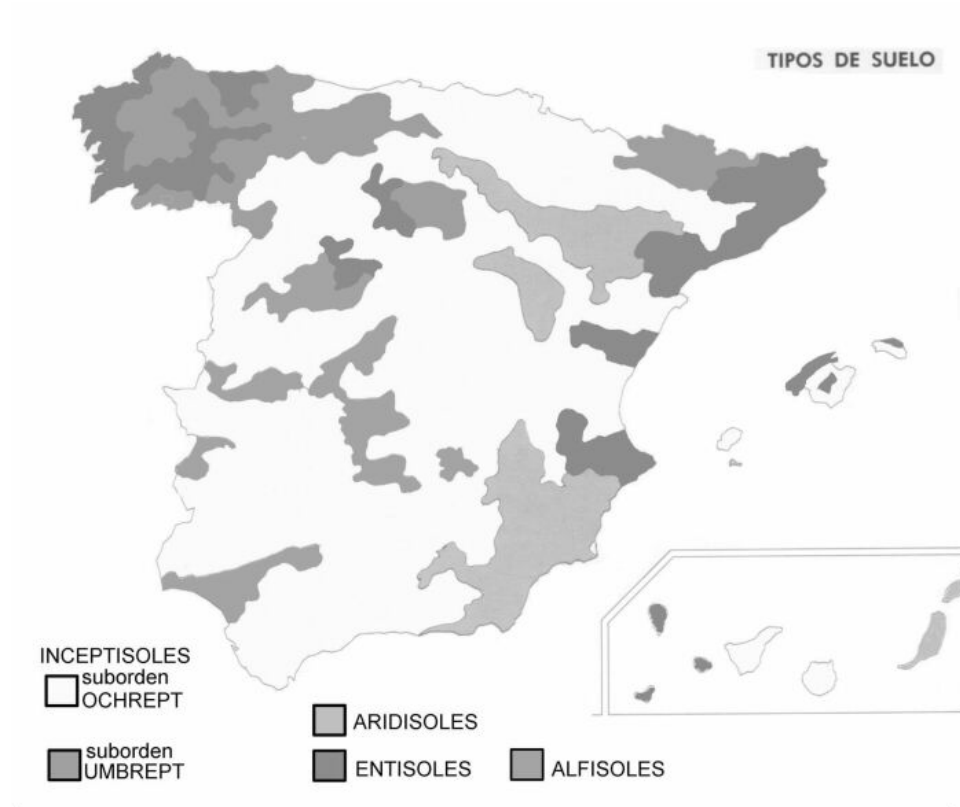


Figura 1.11. Mapa básico de los suelos de España (leyenda según la clasificación de la *Soil Taxonomy*).

2. *De propiedades*. Representan cualquier propiedad del suelo: textura, pH, contenido en carbonatos, en materia orgánica, profundidad del suelo, etc. A veces, estos mapas representan un conjunto de isolíneas que unen puntos con igual valor para una determinada propiedad.

3. *Temáticos*. Son mapas aplicados, que normalmente se elaboran a partir de un mapa básico mediante una selección de propiedades relevantes para un objetivo determinado. Se definen unas clases en función del grado de idoneidad para ese fin (por ejemplo: sin limitaciones, limitaciones moderadas, severas limitaciones, no apto, etc.). Los mapas de evaluación de capacidades de uso, de aptitudes para fines específicos, de erosión, de contaminación, de riesgos, etc. son algunos ejemplos de mapas temáticos.

1.5.2.3. Metodología cartográfica

La metodología cartográfica consta de las siguientes etapas:

1. *Fase previa*. Comprende las siguientes labores: a) recogida y análisis de la información previa sobre edafología, geología, topografía, geomorfología, cartografía, climatología, vegetación y uso de los suelos; b) delimitación espacial de la zona a cartografiar; y c) selección de la escala de trabajo y sistema de clasificación.

2. *Reconocimiento general de la zona*. Puede realizarse sistemáticamente, mediante una determinada malla de puntos muestrales (o un muestreo aleatorio), o bien a través de un estudio previo de fotointerpretación. El primer método sólo es recomendable para cartografías de escalas muy grandes, que abarcan zonas muy pequeñas. A escalas medias y pequeñas este método exige una densidad de puntos muestrales muy elevada para obtener resultados fiables, lo que se traduce en elevados costes económicos y de tiempo. La fotointerpretación trata de delinear sobre una foto aérea zonas litológica y fisiográficamente uniformes. Los límites geográficos de los suelos coincidirán con las zonas donde cambian alguno de los factores formadores. En una primera aproximación se efectúa el reconocimiento de las grandes unidades, y en un estudio más detallado se procede a la delimitación de las posibles unidades cartográficas. Finalmente, se planifican recorridos para visitar la zona y observar los suelos.

3. *Trabajos de campo*. Se visitan los puntos prefijados en las fotos aéreas, y se clasifican los suelos con carácter provisional, seleccionando los puntos más representativos de la tipología presente en cada unidad. Para ello, se levantan los perfiles de suelos necesarios y se procede a su descripción y muestreo, aprovechando trincheras de carreteras o ferrocarril, cortes naturales, o bien mediante la realización de sondeos con barrena. Se eligen preferentemente aquellas propiedades directamente observables y medibles en el campo, que sean relevantes para la clasificación.

4. *Análisis de laboratorio*. Se realizan los análisis físicos, químicos, fisico-químicos, mineralógicos y micromorfológicos de los suelos representativos.

5. *Interpretación de los resultados*. Con los resultados de campo y de laboratorio se procede a clasificar definitivamente los suelos. Se elaboran conclusiones acerca de las propiedades, relaciones del suelo y factores formadores. Con toda la información disponible, es conveniente programar una nueva campaña de campo para contrastar los resultados obtenidos.

6. *Elaboración del documento cartográfico.* Finalmente se revisa la cartografía inicial, precisando los límites de las distintas unidades. En conclusión, se definen las distintas unidades cartográficas representativas de las áreas geográficas que ocupan y de los suelos constituyentes. Se elabora la leyenda del mapa, se resume toda la información elaborada en la correspondiente memoria, y finalmente se edita el documento cartográfico.

1.6. Bibliografía básica

Bonneau M. y Souchier B. (1984). *Edafología II. Constituyentes y Propiedades del Suelo*. Masson, París.

Brady N.C. y Weil R.R. (2001). *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall (13ª ed.).

Carter M.R. (1993). *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton.

Dixon J.B. y Weed S.B. -editores- (1989). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America. Book Series (2ª ed.).

Duchaufour P. (1984). *Edafología I. Edafogénesis y Clasificación*. Masson. París.

FAO/UNESCO (1974). *Soil Map of the World*. Vol. 1 (Legend). UNESCO, París

FAO/UNESCO (1977). *Guía para la Descripción de Perfiles de Suelos*. FAO, Roma (2ª ed.)

FAO/UNESCO (1988). *Soil Map of the World. Revised Legend*. World Soil Resources Report, 60. FAO, Roma.

FAO/UNESCO (1998). *World Reference Base for Soil Resources*. World Soil Resources Report, 84. FAO-ISSS-ISRIC, Roma.

Jenny H. (1994). *Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Podology*. Dover Publ. (reprint edition).

Klute A. -editor- (1986). *Methods of Soil Analysis*. Agronomy Monograph, 9. American Society of Agronomy.

McBride M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.

Palmer R.G. y Troeh F.R. (1995). *Introductory Soil Science Laboratory Manual*. Oxford Univ. Press, New York (3ª ed.).

Paquet H y Clauer N. -editores- (1997). *Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin.

Porta J. López-Acevedo M. y Roquero, C. (1999). *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. Mundi-Prensa, Madrid (2ª ed.).

Russell J. (1994). *Description and Sampling of Contaminated Soils. A field Guide*. Lewis Publishers, Boca Ratón (2ª ed.).

Soil Survey Staff (1975). *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. USA Dep. Agriculture. Agricultural Handbook nº 436.

Sparks D. (2002). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press.

Sposito G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.

Información electrónica

<http://edafologia.ugr.es/introeda/tema00/progr.htm>: *Introducción a la Edafología*. Universidad de Granada.

<http://edafologia.ugr.es/carto/tema00/progr.htm>: *Clasificación y Cartografía de Suelos*. Universidad de Granada.

<http://www.unex.es/edafo/CAEdProgTeor.html>: *Curso de Edafología*. Universidad de Extremadura.

CAPÍTULO 2: DEGRADACIÓN DE SUELOS

2.1. Concepto y tipos de degradación

El suelo es un recurso limitado y no renovable ya que su degradación puede tener lugar con gran rapidez, como consecuencia de múltiples impactos derivados de las actividades humanas. Un uso inadecuado puede provocar su pérdida irreparable en sólo algunos años. Por degradación del suelo se entiende la pérdida de calidad del mismo como consecuencia de una utilización inadecuada. Por lo tanto, degradación es cualquier proceso que rebaje la capacidad actual y potencial del suelo para producir bienes y servicios. Este problema supone la pérdida de capacidad del suelo para realizar sus funciones, tanto sociales, económicas como medioambientales.

La degradación del suelo puede ser física, química o biológica (Figura 2.1).

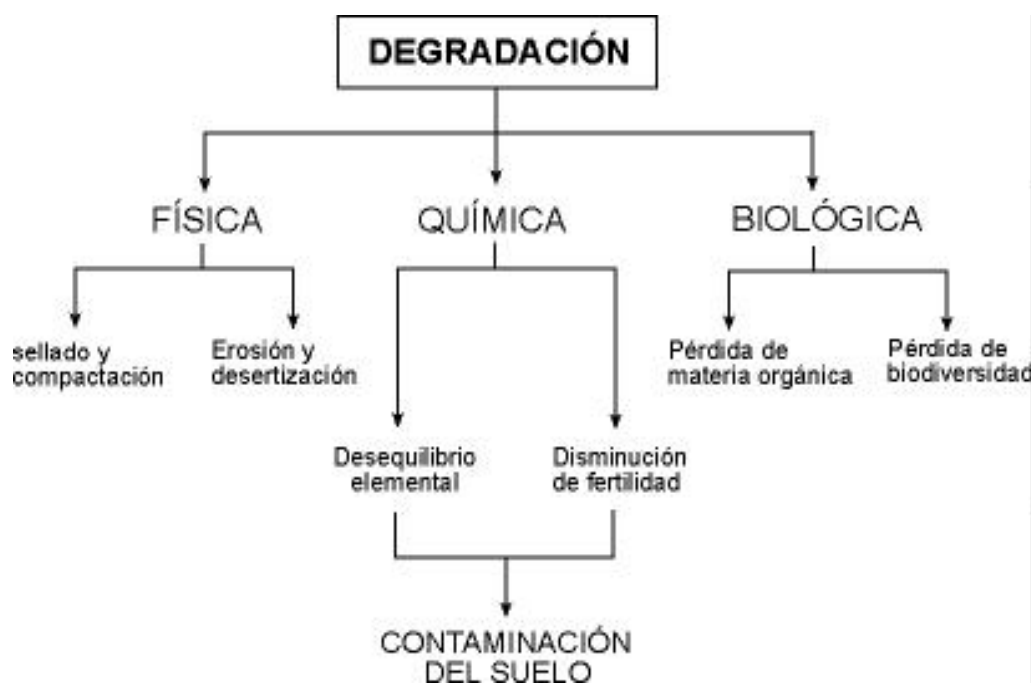


Figura 2.1. Tipos y principales efectos de la degradación del suelo.

La *degradación física* conduce a la pérdida física de materiales por erosión selectiva o masiva (pérdida de la capa superficial del suelo, o de su totalidad). Así mismo, el sellado del suelo o su compactación son otros casos de degradación física que provocan la pérdida de su estructura, endurecimiento, aumento de la densidad aparente, disminución de la permeabilidad, y por consiguiente una disminución de la capacidad de retención de agua, lo que origina un aumento de la escorrentía superficial.

La *degradación química* o contaminación es una consecuencia de la incorporación de agentes químicos al medio edáfico, en concentraciones tales que pueden producir un desequilibrio elemental, una modificación de las propiedades físico-químicas del suelo, y unos efectos ecológicos desfavorables. Los principales formas de degradación química son: acidificación, salinización, y aumento de la toxicidad debido a la incorporación de sustancias o elementos contaminantes de origen antrópico, o bien a la liberación de sustancias nocivas que resultan de la modificación de las propiedades del suelo.

La *degradación biológica* es la disminución de la capacidad del suelo para soportar vida, como consecuencia de la pérdida de materia orgánica y de nutrientes, lo que conlleva a su infertilidad y pérdida de biodiversidad.

El proyecto internacional *Global Assessment of Soil Degradation* (GLASOD, 1991) ha puesto de manifiesto el grave estado de degradación en que se encuentran actualmente los suelos del mundo. Los resultados referentes a los distintos tipos de degradación provocadas por el hombre se presentan en la tabla 2.1.

HUMAN-INDUCED SOIL DEGRADATION FOR THE WORLD

Type	Light (Mha)	Modenate (Mha)	Strong (Mha)	Extreme (Mha)	Total (Mha)	Total (%)
Loss of topsoil	301.2	454.5	161.2	3.8	920.3	
Terrain deformation	42.0	72.2	56.0	2.8	173.3	
TOTAL WATER	343.2	526.7	217.2	6.6	1093.7	55.7
Loss of topsoil	230.5	213.5	9.4	0.9	454.2	
Terrain deformation	36.1	30.0	14.4	-	82.5	
Overblowing	-	10.1	0.5	1.0	11.6	
TOTAL WIND	268.6	253.6	24.3	1.9	548.3	27.9
Loss of nutrients	52.4	63.1	19.8	-	135.3	
Salinisation	34.8	20.4	20.3	0.8	76.3	
Pollution	4.1	17.1	0.5	-	21.8	
Acidifitation	1.7	2.7	1.3	-	5.7	
TOTAL CHEMICAL	93.0	103.3	41.9	0.8	239.1	12.2
Compaction	34.8	22.1	11.3	-	68.2	
Waterlogging	6.0	3.7	0.8	-	10.5	
Subsidence of organic soils	3.4	1.0	0.2	-	4.6	
TOTAL PHYSICAL	44.2	26.8	12.3	-	83.3	4.2
Total (Mha)	749.0	910.5	295.7	9.3	1964.4	
Total (percent)	38.1	46.1	15.1	0.5		100

Total cultivated land of the world 1701Mha (millones de hectáreas)

Tabla 2.1. Estimación de la degradación de los suelos del mundo inducida por la actividad antrópica (GLASOD, 1991).

La erosión del suelo aparece como el proceso que afecta al mayor número de hectáreas, representando el 83,6% de toda la degradación (1.642 millones de hectáreas). Concretamente, la erosión hídrica es el fenómeno más importante (55,7%). La contaminación del suelo afecta a 21,8 millones de hectáreas (si bien hay que aclarar que los datos de esta tabla se refieren a la contaminación local del suelo y no a la contaminación difusa, como es la producida por la agricultura). Si a las 1.701 millones de hectáreas (Mha) de las tierras actualmente cultivadas en el mundo se suman las 3.190 Mha de áreas potencialmente cultivables, se obtiene un total de 4.891 Mha, de las cuales se estima que el 22% están afectadas por la erosión hídrica, el 11% por la erosión eólica, el 5% por la contaminación y el 2% por otras formas de degradación. En resumen, aproximadamente el 40% de las tierras cultivadas o cultivables del mundo presentan problemas de degradación. Con respecto a la Unión Europea, se considera que más del 16 por ciento del suelo, es decir una superficie de aproximadamente 52 millones de hectáreas (equivalente a dos veces la superficie de España), se encuentra afectada por algún tipo de degradación, y el número de emplazamientos contaminados asciende a casi un millón y medio.

2.2. Degradación física

2.2.1. Sellado y compactación del suelo

El sellado del suelo es un proceso provocado principalmente por el recubrimiento de su superficie por una capa impermeable. Los efectos negativos del sellado del suelo son, entre otros: a) la alteración del balance hídrico, lo que incrementa la escorrentía superficial aumentando el riesgo de inundaciones; y b) la alteración de las funciones ecológicas del suelo o la pérdida del suelo como hábitat, con la consiguiente destrucción de la flora y la fauna asociada.

Este proceso afecta principalmente a las grandes áreas urbanas y metropolitanas en las que grandes superficies de terreno han sido selladas debido a la urbanización y a la construcción de infraestructuras (embalses, carreteras, aeropuertos, ferrocarriles, etc.). Esto implica la pérdida de suelo útil para otros fines ya que, en la mayor parte de los casos, el crecimiento de las áreas urbanas se produce a expensas del suelo agrícola y forestal. Este problema es importante en algunos países desarrollados como Alemania, donde el crecimiento de las áreas construidas fue superior a 120 ha/día durante el período 1993-1997. El sellado de suelos está aumentando considerablemente en diversos países del área mediterránea como Francia, Italia, Grecia, Portugal y España, como consecuencia del desarrollo turístico.

La compactación es otra forma de degradación física del suelo, muy relacionada con el sellado. Se produce por el paso continuado de maquinaria pesada en suelos con una estabilidad estructural baja, así como por el pastoreo intensivo. Los efectos negativos de este proceso son muy similares a los del sellado: a) pérdida de materia orgánica; b) modificación del balance hídrico del suelo por su incapacidad para retener el agua, con el consiguiente riesgo de inundaciones; y c) alteración de sus funciones ecológicas. Cuando la compactación afecta a las capas más profundas del suelo, puede dar lugar a cambios irreversibles en la estructura edáfica.

Este problema afecta principalmente a zonas agrícolas en donde se practica una agricultura intensiva muy mecanizada, o en zonas donde existe una elevada concentración de ganado. Según Oldeman et al. (1991), el 3% de la superficie europea presenta riesgo de compactación.

2.2.2. Erosión

La erosión es un proceso geológico, y por tanto natural, que provoca la pérdida selectiva de materiales del suelo por la acción del agua (erosión hídrica) y/o del viento (erosión eólica). La erosión natural es un proceso relativamente lento, cuyos efectos son compensados por el proceso de formación del suelo. Así, en las superficies estables, el suelo se reproduce más o menos a la misma velocidad con que se erosiona. Aún más, si se produce de forma natural, la erosión es un fenómeno beneficioso para la fertilidad de los suelos, ya que favorece la alteración edáfica de capas progresivamente más profundas, lo que permite incorporar continuamente nuevos nutrientes al suelo, a partir de la roca madre. Este proceso natural puede verse acelerado o intensificado por la acción del hombre, debido a prácticas agrícolas inadecuadas, pastoreo intensivo, incendios forestales, actividades industriales, etc. Los efectos de este fenómeno son la pérdida de suelos agrícolas y forestales, la disminución de la regulación natural de las aguas, el aterramiento de los embalses por deposición de las partículas erosionadas, el deterioro de ecosistemas fluviales, etc.

El término desertización se utiliza para definir el proceso natural de formación del desierto, mientras que la desertificación se aplica a los procesos de degradación de suelos provocados directa o indirectamente por la acción humana. Según se puso de manifiesto en la Convención Mundial de Naciones Unidas contra la Desertificación, celebrada en Dakar (1998), los desiertos están creciendo a un ritmo alarmante. Se considera que la tercera parte de la superficie terrestre está afectada en mayor o menor grado por la desertificación, y los problemas derivados de ello amenazan a 1.000 millones de personas. Las regiones más afectadas se localizan en el norte de África, Oriente Medio y gran parte del oeste de América.

En Europa, cada vez es mayor el número de países afectados por la erosión, si bien se desconoce con exactitud la cantidad de suelo que se pierde anualmente a causa de este proceso. Algunos estudios han determinado que aproximadamente 115 millones de hectáreas, es decir el 12% de la superficie total europea, están afectadas por erosión hídrica y otros 42 millones (el 4 % del total) están afectadas por erosión eólica (Oldeman et al., 1991). El problema de la erosión es especialmente grave en España, sobre todo en Andalucía oriental. Se estima que cada año se pierden en nuestro país más de 1.150 millones de toneladas de suelo fértil debido a la erosión, como consecuencia de prácticas agrícolas y forestales inadecuadas, incendios forestales, obras públicas y actividades mineras e industriales, junto con otras causas naturales como el acusado relieve, precipitaciones torrenciales, y la constitución arcillosa de gran parte del territorio.

2.2.2.1. Factores de riesgo

Los factores que influyen en el riesgo de erosión son el clima, relieve, tipo de suelo y de vegetación, así como las actividades humanas. Estos factores se pueden agrupar en dos, erosividad y erosionabilidad, los cuales tienen un gran interés para la realización de mapas de riesgos de suelos.

La erosividad expresa la capacidad erosiva del agente predominante dependiente del clima (agua, hielo, viento). La erosividad se puede evaluar mediante el índice de aridez, el índice de agresividad climática y el índice de erosión pluvial.

El índice de aridez (I) se calcula fácilmente mediante la fórmula $I = 100t/P$, donde t es la temperatura media anual, y P la precipitación total anual en litros. De acuerdo con este índice se

pueden elaborar mapa de erosividad a diferentes escalas, diferenciando zonas húmedas ($I= 0-2$), semiáridas ($I= 2-3$), áridas ($I= 3-6$) y subdesérticas ($I>6$).

El índice de agresividad climática (I_a) se calcula mediante la fórmula $I_a = p^2/P$, donde p es la precipitación del mes más lluvioso, y P es la precipitación total anual. Este parámetro permite conocer el reparto de las lluvias a lo largo del año, lo cual es importante ya que el riesgo de erosión no depende de la cantidad de agua caída, sino de su distribución temporal.

El índice de erosividad de la lluvia (R) se calcula a partir de la intensidad máxima de las precipitaciones, expresada en litros por metro cuadrado caídos durante 30 minutos (I_{30}). Se define como el producto de la energía cinética (E_c) y la intensidad máxima ($R = E_c \cdot I_{30}/100$).

La erosionabilidad expresa la susceptibilidad del suelo para ser movilizado, lo cual depende del tipo de suelo, de la pendiente y de la cobertura vegetal. Los parámetros más usados para medir la erosionabilidad de un suelo son: a) la pendiente (toda pendiente superior a 15% conlleva riesgo de erosión); b) el estado de protección vegetal (los suelos cultivados sin prácticas de conservación y los terrenos desnudos presentan el máximo riesgo); y c) el índice de resistencia litológica (las arcillas y margas yesíferas son los materiales más erosionables).

2.2.2.2. Evaluación de la erosión

Existen diversos métodos, tanto directos como indirectos, para evaluar la erosión y la pérdida de suelos. Los métodos directos son aplicables a una zona concreta, y permiten estimar la velocidad y magnitud de la erosión. Por ejemplo, la utilización de varillas clavadas verticalmente en el suelo, que se revisan cada cierto tiempo. Otros métodos directos se basan en la observación de las marcas o incisiones que presenta el terreno. Según esto, se establecen 3 grados de erosión:

- *Grado 1 (erosión laminar)*. El agua arrastra el suelo en las laderas con pendientes, produciendo una remoción del horizonte superficial y despojándolo de su capa vegetal cultivable.

- *Grado 2 (erosión en surcos)*. El agua no discurre uniformemente por la superficie sino que lo hace en regueros o incisiones de dimensiones centimétricas o decimétricas, que pueden superar en profundidad la capa arable del suelo. Una práctica que favorece este tipo de erosión es el cultivo en el sentido de la pendiente, sin seguir las curvas de nivel.

- *Grado 3 (erosión en cárcavas)*. Se forman barrancos de tamaño métrico o decamétrico, que progresan en profundidad y anchura, originando cárcavas o *bad-lands*.

Los métodos indirectos se basan en ecuaciones que relacionan los factores con mayor influencia sobre la erosión. El método más usado es la ecuación universal de la pérdida de suelo, cuya expresión es la siguiente:

$$A = R \cdot K \cdot L \cdot S \cdot C \cdot P$$

donde:

A es la pérdida media anual de suelo (toneladas/hactárea/año)

R es el factor de erosividad de la lluvia

K es el factor de erosionabilidad del suelo

L es el factor de longitud de la pendiente

S es el factor de inclinación de la pendiente

C es el factor de cultivo (relaciona las pérdidas de suelo entre una parcela con un cultivo determinado y otra parcela experimental en barbecho permanente)

P es el factor de prácticas de conservación (introduce la influencia de medidas preventivas o protectoras; si tales medidas no se efectúan P es igual a la unidad)

Los inconvenientes de este método cuantitativo es que sólo permite evaluar la erosión para un determinado aguacero, no a lo largo del año, y sólo es aplicable a terrenos relativamente pequeños y homogéneos.

Control de la erosión

Las medidas de control y recuperación de zonas expuestas a la erosión normalmente son de carácter forestal o agrícola. Entre las medidas propuestas en el Proyecto LUCDEME (Lucha Contra la Desertificación en el Mediterráneo Español), destacan:

a) Repoblaciones forestales, preferentemente con especies autóctonas, y mejora del matorral, especialmente en aquellas zonas donde las condiciones ambientales no permitan el desarrollo de los bosques.

b) Obras de hidrotecnia, tales como drenajes o vías desagüe, muros de contención, etc. que aminoren la fuerza erosiva del agua y favorezcan la infiltración.

c) Aterrazamiento de laderas mediante cultivos adecuados, y aplicación de técnicas de arado que sigan las curvas de nivel. Las pérdidas de suelo se pueden reducir a la mitad sencillamente desarrollando las labores en dirección perpendicular a la línea de máxima pendiente.

d) Abandono del cultivo en zonas marginales con excesiva pendiente y escaso suelo, y su transformación en pastizales.

2.3. Degradación química

La contaminación referida al suelo es una forma de degradación química que provoca la pérdida parcial o total de su productividad (FAO, 1977). Un suelo contaminado es aquel que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias contaminantes y, como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera y/o los organismos. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes, produciendo cambios en sus propiedades físicas, químicas y/o biológicas.

2.3.1. Fuentes de contaminación

La contaminación del suelo puede producirse por causas naturales o por acciones antrópicas, directas o indirectas, lo que permite hablar de contaminación geogénica (o natural) y contaminación antropogénica.

2.3.1.1. Contaminación geogénica

La acumulación de sustancias tóxicas en el suelo normalmente se produce de forma artificial, como consecuencia de las actividades humanas, pero también puede ocurrir de manera natural, debido a las reacciones hidrolíticas de las rocas silicatadas, a la disolución oxidativa de masas de sulfuros aflorantes, a erupciones volcánicas, etc.

El proceso de edafización libera elementos tóxicos contenidos en los minerales primarios de la roca madre, cuyas concentraciones en el suelo pueden alcanzar niveles peligrosos. Un caso significativo se produce sobre rocas serpentizadas con altos contenidos de metales pesados como Cr, Ni y Cu, cuya edafogénesis en medios sometidos a un fuerte lavado origina la pérdida de los elementos más móviles (prácticamente todo el Mg y el Ca) y, en ocasiones hasta buena parte del Si, dando lugar a suelos residuales muy evolucionados (ferrasoles), con elevadas concentraciones de elementos metálicos. A medida que avanza el proceso de concentración residual de los metales pesados, se produce el paso de estos elementos desde los minerales primarios, es decir desde formas no asimilables, a especies de mayor actividad e influencia sobre los vegetales y el entorno. Estos suelos podrían considerarse contaminados a partir de la fase de evolución en que comienzan a afectar a otros sistemas ambientales.

Otro ejemplo de contaminación natural se produce durante la evolución acidificante de los suelos por la acción conjunta de la hidrólisis, lavado de cationes y ácidos orgánicos que, progresivamente, conducen a una mayor concentración de Al disuelto y a un predominio de especies nocivas como Al^{3+} o formas Al-OH escasamente polimerizadas. El drenaje ácido de las rocas que contienen sulfuros lixiviables o de las masas de sulfuros aflorantes constituye una fuente natural muy importante de metales pesados. Algunos fenómenos naturales como el vulcanismo también pueden ser una fuente de contaminantes del suelo. Un volcán activo puede aportar mayores cantidades de sustancias contaminantes, como cenizas, metales pesados, H^+ y SO_4^- , que varias centrales térmicas de carbón.

2.3.1.2. Contaminación antropogénica

Las causas más frecuentes de contaminación de deben a la actuación antrópica. Como consecuencia de las actividades mineras e industriales, numerosos contaminantes se han acumulado paulatinamente en suelos y sedimentos. El estudio de suelos y sedimentos datados de diversas partes del mundo (Müller, 1981) demuestran que las concentraciones de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) aumentaron progresivamente desde finales del siglo XIX, al compás de la industrialización mundial, a causa de la combustión de carbones para producción de energía. Este proceso continuó durante el siglo XX, alcanzando sus cotas máximas en la década de los sesenta. A partir de entonces se ha observado un ligero decrecimiento de metales pesados y PAHs, y un marcado incremento de hidrocarburos derivados del petróleo.

A pesar del impacto directo o indirecto de los contaminantes sobre el medio edáfico, el interés social y político sobre la protección del suelo ha sido muy posterior al manifestado por el aire y el agua. Esto puede atribuirse a que los efectos de la contaminación del suelo pueden pasar inadvertidos ya que no son tan visibles como en otros sistemas ambientales, sino que suelen manifestarse de forma indirecta y a más largo plazo, sobre las aguas subterráneas y las cadenas tróficas. En estos casos, cuando las consecuencias se hacen aparentes, la recuperación del suelo es mucho más costosa, e incluso podría ser imposible por la irreversibilidad de algunos procesos.

Con anterioridad a 1970 el suelo era considerado un sistema con una capacidad amortiguadora de contaminantes prácticamente infinita. La necesidad de protección del suelo se puso de manifiesto en 1972 por el Consejo de Europa en su Carta Europea del Suelo, donde se establecieron los principios generales de protección del suelo, como un recurso no renovable. Actualmente, las legislaciones ambientales ponen especial énfasis en la multifuncionalidad del sistema suelo, como medio soporte y de transporte, filtro de agua, crecimiento vegetal y medio participativo en los ciclos biogeoquímicos. Las medidas de protección del suelo están orientadas a la prevención de la contaminación local, fomentando las medidas de aislamiento y control, así como reglamentación de emisiones aceptables para contaminación difusa que aseguren el cumplimiento de las funciones del suelo.

2.3.2. Agentes y procesos contaminantes

Los procesos o agentes que normalmente generan episodios de contaminación o degradación química en los suelos son muy diversos, entre los cuales se encuentran los siguientes:

- Acidificación (lluvia ácida, drenaje ácido de minas, etc.)
- Salinización y alcalinización
- Metales potencialmente tóxicos (Cu, Pb, Zn, Cd, As, Hg, etc.)
- Radionucleidos
- Fertilizantes inorgánicos (fosfatos, nitratos, etc.)
- Pesticidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, etc.)
- Compuestos orgánicos (hidrocarburos, fenoles, etc.)

Estos agentes contaminantes resultan generalmente de la actividad antrópica, ya sea a partir de una contaminación difusa o de focos puntuales. En el primer caso no existe un foco bien definido, y afecta a zonas amplias. En cambio, la contaminación puntual es producida por un foco emisor determinado, y afecta a una zona concreta.

Los principales focos de contaminación puntual están relacionados con la industria y actividades asociadas, debido a las siguientes causas: a) gestión inadecuada, donde se incluyen los diferentes fallos técnicos, humanos y de gestión de residuos; b) accidentes causados por imprudencias o negligencias; en estos casos la contaminación se podría paliar si se cuenta con protocolos adecuados para controlar los posibles vertidos; y c) vertidos irregulares, voluntarios o involuntarios.

Los contaminantes que pueden derivar de un foco puntual son los siguientes:

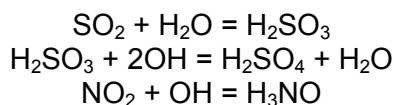
- 1) Residuos industriales (sólidos, líquidos, pastosos, emulsiones, etc.). Estos contaminantes pueden llegar al suelo de diferentes formas: vertido directo, vertido controlado y vía atmosférica.
- 2) Residuos mineros (escombreras, balsas, etc.) y aguas ácidas de mina, procedentes de la actividad minera y beneficio de metales.
- 3) Otras fuentes de contaminación: extracción de hidrocarburos, refinado del petróleo, industria química, fabricación de pesticidas, cementeras, siderurgia, vertederos.

La contaminación difusa del suelo se debe normalmente a las siguientes actividades:

- 1) Agricultura. En este medio, las actividades se realizan directamente sobre el suelo, por lo que la contaminación se asocia fundamentalmente al uso incorrecto de fertilizantes inorgánicos y biocidas.
- 2) Ganadería. Puede constituir una causa importante de contaminación de las aguas subterráneas por percolación de purines en el suelo. En este caso, además de la contaminación química se debe considerar la posible contaminación microbiológica.
- 3) Silvicultura. La preparación de la madera para usos industriales requiere el uso de productos fitosanitarios de elevada toxicidad.
- 4) Deposición ácida. Algunos contaminantes atmosféricos se convierte en compuestos ácidos que al depositarse sobre el suelo pueden provocar reacciones de acidificación.

2.4. Acidificación

La acidificación de los suelos es un proceso natural que tiene lugar a través de diferentes mecanismos (lixiviación de las bases del suelo por el agua de lluvia o la disociación de ácidos carbónicos y orgánicos). Sin embargo, la desnitrificación de los fertilizantes añadidos a los suelos en dosis excesivas y la deposición atmosférica de compuestos de azufre y nitrógeno (SO_2 , NO_x , NH_3) procedentes de actividades industriales, así como la utilización de combustibles fósiles, son las principales causas que pueden acelerar el proceso de acidificación. Estos compuestos interactúan con los rayos solares, vapor de agua y oxidantes atmosféricos (radicales hidroxilo), produciendo ácido sulfúrico y nítrico, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Bajo condiciones ácidas, una vez agotada su capacidad de amortiguación, el suelo puede liberar elementos potencialmente contaminantes al medio ambiente, que anteriormente se encontraban inmovilizados. Asimismo, la acidificación conduce a una pérdida de la fertilidad de los suelos producida, entre otros factores, por el lavado de nutrientes, la descomposición de la materia orgánica y la destrucción de comunidades de organismos beneficiosos.

Se calcula que el 31 por ciento de la superficie forestal europea está afectado por la acidificación, es decir un total de 75 millones de hectáreas. En algunos países del centro y norte de Europa la acidificación de los suelos es un problema de vital importancia, especialmente en ciertas regiones caracterizadas por elevadas tasas de deposición atmosférica, y cuyos suelos presentan una reducida capacidad de amortiguación (suelos naturalmente ácidos y/o arenosos), como por ejemplo los bosques escandinavos y la Selva Negra alemana. La península Ibérica también está afectada por este problema, si bien no se alcanzan los valores globales del resto de Europa.

La solución a este problema de contaminación exige una rápida respuesta que debe pasar por la reducción de las emisiones a la atmósfera, y por el control del grado de acidificación de los suelos y de las causas que lo producen.

2.5. Salinización

La salinización es el enriquecimiento del suelo en sales solubles por encima de los niveles tolerables por las plantas. La salinización es un proceso natural o antrópico por el cual se produce una acumulación de sales en los suelos, principalmente de Ca y Mg. Cuando el catión predominante en las sales es el Na, el proceso recibe el nombre de alcalinización o sodificación.

La acumulación excesiva de sales confiere al suelo unas propiedades particulares, con efectos nocivos para los cultivos. La salinización afecta principalmente a determinadas regiones de los países mediterráneos, como consecuencia de la sobreexplotación de los acuíferos en zonas costeras con elevadas tasas de evapotranspiración. Se estima que más de 3,8 millones de hectáreas pueden estar afectadas por este proceso en Europa. A nivel mundial la cifra se eleva a 300-400 millones de hectáreas (alrededor del 5% de las tierras cultivadas). En España los problemas de salinización son especialmente graves en zonas áridas sometidas a una actividad agrícola muy intensa, como la comarca del poniente almeriense.

Estos procesos requieren un aporte importante de sales, ya sea de origen natural o antrópico, así como unas condiciones climáticas áridas, con escasez de precipitaciones que eviten su lavado, y unas condiciones de drenaje deficientes, que favorezcan la acumulación de las sales.

El aporte natural de sales puede proceder directamente del material original. Efectivamente algunos materiales parentales, fundamentalmente rocas sedimentarias, contienen sales solubles como minerales primarios. En otros casos, las sales se pueden formar en el suelo, a partir de la alteración de los minerales primarios de la roca madre. Por otra parte, las sales disueltas en las aguas de escorrentía pueden precipitar por evaporación, formando acumulaciones salinas. Frecuentemente, los suelos también toman las sales a partir de mantos freáticos superficiales (normalmente a menos de 3 metros). Los mantos freáticos siempre contienen sales disueltas en mayor o menor proporción, y en las regiones áridas estas sales ascienden a través del suelo por capilaridad. La contaminación de sales de origen eólico es otra causa de contaminación. El viento en las regiones áridas arrastra gran cantidad de partículas en suspensión, principalmente carbonatos, sulfatos y cloruros que pueden contribuir en gran medida a la formación de suelos salinos. En las zonas costeras, el enriquecimiento de sales en un suelo se puede producir por contaminación directa del mar. A veces, la descomposición de las plantas, liberan sales y contribuyen así a incrementar la salinidad del suelo; otras veces las plantas contribuyen a la descomposición de minerales relativamente insolubles y a partir de ellos se forman sales.

La salinidad del suelo también puede producirse por causas antrópicas. La actividad agraria, y especialmente el riego, ha provocado desde tiempos históricos procesos de salinización. Las técnicas de riego utilizadas, así como los caudales aplicados, inciden sobre el lavado y afectan al equilibrio salino de la solución del suelo, especialmente cuando se emplea la técnica de fertirrigación. Actualmente se acepta que la mayor parte de los suelos bajo riego presentan pérdidas de productividad por problemas de salinidad. La incorporación excesiva de fertilizantes elevan el contenido de ciertas sales solubles (sobre todo sales potásicas y nitratos), que pueden contaminar suelos y acuíferos. Finalmente, la actividad industrial ocasionalmente puede generar problemas de salinización en los suelos situados bajo su zona de influencia, por medio de la contaminación atmosférica o mediante las aguas que discurren por su cuenca hidrográfica.

2.5.1. Naturaleza de las sales

Las sales pueden encontrarse en el suelo de varias formas: precipitadas en forma de cristales, disueltas en la solución, o adsorbidas en el complejo de cambio. El contenido de sales en cualquiera de estas tres formas cambia continuamente en función de la humedad edáfica. Así, durante el período seco la cristalización aumenta, la concentración de sales en solución disminuye, y aumenta el contenido de sales adsorbidas. Durante el período húmedo el comportamiento es inverso.

La solubilidad de las sales es una propiedad muy importante, pues además de afectar a la movilidad y precipitación, regula su máxima concentración en la solución del suelo. Las sales más perjudiciales para los cultivos presentan elevadas solubilidades. Por el contrario, las sales con baja solubilidad no presentarán problemas, ya que precipitan antes de alcanzar niveles perjudiciales. En general, los cloruros y nitratos son las sales más solubles, siguen los bicarbonatos junto con los sulfatos, y finalmente los carbonatos (Tabla 2.2.). En general, la solubilidad de las sales aumenta con la temperatura.

Sales	Solubilidad en agua (g/l)
CaCO ₃	0,01
MgCO ₃	0,10
CaSO ₄ x2H ₂ O	2,40
Ca(HCO ₃) ₂	262
NaCl	360
MgSO ₄ x7H ₂ O	710
NaNO ₃	921
CaCl ₂ x6H ₂ O	2.790

Tabla 2.2. Solubilidad en agua de algunas sales comunes, a 20° de temperatura.

Las sales más comunes en los suelos son cloruros (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl), sulfatos (Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄x2H₂O), nitratos (NaNO₃, KNO₃), carbonatos (Na₂CO₃, MgCO₃) y bicarbonatos (NaCO₃H). El cloruro sódico (halita) es la sal más frecuente, junto con los sulfatos de sodio y magnesio, y suele formar parte de las eflorescencias blancas que aparecen en la superficie del suelo durante la estación seca. El cloruro magnésico es una sal muy higroscópica, que se acumula en suelos extremadamente salinos, pudiendo absorber humedad del aire. El cloruro cálcico es muy poco frecuente en los suelos a pesar de su elevada solubilidad, debido a la mayor estabilidad de otras sales cálcicas, como los sulfatos (yeso) o los carbonatos (calcita). El cloruro potásico presenta unas propiedades análogas a las del NaCl, aunque es más raro en los suelos ya que el potasio normalmente se fija en la estructura de los minerales de la arcilla, o bien en la biomasa por su carácter de macronutriente. El sulfato sódico posee una solubilidad muy dependiente de la temperatura, por lo que tiende a concentrarse en la superficie del suelo, formando eflorescencias salinas. El sulfato potásico es escaso en los suelos salinos, aunque puede crear problemas de salinización si se hace un mal uso de los fertilizantes. El yeso (CaSO₄x2H₂O) es una sal que por su baja solubilidad tampoco es perjudicial para las plantas. Junto con los carbonatos, es un mineral muy frecuente en los suelos salinos. Los nitratos de sodio y potasio son sales muy solubles aunque muy poco frecuentes en los suelos, y sus concentraciones rara vez superan el 0,05%. Los carbonatos y bicarbonatos sódicos presentan una solubilidad elevada, aunque dependiente de la temperatura; su presencia en cantidades

relativamente elevadas implica condiciones de alcalinidad ($\text{pH} > 9$), inapropiadas para el crecimiento de los cultivos. El bicarbonato sódico es menos alcalino que el carbonato, debido a que el ácido carbónico neutraliza en parte el efecto alcalino. Su solubilidad es también menor que la del carbonato. El carbonato cálcico es muy abundante en los suelos pero, gracias a su baja solubilidad, no produce efectos perjudiciales para las plantas. El carbonato magnésico es mucho más soluble que el cálcico, sin embargo es muy rara su presencia en los suelos.

2.5.2. Efectos sobre el suelo y las plantas

El efecto de la salinidad sobre las plantas es diverso y variable. En general, en los suelos fuertemente salinos (conductividad eléctrica superior a 8 dS) sólo se obtienen rendimientos aceptables en los cultivos tolerantes. Estos suelos se caracterizan por una vegetación escasa, halófitas, que posee mecanismos de resistencia a la salinidad. La mayoría de las plantas cultivadas se consideran no halófitas.

Se admite que las plantas empiezan a ser afectadas de manera adversa cuando el contenido en sales excede el 1%. Los efectos de la salinidad se pueden agrupar bajo tres aspectos diferentes: relaciones hídricas, balance de energía y nutrición.

a) *Relaciones hídricas.* La concentración de sales solubles eleva la presión osmótica de la solución del suelo. Si tenemos en cuenta que el agua tiende a pasar de las soluciones menos concentradas a las más concentradas, con objeto de diluir éstas últimas e igualar las presiones osmóticas de ambas, se comprende que cuando la concentración salina de la solución del suelo es superior a la del jugo celular de las plantas, el agua tiende a salir de éstas últimas hacia la solución del suelo. Este efecto explica por qué en medios salinos, aunque exista una humedad elevada, las plantas sufren estrés hídrico, se secan y acaban muriendo.

b) *Balance energético.* A veces, las plantas afectadas por problemas de salinidad no sufren estrés hídrico sino que disminuyen considerablemente su altura. Para explicar este efecto, Bernstein (1961) desarrolló la teoría del ajuste osmótico, la cual propone que las plantas, al aumentar la presión osmótica de la solución del suelo, se ven obligadas a una adaptación osmótica de sus células para poder seguir absorbiendo agua. Este mecanismo de adaptación requiere un consumo de energía a costa del crecimiento de las plantas.

c) *Nutrición.* En el aspecto nutricional también se producen modificaciones debido, por un lado, a las variaciones de pH que afectan a la disponibilidad de los nutrientes, y por otro, a las interacciones ocasionadas por la presencia en exceso de determinados elementos. En efecto, la concentración excesiva de ciertos iones (cloro, sodio, boro) puede provocar toxicidad, debido a su acumulación en distintas partes de las plantas.

2.5.3. Alcalinización

La alcalinización o sodificación es un caso particular de salinización, que se desarrolla cuando en la solución del suelo existe una concentración elevada de sales sódicas de tipo carbonato y bicarbonato de sodio. Además, pueden existir otras sales sódicas, neutras, carentes de propiedades alcalinizantes (principalmente cloruros y sulfatos).

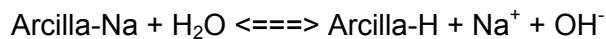
En los suelos es muy importante determinar qué tipo de cationes predominan en el complejo de adsorción de las arcillas. El porcentaje de Na^+ respecto a los demás cationes adsorbidos se denomina porcentaje de sodio intercambiable (PSI), y viene dado por la siguiente expresión:

$$\text{PSI} = 100 \times \text{Na} / \text{CCC}$$

donde CCC es la capacidad de cambio de cationes.

Se considera que un suelo comienza a sufrir problemas de alcalinización cuando el PSI supera el valor crítico del 15%. La alcalinización de un suelo también se puede determinar en función de la concentración iónica de Na^+ en la solución del suelo, en lugar de medir su concentración en el complejo adsorbente.

Las arcillas saturadas en Na se hidrolizan liberando Na^+ y OH^- , según la siguiente reacción:



Como consecuencia de ello, el medio se alcaliniza rápidamente, alcanzando valores de pH progresivamente más altos. La alcalinización del perfil produce una serie de consecuencias desfavorables para las propiedades físico-químicas del suelo. Por ejemplo, las arcillas y el humus se dispersan, y por consiguiente los agregados estructurales se destruyen. Como resultado de la iluviación de arcillas, se forma un horizonte B de acumulación de arcillas sódicas, es decir, se origina un horizonte nátrico. Los cambios estacionales producen el hinchamiento y contracción de las arcillas sódicas, formando una estructura prismática fuertemente desarrollada.

2.6. Contaminación por fertilizantes inorgánicos

La incorporación de fertilizantes es deseable para incrementar los rendimientos de las cosechas y reciclar nutrientes, pero cuando se aportan dosis de nutrientes superiores a las necesidades del cultivo, los fertilizantes pierden su acción beneficiosa y se convierten en agentes contaminantes del suelo. Actualmente, muchos problemas de contaminación de suelos y aguas están provocados por el uso abusivo de fertilizantes.

Los fertilizantes pueden ser inorgánicos (minerales) u orgánicos. En función de los nutrientes que aporta se les denomina: simples (con uno sólo de los elementos primarios) o compuestos (con 2 ó 3 elementos primarios). Se habla de fertilizantes complejos cuando contienen elementos mayoritarios junto a algunos minoritarios.

2.6.1. Fertilizantes nitrogenados

El nitrógeno es un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales, ya que es un constituyente de las proteínas. Es absorbido por las raíces generalmente bajo las formas de NO_3^- y NH_4^+ . El ión nitrato se encuentra disuelto en la solución del suelo, mientras que gran parte del ión amonio está adsorbido sobre las superficies de los minerales de la arcilla. El contenido de nitrógeno en los suelos varía en un amplio espectro, pero los valores normales para la capa arable oscilan entre 0,2 y 0,7%. Estos porcentajes tienden a disminuir notablemente con la profundidad.

En el suelo podemos encontrar nitrógeno orgánico (proteínico, ácidos nucleicos, azúcares, etc.) e inorgánico (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-). Generalmente, el nitrógeno orgánico es mucho más abundante (85-

95%). El nitrógeno añadido como abono suele estar como urea, NH_4^+ , NO_3^- . Los nitratos son muy solubles, por lo que la posibilidad de que se produzca su lixiviación en el suelo es elevada, debido al bajo poder de adsorción que presentan las partículas del suelo para los aniones en general.

Los principales efectos ambientales relacionados con la contaminación por fertilizantes nitrogenados son la contaminación de acuíferos y la eutrofización de medios acuáticos superficiales (ríos y lagos).

Contaminación de acuíferos

La lixiviación de nitratos hacia el subsuelo puede contaminar los acuíferos subterráneos, creando graves problemas de salud debido a su transformación en nitritos por participación de unas bacterias existentes en el estómago y vejiga urinaria. Los nitritos se transforman en ciertos compuestos cancerígenos (nitrosaminas), que afectan al estómago e hígado. La cantidad de nitratos lixiviable hacia el subsuelo depende del régimen de pluviosidad y del tipo del suelo. La mayoría de los suelos poseen abundantes partículas coloidales cargadas negativamente, que producen una repulsión de los aniones. En consecuencia, estos suelos tienen gran capacidad para lixiviar a los nitratos.

Eutrofización de ríos y lagos

El nitrógeno lixiviado puede incorporarse a las aguas subterráneas, o bien ser arrastrado hacia los cauces y reservorios superficiales. En estos medios, los nitratos también actúan como fertilizantes de la vegetación acuática, llegando a producir un proceso de eutrofización. En un medio eutrofizado, las poblaciones de algas del fitoplancton crecen desmesuradamente hasta agotar el nitrógeno, provocando una proliferación de algas cianofíceas y otras plantas verdes que cubren la superficie. Como resultado del aumento de los organismos fotosintéticos, el agua se vuelve verdosa y turbia, lo que dificulta la incidencia de la radiación solar. La muerte del fitoplancton provoca su acumulación en el fondo y la aparición de bacterias aerobias que consumen grandes cantidades de oxígeno para oxidar la materia orgánica profunda, dando lugar a condiciones anaerobias que favorecen los procesos de fermentación. Los procesos fermentativos desprenden sustancias como SH_2 y NH_3 , responsables del mal olor característico de los medios acuáticos eutrofizados.

2.6.2. Fertilizantes fosfatados

El fósforo es el segundo elemento más importante para el crecimiento de las plantas, después del nitrógeno. La falta de este elemento en el suelo puede impedir que otros nutrientes sean absorbidos por las plantas (por ejemplo, las leguminosas necesitan determinada cantidad de fósforo para poder fijar nitrógeno).

La movilidad del P en el suelo no se produce de forma tan rápida como en el caso del N, debido a la baja solubilidad general de los fosfatos, y a la gran capacidad de fijación de fosfatos que tienen muchos componentes del suelo. No obstante, puede movilizarse como material particulado y también en formas orgánicas e inorgánicas. La disponibilidad del P está determinada por el pH del suelo, contenido de materia orgánica, actividad de microorganismos y presencia de Fe, Al, y Mn solubles, entre otros factores. La máxima disponibilidad del P ocurre a pH entre 6 y 7. En suelos ácidos, el Fe, Al y Mn disueltos reaccionan con el ácido fosfórico formando fosfatos insolubles de tales cationes. En suelos alcalinos, los fosfatos precipitan con el Ca de cambio y con el de los

carbonatos, formando apatito. Sólo existe un rango de pH (alrededor de 6,5) en el que el fosfato se mantiene soluble, situación en la que se puede presentar cierto riesgo de lixiviación.

Los abonos fosfatados, además de aportar uno de los principales nutrientes, contribuyen a mejorar la estructura del suelo, y a la inmovilización de metales pesados. El principal problema derivado del uso abusivo de los fertilizantes fosfatados, es la eutrofización de las aguas, como en el caso del nitrógeno.

2.6.3. Fertilizantes potásicos

Los fertilizantes potásicos, y más concretamente sus impurezas de cloruros, pueden producir efectos salinizantes. Atendiendo a la disponibilidad del potasio en el suelo, se puede clasificar en dos grupos:

1) *Potasio cambiante o asimilable*. Es absorbido por las raíces de las plantas. Si se encuentra disuelto en la solución del suelo es fácilmente disponible. Ahora bien, si se encuentra adsorbido en la superficie de las partículas del suelo su disponibilidad es más difícil.

2) *Potasio no cambiante*. Se encuentra fijado en el espacio interlaminar de las micas, por lo que se libera muy lentamente.

2.7. Contaminación por metales pesados

Bajo la consideración de metales pesados se incluyen una serie de elementos que tienen una densidad igual o superior a 5 gr/cm^3 , o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%, razón por la cual también se denominan elementos traza. De acuerdo con su actividad biológica, los elementos traza se diferencian en dos tipos:

a) *Oligoelementos o micronutrientes*. Son esenciales en pequeñas cantidades para que los organismos completen su ciclo vital. Estos elementos actúan como catalizadores inorgánicos de los sistemas enzimáticos de las células en gran número de funciones vitales. Dentro de este grupo se incluyen: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn, entre otros. Las fases solubles de los oligoelementos se pueden encontrar en forma iónica o quelatada, siendo fácilmente absorbibles por las plantas. Estos micronutrientes deben estar por debajo de determinados umbrales de concentración para no originar disfunciones en los procesos celulares.

b) *Elementos pesados sin función biológica conocida*. Su presencia en determinadas cantidades produce perturbaciones en el funcionamiento metabólico de los organismos. Estos metales tienen la capacidad de reemplazar a elementos esenciales con características y configuraciones electrónicas similares, pero son muy tóxicos y bioacumulables. Dentro de este grupo se incluyen: Cd, Hg, Pb, Sb y Bi, entre otros.

En los suelos se pueden encontrar los siguientes elementos traza (la mayoría son metales pesados) en concentraciones que pueden superar los niveles de toxicidad: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Tl y Zn. Algunos de estos elementos son muy escasos o insolubles, pero otros son relativamente accesibles y se pueden movilizar fácilmente.

2.7.1. Fuentes de metales pesados

La presencia de metales pesados en un suelo, en concentraciones anómalas, puede deberse a causas naturales. En efecto, los metales pesados forman parte de los minerales primarios que constituyen a las rocas parentales de los suelos. Así mismo, pueden aparecer formando parte de minerales secundarios y de la materia orgánica. El proceso natural de edafización suele concentrar a los metales pesados pero, en general, sin rebasar los umbrales de toxicidad, y bajo formas muy poco asimilables para los organismos. No obstante, el grado de alteración de los minerales portadores de metales pesados potencialmente tóxicos puede representar un peligro potencial, sobre todo si su disponibilidad excede ciertos niveles de concentración.

Las rocas ígneas ultrabásicas (peridotitas y serpentinas) presentan de forma natural los contenidos más elevados de metales pesados, especialmente Cr, Ni, Cu y Mn. Las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (granitoides) y en algunas rocas sedimentarias (areniscas y calizas).

Según Bowen (1979), los metales pesados más abundantes en los suelos son Mn, Cr, Zn, Ni, Pb y Cu, con concentraciones medias que pueden llegar hasta 1.500 mg/kg (el Mn puede llegar hasta 10.000 mg/kg). En menores proporciones se encuentran Co y As (hasta 65 mg/kg), y con mínimos porcentajes aparecen Cd y Hg (0,01-2 mg/kg). La tabla 2.3 recoge los rangos normales de las concentraciones de estos elementos pesados en los suelos y en las plantas.

El contenido de metales pesados en los suelos debería ser únicamente función de la composición de la roca madre y de los procesos edafogénicos, pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales hasta concentraciones potencialmente peligrosas. Las principales fuentes antropogénicas de elementos pesados son los vertidos industriales (centrales térmicas, acerías, etc.), los residuos y labores mineras, la aplicación de productos agroquímicos, los residuos sólidos urbanos (aproximadamente el 10% de la basura doméstica está compuesta por metales) y el tráfico rodado.

Elementos	Suelos	Plantas
As	0,1-40	0,02-7
Cd	0,01-2	0,1-2,4
Co	0,5-65	0,02-1
Cr	5-1500	0,03-14
Cu	2-250	5-20
Hg	0,01-0,5	0,005-0,17
Ni	2-750	0,02-5
Pb	2-300	0,2-20
Zn	1-900	1-400

Tabla 2.3. Concentraciones normales (mg/kg) de algunos metales pesados en los suelos y plantas (Bowen, 1979).

La contaminación antrópica por metales pesados se viene produciendo desde tiempos históricos, fundamentalmente a causa de los procesos metalúrgicos de beneficio de minerales metálicos. Las actividades minero-metalúrgicas producen una contaminación localizada de metales en las capas superiores de los suelos, especialmente de Cu, Ni, As, Se, Fe y Cd. La combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en suelos. Las centrales térmicas pueden

ser fuentes de Pb, Ni y V. Los metales asociados con áreas altamente industrializadas, incluyen As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn y Hg.

Las actividades mineras provocan generalmente fuertes impactos ambientales, con destrucción de los suelos naturales y creación de nuevos suelos (antrosolos), que presentan fuertes limitaciones físicas, químicas y biológicas que dificultan la reinstalación de la vegetación. Los suelos afectados por una explotación minera presentan graves problemas para el desarrollo de la cubierta vegetal, y se caracterizan por los siguientes rasgos:

1) *Clase textural desequilibrada*. Las operaciones mineras, generalmente producen una selección en el tamaño de las partículas, quedando materiales homométricos. Frecuentemente abundan los materiales gruesos, a veces sin apenas fracción <2 mm.

2) *Ausencia o baja presencia de estructura edáfica*. Se debe a la escasez de componentes coloidales, especialmente orgánicos, y la baja actividad biológica. Las partículas quedan sueltas o forman paquetes masivos o estratificados.

3) *Propiedades químicas muy anómalas*. Los suelos de mina suelen presentar valores extremos en los principales parámetros químicos. En general, estos sistemas han sufrido una oxidación intensa y acelerada, lo que lleva consigo una importante liberación de H^+ (casi todas las reacciones de oxidación son acidificantes), que reducen drásticamente el pH del suelo. Las condiciones ácidas y oxidantes favorecen la actividad química de especies iónicas altamente tóxicas como Al^{3+} , Mn^{2+} , Pb, Cu y Zn.

4) *Escasez o desequilibrio en el contenido de los nutrientes fundamentales*. Dado que la actividad biológica es muy restringida, existen carencias de los principales elementos biogénicos: C, N y P.

5) *Ruptura de los ciclos biogeoquímicos*. Las operaciones mineras destruyen los horizontes biológica y geoquímicamente más activos del suelo.

6) *Dificultad de enraizamiento*. Como consecuencia de la extrema delgadez del suelo las raíces sólo pueden desarrollarse en la fina capa superficial.

7) *Baja capacidad de cambio*. Producida por la ausencia de materia orgánica evolucionada y la escasez de fracción arcilla.

8) *Baja retención de agua*. Debido a la escasez de partículas coloidales, y también por efecto de la ausencia de estructura.

9) *Presencia de compuestos tóxicos*, que impiden o al menos dificultan la rápida colonización de los depósitos.

2.7.2. Dinámica de metales pesados en el suelo

Independientemente de su procedencia, cuando los metales pesados se incorporan al suelo pueden seguir alguna de las siguientes vías (Figura 2.2):

1) pueden permanecer en el sistema edáfico, ya sea disueltos en la solución del suelo o retenidos por procesos de adsorción, complejación o precipitación;

- 2) pueden movilizarse y salir del sistema a través de las aguas superficiales o subterráneas;
- 3) pueden ser extraídos por las plantas e incorporados posteriormente a la cadena trófica;
- 4) pueden ser transferidos a la atmósfera por volatilización.

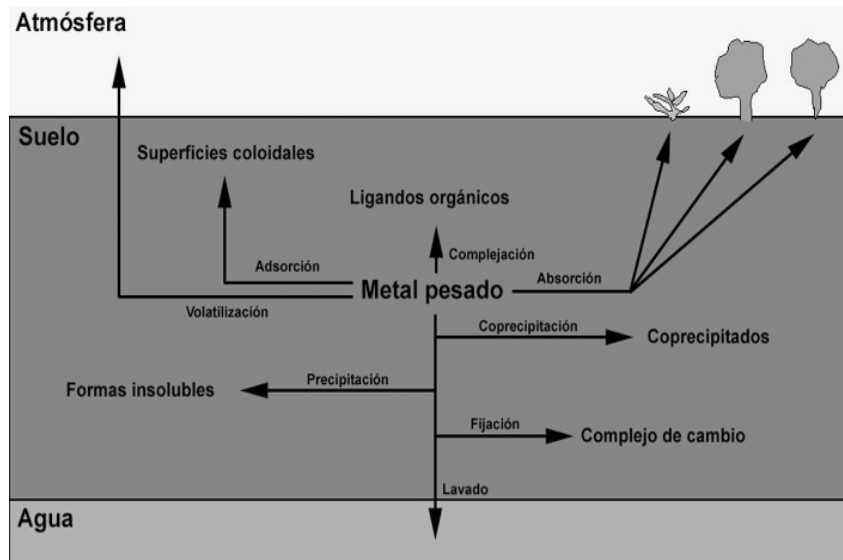


Figura 2.2. Diagrama de flujos de metales pesados en el medio edáfico.

El destino final de los metales pesados dependerá de sus características intrínsecas (potencial iónico), y de algunas propiedades del suelo, tales como composición de la fase sólida, sobre todo de sus componentes más reactivos (filosilicatos de la arcilla, óxidos de hierro, materia orgánica, carbonatos), textura (distribución y volumen de poros), capacidad de cambio, así como de las condiciones de salinidad, acidez-basicidad (pH) y oxidación-reducción (Eh) del sistema.

El *potencial iónico* (Z/r) es decir la relación entre la carga (Z) y el radio iónico (r), es un factor inherente que influye en la movilidad de los metales. Concretamente, a menor tamaño y mayor carga, más fuertemente quedan retenidos. Por consiguiente, la movilidad de los cationes metálicos aumenta en relación inversa a su potencial iónico.

Los factores relacionados con la naturaleza y propiedades del suelo que determinan la concentración y movilidad de los elementos pesados son los siguientes:

1.- *Mineralogía de arcillas.* Los minerales de la arcilla tienen unos determinados valores de superficie específica y descompensación eléctrica. Ambas características son las responsables del poder de adsorción de estos minerales. Los filosilicatos de la arcilla con mayor superficie activa (p.ej: esmectitas) teóricamente tienen más capacidad para adsorber metales.

2.- *Materia Orgánica.* Reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. La materia orgánica puede adsorber fuertemente a algunos metales, como el Cu, hasta quedar en forma no disponible por las plantas. El Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables. La

toxicidad de los metales pesados aumenta en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La presencia de abundantes quelatos también puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo.

3.- *Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn.* Estos componentes del suelo tienen una alta capacidad para fijar metales pesados e inmovilizarlos. Además, se presentan finamente diseminados en el plasma del suelo, por lo que son muy activos. Los suelos con altos contenidos de Fe y Mn tienen una gran capacidad de adsorber metales, especialmente Cu, Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo y Ni.

4.- *Carbonatos.* La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, lo que favorece la precipitación de los metales pesados. El Cd, entre otros metales, presenta una marcada tendencia a quedar adsorbido por los carbonatos.

5.- *Textura.* Los suelos arcillosos tienden a adsorber a los metales pesados, que quedan retenidos en las posiciones de cambio de los filosilicatos de la arcilla. Por el contrario, los suelos arenosos son muy permeables y carecen de capacidad de fijación de metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo, contaminando los acuíferos.

6.- *Capacidad de cambio.* Es función del contenido de arcilla y materia orgánica. En general, cuanto mayor sea la capacidad de intercambio iónico, mayor será la capacidad del suelo para fijar metales. La capacidad de cambio es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.

De otro lado, los factores dependientes del medio que afectan a la concentración y movilidad de los metales pesados en el suelo son los siguientes:

1.- *Salinidad.* El aumento de salinidad de un suelo puede incrementar la movilización de metales pesados por dos mecanismos. Primeramente, los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción. En segundo lugar el anión cloruro puede formar complejos solubles estables con metales pesados, tales como Cd, Zn y Hg.

2.- *pH.* Es un factor fundamental para predecir la movilidad del metal. La mayoría de los metales son más disponibles en suelos ácidos que alcalinos, excepto As, Mo, Se y Cr. A pH moderadamente alto se produce la precipitación de metales en forma de hidróxidos. En suelos muy alcalinos, pueden pasar nuevamente a la solución como hidroxicomplejos. Por otra parte, algunos elementos pueden estar en la solución del suelo en forma de aniones solubles, como Se, V, As y Cr.

3.- *Eh.* El potencial redox es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , el cual es mucho más soluble. En ambientes muy reductores el Fe se puede combinar con el S^{2-} para formar pirita. Cuando los suelos y sedimentos contienen cantidades significativas de pirita y aumenta el Eh (creación de condiciones mas oxidantes), el S^{2-} se oxida a SO_4^{2-} liberando H_2SO_4 , por lo que el suelo se acidifica fuertemente y los metales se hacen muy solubles.

En función de las condiciones de Eh-pH del medio se puede prever la movilidad relativa de los metales, de acuerdo con la Tabla 2.4.

Movilidad	Oxidante	Ácido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

Tabla 2.4. Movilidad de los metales pesados y elementos asociados en función de las condiciones Eh-pH del medio (Plant y Raiswell, 1983).

2.7.3. Procesos que controlan la movilidad de los metales pesados

El suelo puede actuar como un biofiltro reactivo en relación con la inmovilización de metales pesados, gracias a la actuación de diversos procesos de naturaleza física (filtración), química (adsorción, complejación, precipitación, degradación química) y biológica (biodegradación). Estos procesos pueden suceder de forma independiente o combinada, simultánea o subsiguientemente, y logran reducir en cierta medida la movilidad y disponibilidad de los contaminantes metálicos. En este caso, el suelo actúa como un sumidero de contaminantes.

Sin embargo, cuando la capacidad de amortiguación del sistema edáfico es superada, el suelo puede convertirse en una fuente de contaminantes, o bien cuando se produce un cambio en las condiciones ambientales (pH, Eh, temperatura, humedad, contenido de materia orgánica, salinidad, etc.). La presencia repentina de efectos perjudiciales debidos a la movilización de contaminantes retenidos en suelos y sedimentos, en respuesta a lentas alteraciones del medio ambiente, se conoce como bombas químicas de relojería (*chemical time bombs*).

Los metales pesados forman parte de un sistema reactivo gobernado por un conjunto de equilibrios dinámicos y complejos que controlan las concentraciones de dichos metales en la solución del suelo. Estos equilibrios, que regulan la movilidad de los metales pesados en el suelo, pueden resumirse en la figura 2.3.

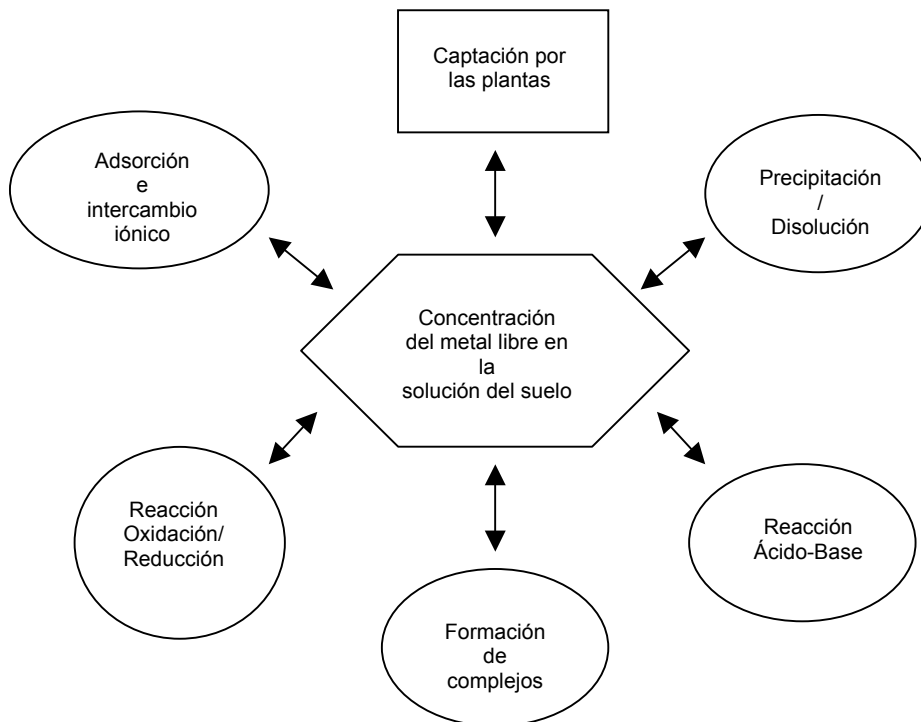


Figura 2.3. Procesos de interacción dinámicos que controlan la solubilidad, movilidad y disponibilidad de elementos metálicos en los suelos (Mattigod et al. 1981).

Los procesos más importantes que controlan la movilidad y disponibilidad de metales pesados en los suelos son los siguientes:

- a) Procesos de sorción
- b) Procesos de precipitación-disolución
- c) Reacciones de complejación

2.7.3.1. Procesos de sorción

Los procesos de sorción son los que controlan en mayor medida la movilidad de los contaminantes en el suelo. La sorción se define como la interacción de un contaminante con un sólido, y comprende a los procesos de adsorción y absorción.

El proceso de adsorción se refiere a la acumulación neta de materia (adsorbato) en la interfase entre la superficie de una fase sólida (adsorbente) y la fase acuosa del suelo. Se distingue del proceso de precipitación en que no se contempla la formación de una estructura tridimensional, incluso si tal estructura se desarrolla en superficie (precipitado de superficie). Por otra parte, la absorción de contaminantes implica un mecanismo de penetración más o menos uniforme dentro del sólido, generalmente con posterioridad a una etapa inicial de adsorción. La desorción es el proceso inverso a la sorción, e implica la liberación del adsorbato y su incorporación a la solución del suelo.

En los suelos contaminados, el adsorbato es el agente contaminante que se adsorbe en las superficies adsorbentes del suelo. Los principales componentes sólidos del suelo que pueden actuar como superficies adsorbentes son los filosilicatos de la arcilla, los oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, la materia orgánica y algunos aluminosilicatos amorfos. Los factores que determinan la capacidad de adsorción (cantidad de adsorción por unidad de masa adsorbente) son la elevada superficie específica y la descompensación eléctrica superficial.

Los fases sólidas del suelo pueden presentar cargas superficiales positivas o negativas, dependiendo de la naturaleza de la superficie adsorbente y del pH del suelo. Las cargas eléctricas desarrolladas sobre las superficies son neutralizadas por iones de carga contraria, directamente en la superficie reactiva o cerca de ella. Así, los cationes presentes en el suelo, tanto de elementos mayoritarios como de metales pesados o metaloides contaminantes, diversos aniones, así como distintos compuestos orgánicos polares con carácter catiónico o aniónico, pueden ser adsorbidos sobre las superficies reactivas del suelo.

La adsorción de metales pesados sobre las superficies sólidas del suelo puede producirse mediante tres mecanismos diferentes:

1) mediante complejación de esfera interna, lo que lleva implícito mecanismos de enlace de tipo iónico o covalente, entre el metal y la superficie adsorbente. Este tipo de adsorción se denomina específica;

2) mediante complejación de esfera externa, en la que el catión metálico retiene su esfera de solvatación. Este tipo de adsorción implica la existencia de enlaces electrostáticos con la superficie adsorbente;

3) mediante la asociación de ión solvatado difuso, que no forma complejación con los grupos reactivos superficiales de la fase sólida, sino que neutraliza la carga superficial de modo deslocalizado. En este tipo de adsorción los metales solvatados son libres de moverse en la solución del suelo ya que las fuerzas de enlace con la superficie adsorbente son débiles.

Estos dos últimos tipos de adsorción se consideran no específicas, es decir no presentan una gran dependencia de las configuraciones electrónicas del metal adsorbido, y se denominan de intercambio iónico.

Adsorción sobre filosilicatos de la arcilla

Las estructuras cristalinas de los filosilicatos de la arcilla presentan descompensaciones eléctricas como consecuencia de las sustituciones iónicas que se producen en las capas tetraédricas y octaédricas. En general, se trata de una carga superficial negativa, permanente, que provoca la adsorción de cationes en los planos basales (001) de las estructuras. Los cationes metálicos se encuentran adsorbidos en la superficie cristalina por fuerzas de Coulomb (enlace iónico). La desorción de los cationes es relativamente fácil ya que la energía de enlace es moderada. No existe un contacto directo entre el metal y la superficie cristalina, aunque pueden establecerse puentes de hidrógeno a través de moléculas de agua o grupos hidroxilo (Figura 2.4). Esto significa que los metales adsorbidos en los espacios interlaminares pueden presentar un cierto grado de movilidad, en función de las condiciones del medio. Por consiguiente, los metales (u otro tipo de contaminantes) en posiciones de cambio pueden constituir la reserva más significativa de contaminantes potencialmente móviles en el suelo.

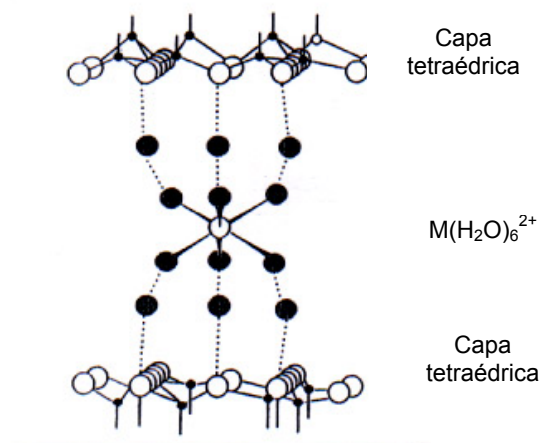
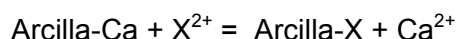


Figura 2.4. Esquema ilustrativo del proceso de adsorción de metales sobre la superficie de un filossilicato de la arcilla.

Ahora bien, la adsorción de metales pesados por minerales de la arcilla generalmente es poco significativa, excepto a valores bajos de pH, debido a las bajas concentraciones en que normalmente aparecen estos metales en la solución del suelo, y a la competencia de los cationes comunes del complejo de cambio (Ca, Mg, Na y K). No obstante, en los suelos contaminados cabe esperar que metales pesados divalentes, como Cu, Pb y Cd, puedan reemplazar a tales cationes mediante reacciones de intercambio:



La competencia de unos cationes con otros para la adsorción y el intercambio iónico depende de la naturaleza y concentración del catión metálico. Preferentemente se adsorben cationes de tamaño grande y elevada carga.

Por otra parte, se tienen evidencias experimentales de adsorciones específicas de metales pesados a bajos niveles de concentración en los bordes de las partículas laminares de los filossilicatos, concretamente sobre los grupos funcionales hidroxilo (OH^-). Estos grupos hidroxilo, situados en los bordes de ruptura de las láminas de los filossilicatos, pueden estar asociados al Al de la capa octaédrica (grupo aluminol), o bien al Si de la capa tetraédrica (grupo silanol).

En este caso, los metales se enlazan con las partículas arcillosas directamente, sin existir agua de hidratación interpuesta, a través de enlaces iónicos o covalentes entre el metal y la superficie adsorbente, razón por la cual la energía de adsorción es mucho mayor. Este tipo de adsorción específica no es susceptible de reemplazamiento por cationes existentes en el medio, aunque se encuentren en elevadas concentraciones. En efecto, los cationes metálicos adsorbidos específicamente son relativamente inmóviles, y no se encuentran afectados por las altas concentraciones de cationes mayoritarios presentes en la solución del suelo, debido a su elevada energía de adsorción.

Al contrario que la carga negativa permanente de las superficies basales de los filossilicatos, la carga asociada a los bordes de ruptura de las láminas es dependiente del pH (Figura 2.5). Con el

aumento del pH la mayoría de los sitios de sorción están cargados negativamente. El valor de pH al cual la carga neta superficial permanece neutra se define como punto cero de carga (PZC), y es específico de cada mineral (Tabla 2.5).

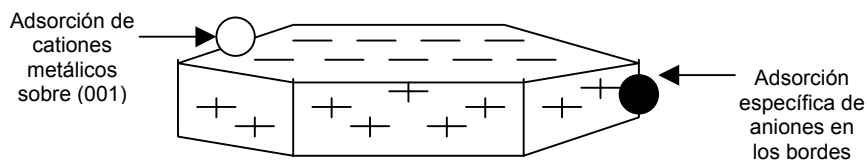


Figura 2.5. Representación esquemática de una partícula de un filossilicato de la arcilla, mostrando la posición de las cargas electrostáticas no satisfechas, y los tipos de adsorción.

Componentes del suelo	Punto cero de carga (PZC)
Cuarzo	2,0-3,0
Caolinita	4,0-4,5
Goethita	7,0-8,0
Hematites	8,0-8,5
Gibbsita	9,0
Humus	4,0-4,5

Tabla 2.5. Valores de PZC de diversos componentes del suelo (Sposito, 1989).

Adsorción sobre oxi-hidróxidos de Fe y Mn

Se ha comprobado que los metales pesados, cuando se encuentran en los suelos en cantidades traza, están retenidos en gran parte bajo formas no cambiables, de modo que ni siquiera la adsorción por filossilicatos puede explicar la estabilidad de tales formas adsorbidas. Ello es debido a la formación de complejos de esfera interna con los grupos reactivos de superficies cargadas de los oxi-hidróxidos de hierro (y de otros metales como manganeso, aluminio y titanio), a través de un proceso de cambio de ligandos.

La adsorción de metales pesados en oxi-hidróxidos de hierro es una complejación de esfera interna que no obedece a las relaciones reversibles características de los procesos de intercambio iónico. Este proceso implica la formación de enlaces covalentes entre los metales y las superficies adsorbentes, por lo que resulta improbable que los metales pesados adsorbidos sean desplazados por otros que no tengan una mayor afinidad específica hacia los óxidos. No obstante, los protones pueden actuar como agentes desplazantes de alguna fracción de metales pesados adsorbidos, lo que sugiere que las reacciones de adsorción pueden ser reversibles con el cambio de pH. Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción específica sobre superficies de óxidos suele ser rápida, mientras que la desorción es más lenta y limitada por la energía requerida para romper el enlace del metal con la superficie reactiva. El proceso de desorción siempre necesita una energía de activación para vencer la energía de adsorción.

En la superficie de los oxi-hidróxidos de hierro, la asociación de protones con el grupo funcional hidroxilo (OH) de superficie origina una carga positiva superficial (Fe-OH_2^+), mientras que la disociación de protones se traduce en una carga negativa superficial (Fe-O^-). Para los óxidos de hierro más comunes en los suelos el PZC se sitúa en torno a 8 (Tabla 2.5). Por lo tanto, en el

rango normal de valores de pH estos óxidos tendrán una carga neta superficial positiva. El valor del PZC para los óxidos de manganeso es aproximadamente 2, por lo cual en el rango normal de valores de pH, estos óxidos suelen presentar una carga neta negativa, y por consiguiente tienden a adsorber cationes metálicos.

Las superficies de los óxidos muestran una gran selectividad hacia la adsorción de los diversos metales pesados. Las secuencias de afinidad para los distintos metales pesados varían según el tipo de adsorbente. En líneas generales, se ha comprobado que el Pb (Figura 2.6), seguido del Cu, son los metales divalentes que se adsorben con más preferencia por los óxidos. Así mismo, el Pb es uno de los metales más susceptibles de desorberse, debido a que su gran radio iónico impide la formación de un enlace puente con el hierro de los óxidos. Por ello, el Pb sólo es capaz de ocupar un sitio de adsorción con baja energía de superficie, al contrario que otros cationes de metales pesados, como Cu y Zn.

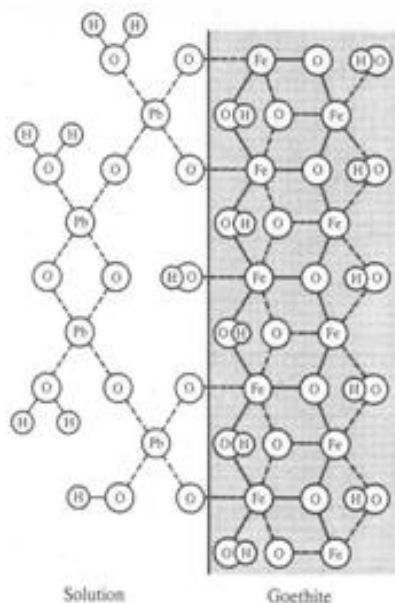


Figura 2.6. Esquema ilustrativo del proceso de adsorción de Pb por goethita.

Adsorción sobre materia orgánica

Un tercer grupo de componentes sólidos del suelo, de gran importancia en los procesos de adsorción, son los componentes orgánicos del suelo, esencialmente la fracción húmica. Las sustancias húmicas están constituidas por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos con un gran número de grupos funcionales reactivos (carboxilo, carbonilo, amino, fenol, alcohol, sulfidrido, etc.). La carga superficial de estos componentes orgánicos es negativa y variable, de tal modo que su capacidad de adsorción aumenta con el pH.

Los enlaces entre los metales pesados y la materia orgánica pueden considerarse como un intercambio entre protones y cationes metálicos. Sin embargo, el alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica hacia determinados metales pesados sugiere una coordinación directa mediante la formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes.

La desorción de metales pesados de la materia orgánica de los suelos no es un proceso bien conocido. Los datos cinéticos disponibles parecen indicar que aquellos metales que se adsorben más fuertemente en la materia orgánica (por ejemplo, Cu y Ni) son los adsorbidos más rápidamente y desorbidos más lentamente. Por consiguiente, cabe esperar que los complejos de esfera interna formados entre ligandos orgánicos y metales pesados con gran afinidad por ellos, que implican unas mayores energías de adsorción, requieran asimismo unas mayores energías de desorción.

La materia orgánica contribuye de forma significativa a la retención de contaminantes metálicos en los horizontes más superficiales del suelo. Dado que el contenido de materia orgánica disminuye con la profundidad, en los horizontes más profundos del perfil edáfico los procesos de sorción de contaminantes están controlados fundamentalmente por los componentes inorgánicos reactivos.

Sorción de metales pesados

A bajas concentraciones, los metales se adsorben preferentemente en sitios específicos de las superficies reactivas del suelo mediante adsorción específica, mostrando una mayor tendencia hacia esos sitios que los cationes mayoritarios del suelo (Ca, Mg, Na, etc.). Con el incremento de la concentración de metales pesados en el medio, los sitios de adsorción específica pueden llegar a saturarse, y entonces los metales tienden a ocupar las posiciones de intercambio, en competencia con los cationes mayoritarios del suelo, lo que incrementa su movilidad en el suelo.

Las afinidades relativas de los metales hacia la adsorción sobre superficies reactivas del suelo aumentan en relación con su tendencia a formar complejos de esfera externa con las superficies adsorbentes. Para los cationes de metales alcalinos y alcalino-térreos esa tendencia se relaciona con su valencia, de modo que los cationes de mayor carga presentan una atracción electrostática superior, así como con su relación carga/radio, siendo preferentemente atraídos aquellos con menor tendencia a la hidratación, por lo que pueden asociarse más directamente con la superficie adsorbente. Así, la tendencia de afinidad para metales monovalentes sigue la secuencia: Cs > Rb > NH₄ > Na > Li, mientras que para cationes divalentes alcalino-térreos la secuencia es: Ba > Sr > Ca > Mg.

Para los metales pesados y/o de transición no es suficiente el criterio de carga/radio para explicar su afinidad por las superficies adsorbentes. Además, hay que considerar diversas propiedades del metal correspondiente, relacionadas con su configuración electrónica, electronegatividad, grado de polarización y tendencia a hidrolizarse.

El pH afecta notablemente a los procesos de adsorción de cationes metálicos, por condicionar la carga de las superficies pH-dependientes y por su influencia en la formación de especies hidroxiladas metálicas que se adsorben de modo preferente a los cationes metálicos libres. Esto explica las secuencias de adsorción experimentales de los distintos cationes metálicos sobre distintas superficies adsorbentes del suelo, en las que se manifiesta un orden generalizado de adsorción.

El Eh es otro factor ambiental que puede afectar a los procesos de adsorción, sobre todo en relación con las superficies adsorbentes y los contaminantes que cambian su comportamiento en función de las condiciones redox. Los ambientes oxidantes favorecen la adsorción sobre óxidos de hierro y manganeso en sus estados de mayor oxidación, mientras que en medios reductores ambos metales tienden a movilizarse, lo que conduce a una consiguiente movilización de los

contaminantes adsorbidos sobre los óxidos en condiciones oxidantes. El potencial redox afecta asimismo a aquellos contaminantes que pueden presentar diferentes estados de oxidación.

En resumen, los factores principales que controlan la movilidad y disponibilidad de contaminantes metálicos en los suelos son el pH y el Eh. Bajo condiciones oxidantes y a valores de pH neutros o básicos, los óxidos de Fe y Mn se comportan como fases fuertemente adsorbentes. Bajo condiciones reductoras, los metales pesados son eliminados de las disoluciones del suelo para formar sulfuros metálicos. Cuando el medio es ligeramente reductor o ligeramente oxidante, y bajo valores de pH neutros o ácidos, las superficies reactivas de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn se solubilizan debido a la reducción del Fe^{3+} y del Mn^{4+} a especies solubles. Bajo estas condiciones, incluso a pH ligeramente básico, Fe y Mn pueden precipitar como carbonatos, pero estas fases tienen menor capacidad de adsorción que los correspondientes oxi-hidróxidos de Fe y Mn.

Sorción de aniones

Muchos elementos de interés ambiental, como Cr, As y Se, aparecen en el suelo en forma de oxianiones junto con otros aniones mayoritarios. Estos aniones pueden ser adsorbidos, si bien en distinto grado, sobre las cargas positivas de las superficies pH-dependientes del suelo. Algunos aniones (cloruros, nitratos, cromatos y seleniatos) se adsorben débilmente, por lo que pueden reemplazarse fácilmente, mientras que otros aniones (fosfatos, arseniatos y selenitos) son adsorbidos más específicamente.

La afinidad de los oxianiones con las superficies adsorbentes del suelo está relacionada con la carga compartida del átomo central con los átomos de oxígeno del oxianión. Según esto, a menor carga compartida, mayor carga negativa efectiva reside en los átomos de oxígeno y más fuerte es el enlace entre el oxianión y el grupo funcional adsorbente del suelo. La siguiente secuencia de afinidad está de acuerdo con la carga compartida (entre paréntesis) y con la electronegatividad del átomo central del anión, y se ajusta aproximadamente al orden de afinidad experimental de aniones para óxidos y filosilicatos del suelo: silicato (1,0) > fosfato (1,25) > arseniato (1,25) > selenito (1,33) > carbonato (1,33) > cromato (1,5) > sulfato (1,5) > seleniato (1,5) > nitrato (1,67).

La adsorción de aniones está favorecida en medios ácidos, donde los compuestos de carga variable manifiestan exceso de carga electropositiva en superficie. De este modo, se considera que los suelos arcillosos con elevados contenidos en óxidos y bajos valores de pH son los medios más efectivos en la retención de aniones.

Las condiciones redox pueden afectar al comportamiento de algunos aniones contaminantes con respecto al proceso de adsorción. Así, por ejemplo, el Cr hexavalente es muy tóxico y presenta una elevada movilidad como anión cromato, mientras que el Cr trivalente, menos tóxico, es bastante insoluble y tiende a adsorberse fuertemente como catión metálico sobre las superficies reactivas del suelo. Así mismo, las especies aniónicas de Se tetravalente y Se hexavalente muestran distinto potencial de movilidad y toxicidad. En efecto, el selenito es más fuertemente retenido en el suelo que el seleniato, especie representativa de medios altamente oxidantes y básicos.

Como consecuencia de las propiedades químicas y estructurales de los elementos que aparecen en el suelo como oxianiones (Cr, As y Se), así como de sus interacciones con las superficies adsorbentes del suelo, y de las condiciones de acidez-basicidad y oxidación-reducción del medio,

puede establecerse la siguiente secuencia de movilidad relativa en relación con otros metales pesados en el suelo: $\text{Cr}^{6+} > \text{Se}^{6+} > \text{Se}^{4+} > \text{As}^{3+} > \text{As}^{5+} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}^{3+}$

2.7.3.2. Procesos de precipitación-disolución

De acuerdo con las bajas concentraciones en que los metales pesados aparecen normalmente en los suelos, los procesos de retención antes descritos son suficientemente eficaces para mantener su solubilidad a niveles tan bajos que impidan su precipitación. Sin embargo, en suelos muy contaminados, donde los metales presentan elevadas concentraciones totales, los procesos de precipitación pueden ser operativos dando lugar a nuevas fases sólidas tridimensionales.

Las superficies sólidas del suelo favorecen la nucleación heterogénea de cristales a partir de soluciones saturadas, gracias a su acción catalizadora, ya que reducen la barrera energética y el grado de saturación necesario para la precipitación de cristales a partir de la solución del suelo.

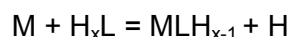
Por ejemplo, la concentración en disolución de cadmio en suelos carbonatados puede estar determinada por la formación de precipitados de CdCO_3 , mientras que la concentración en disolución de metales pesados bajo condiciones reductoras puede estar gobernada por el equilibrio con precipitados de sulfuros metálicos, de muy baja solubilidad. Así mismo, pueden formarse precipitados mixtos, tales como hidróxidos o sulfatos, cuando varios elementos metálicos coprecipitan.

Un ejemplo de precipitación de sulfatos mixtos tuvo lugar en los suelos de la vega del Guadiamar, como consecuencia del accidente minero de Aznalcóllar. La oxidación de los lodos piríticos vertidos en el suelo determinó una fuerte acidificación del medio y la formación de estos sulfatos. La elevada evapotranspiración provocó un ascenso por capilaridad de sales solubles que precipitaron en forma de costras y eflorescencias de sulfatos mixtos de diversos metales. Este caso pone de manifiesto la dependencia de los procesos de precipitación-disolución de metales de las condiciones físico-químicas del medio edáfico.

Las reacciones de precipitación-disolución están sujetas a limitaciones cinéticas. La formación de una fase sólida puede ser una reacción rápida si todos los componentes de la nueva fase están presentes inicialmente en la disolución. Inicialmente la fase neoformada es desordenada o de baja cristalinidad, pero con el tiempo tiende a organizarse estructuralmente hasta formar una fase cristalina. Sin embargo, en otros casos las tasas de reacción son lentas, sobre todo si alguno de los componentes de la nueva fase está inicialmente formando parte de otro sólido. Además, en los ambientes contaminados, es frecuente la existencia de distintas fases sólidas que controlan la concentración de un elemento en solución, lo que significa que existen distintos procesos y cinéticas de equilibrio.

2.7.3.3. Reacciones de complejación

La complejación es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y la biodisponibilidad de metales pesados. La solubilidad de los metales pesados puede incrementarse en los suelos gracias a las reacciones de complejación, tanto orgánica como inorgánica, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde L representa un ligando orgánico o inorgánico.

Entre los ligandos inorgánicos, el cloruro es probablemente el formador de complejos más eficaz en la solubilización de metales pesados, tanto en ambientes naturales como contaminados. Los complejos metal-cloruros son generalmente menos tóxicos y considerablemente más móviles que los cationes metálicos, a causa de sus cargas neutras o negativas (Cd^0Cl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}).

Por otra parte, diversos agentes quelatantes aparecen con frecuencia en los suelos incrementando la solubilidad de los metales. Por ejemplo, el contenido en materia orgánica disuelta de los lixiviados de materiales orgánicos residuales es uno de los factores más importantes en la movilización de los metales pesados a través del perfil edáfico. La presencia de tales agentes quelatantes puede modificar considerablemente el comportamiento de adsorción en las superficies activas del suelo, y como consecuencia alterar su especiación química.

El incremento de la solubilidad y movilidad de los quelatos metálicos tienen marcados efectos en muchos aspectos de la química y fertilidad del suelo, dado que el movimiento y disponibilidad de micronutrientes a las raíces de las plantas puede ser altamente mejorado. En efecto, se ha comprobado que los agentes quelatantes del suelo actúan como vehículos portadores de los nutrientes hasta las raíces. Sin embargo, la aplicación a suelos de uso agrícola de aguas residuales para riego puede originar un incremento de la disponibilidad de metales pesados a las plantas, como consecuencia de la formación de quelatos metálicos, dado el gran número de grupos funcionales potencialmente quelatantes que suelen contener tales aguas de riego.

El orden de estabilidad de los quelatos orgánicos con metales pesados sigue, a nivel general, el orden denominado de Irving-Williams, de modo similar al referente a las afinidades de adsorción específica sobre materia orgánica, es decir: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

2.7.4. Toxicidad, disponibilidad y bioacumulación

Los riesgos asociados a la contaminación por metales pesados dependen de la toxicidad, biodisponibilidad y del carácter acumulativo de cada elemento.

La toxicidad de los metales pesados es muy alta, si bien no sólo depende de la naturaleza del metal contaminante sino también de las características del suelo. Su acción directa sobre los seres vivos ocurre a través del bloqueo de las actividades biológicas, es decir, la inactivación enzimática por la formación de enlaces entre el metal y los grupos sulfhidrilos de las proteínas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos.

De entre los iones metálicos más tóxicos cabe destacar el Cd y Hg. El primero se encuentra en forma catiónica y sus propiedades se asemejan a las del ión calcio, aunque su interacción con los constituyentes edáficos es más fuerte. El mercurio en el suelo se presenta, en principio, precipitado como hidróxido $\text{Hg}(\text{OH})_2$. No obstante, en medios no muy oxidantes el $\text{Hg}(\text{II})$, puede reducirse a $\text{Hg}(\text{I})$ y después a mercurio metálico, el cual es muy volátil y puede difundirse fácilmente por los poros del suelo.

Para que los metales pesados puedan ejercer su toxicidad sobre un ser vivo, éstos deben encontrarse biodisponibles. La toxicidad de un suelo asociada a la presencia de metales pesados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases biodisponibles.

El concepto de biodisponibilidad está íntimamente relacionado con las condiciones físico-químicas del medio, que determinan la distribución del elemento entre sus formas químicas específicas (especiación), y por tanto la concentración de metal libre. Por ello, para determinar el grado de contaminación de un suelo por metales pesados, es fundamental conocer su biodisponibilidad, es decir la concentración de un metal bajo formas asimilables por las plantas, que generalmente suelen ser las más solubles. La concentración de un elemento en la solución del suelo puede considerarse una buena estimación de la medida de su disponibilidad en un momento determinado. Sin embargo, existe un potencial de disponibilidad en relación con diversos equilibrios complejos y dinámicos que ocurren en el suelo.

La fracción biodisponible se equipara a la extraída por ácido etilendiaminotetracético (EDTA), y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Aunque se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente (Lindsay, 1979, calcula que el 10% del total se encuentra en fase soluble), para una misma concentración de elementos tóxicos en el suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino. Así pues, es más correcto asumir que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura.

En general, se considera que la movilidad y disponibilidad de los metales pesados es muy baja, excepto en suelos ácidos, por lo que tienden a acumularse preferentemente en los primeros centímetros del suelo, o sea en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales. En general, la estabilidad de los metales aumenta con el tiempo de residencia en el suelo, y consecuentemente sus concentraciones tienden a disminuir en la fracción biodisponible. Por otro lado, la presencia de altas concentraciones de metales en el horizonte superficial, seguida de un drástico decrecimiento a los pocos centímetros de profundidad, es un buen criterio de diagnóstico de contaminación antropogénica.

La bioacumulación se refiere a la acumulación de contaminantes en los organismos. El índice de bioacumulación se expresa por la relación entre la cantidad de un contaminante en el organismo y la concentración de ese contaminante en el suelo. Los metales más peligrosos presentan un índice de bioacumulación superior a 1. Este mecanismo celular involucra un sistema de transporte de membrana que internaliza al metal pesado presente en el entorno celular. Una vez incorporado el metal pesado al citoplasma, éste es secuestrado por la presencia de proteínas ricas en grupos sulfhidrilos llamadas metalotioneínas o también puede ser compartimentalizado dentro de una vacuola, como ocurre en los hongos.

2.7.5. Especiación

De todo lo expuesto anteriormente se concluye que los metales pueden aparecer en el suelo en formas de muy baja actividad y movilidad geoquímica, o bien pueden encontrarse en formas específicas más solubles. Según la forma en la que se encuentre el metal en el suelo, así será su disponibilidad relativa por las plantas (Tabla 2.6).

Forma de presentarse	Disponibilidad relativa
En la solución del suelo	Fácilmente disponible
En el complejo de cambio	Relativamente disponible
Formando quelatos	Menos disponible
Adsorbido sobre partículas	Menos disponible
Precipitado o coprecipitado	Disponible después de una alteración química
Incorporado a la matriz biológica	Disponible después de la descomposición
En la estructura de un mineral	Disponible después de la meteorización

Tabla 2.6. Grado de disponibilidad de los metales en función de su distribución en las diferentes fracciones geoquímicas del suelo.

Por consiguiente, resulta fundamental conocer la forma química específica bajo la que se presenta, es decir la especiación (Bernhard et al. 1986). La especiación de un elemento regula no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado), sino también el grado de toxicidad y el efecto contaminante. Por ello, cada vez son más numerosos los estudios de distribución o reparto de contaminantes en las distintas fracciones geoquímicas de los suelos, y más precisos los métodos analíticos para la determinación de las distintas especies de contaminantes.

El análisis químico aporta información sobre la forma en que se presenta un determinado elemento o especie química: soluble en agua, cambiante, adsorbido, ligado a la materia orgánica, ligado a los óxidos de hierro y manganeso, alojado en la estructura cristalina, etc. Para determinar la especiación química de los metales pesados se utilizan normalmente técnicas de extracción secuencial, como la propuesta inicialmente por Tessier et al. (1979), basadas en el uso de reactivos con grado creciente de extractabilidad (disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelatantes, reductores, oxidantes, etc.), con el objeto de determinar la distribución de los metales en las distintas fases sólidas del suelo. Estos métodos presentan inconvenientes centrados principalmente en la falta de especificidad de los extractantes para la fracción geoquímica a analizar, y para todos los tipos de suelos, así como en los procesos de readsorción de metales sobre fases remanentes, una vez liberados de sus fracciones originales. Otros procedimientos utilizan extracciones más sencillos (metales extraíbles en agua, metales extraíbles en EDTA) con la finalidad de determinar simplemente las fracciones bioasimilables o potencialmente más movilizables en el suelo.

Por último, conviene señalar que la disponibilidad de un metal no sólo depende de su especiación química, sino también de su especiación mineralógica. La disponibilidad de los cationes cambiables depende de la especie mineralógica sobre la que se encuentra adsorbida, formando parte del complejo de cambio. Por ejemplo, los cationes metálicos no son igualmente disponibles si se encuentran en una esmectita o en una vermiculita. Asimismo, cuando el metal está precipitado no se comportará igual si lo hace como carbonato, sulfato o fosfato, y tampoco será igual si el metal forma parte de un sulfuro fácilmente oxidable o se encuentra en la red cristalina de un silicato (Galán, 2003).

Importancia ambiental de la especiación

Un ejemplo muy ilustrativo de la importancia de la especie frente a la cantidad total del contaminante es el caso del envenenamiento producido en Japón por arroz cultivado en suelos contaminados por Cd. Con las técnicas tradicionales de cultivo no se producían daños, al

mantenerse el suelo en condiciones reductoras durante todo el año. El drenaje temporal realizado para facilitar el laboreo causó la oxidación de S^{2-} a SO_4^{2-} y un descenso del pH, lo que aumentó la concentración total de Cd en disolución, y por tanto en el arroz, provocando una disentería (itai-itai) mortal en la población. El cambio del sistema de laboreo del suelo provocó el efecto nocivo para la salud, aunque las cantidades de Cd se mantuvieron constantes.

Las condiciones reductoras no siempre son favorables como medio de inactivación, como se demostró con el caso de contaminación por mercurio en la bahía de Minamata (Japón), donde se produjo un grave episodio contaminante contra la salud pública, debido al consumo de pescado y mariscos contaminados con metilmercurio. La metilación bacteriana movilizó el Hg almacenado en los suelos y sedimentos de la bahía. Este mercurio procedía de una fábrica de plásticos que utilizaba Hg como catalizador y vertía los residuos en la bahía.

El metilmercurio (CH_3Hg^+) es un compuesto organometálico al menos 100 veces más tóxico que el Hg metálico. Este compuesto presenta una elevada toxicidad, puesto que puede atravesar fácilmente las membranas biológicas, por lo que la incorporación del metal a la cadena trófica está asegurada. Aparte del Hg, otros metales susceptibles a la metilación son Pb, As y Cr. La metilación de metales inorgánicos por bacterias es un fenómeno biogeoquímico relativamente importante, que pueden presentar elementos traza como Hg, As y Sn.

Por otra parte, el mercurio es un elemento ampliamente utilizado para extraer oro de sedimentos y suelos en Brasil, Venezuela, Filipinas e Indonesia. El mercurio se añade a los sedimentos que contienen partículas de oro finamente divididas, tratándose grandes volúmenes de tierra. El oro forma un amalgama que puede ser separada fácilmente (por sedimentación) de la tierra tratada. La amalgama separada, es quemada para volatilizar el mercurio, como resultado, el mercurio se libera a la atmósfera. El vapor de mercurio elemental transmitido a la atmósfera, durante la tostación de la amalgama Au-Hg y vaporizado durante los distintos procesos de extracción de oro, es oxidado a Hg^{++} mediante ozono, energía solar y vapor de agua. Una vez formado, el mercurio iónico Hg^{++} es lavado de la atmósfera por las lluvias y depositado sobre ambientes terrestres y acuáticos, donde se transforma en metilmercurio. El metilmercurio puede ser fácilmente transportado del suelo al medio acuático.

2.8. Contaminación por compuestos orgánicos

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se incrementó drásticamente desde los inicios del siglo XX, debido al crecimiento de la industria productora de nuevos materiales, que han modificado de forma radical nuestra forma de vivir. Sin embargo, este aspecto positivo del progreso ha originado también otros negativos, así el incremento en la producción y uso de compuestos orgánicos sintéticos (como plaguicidas, lubricantes, disolventes, gasolinas, etc.) ha multiplicado también el número de incidentes en los que estas sustancias orgánicas han llegado a la atmósfera, hidrosfera, suelos y sedimentos, provocando episodios contaminantes. En concreto, los productos del petróleo constituyen una de las fuentes más importantes de contaminación de hidrocarburos que se difunden en el aire, las aguas superficiales y subterráneas, y los suelos.

Los posibles efectos negativos sobre el medio ambiente, que origina un uso inadecuado o un accidente en los que participen compuestos químicos de naturaleza orgánica, son muy significativos, debido a la dificultad de aplicar un procedimiento de limpieza adecuado y las importantes consecuencias, directas o indirectas, ocasionadas por estos aportes sobre los

ecosistemas. Por ello hay que tomar importantes medidas de seguridad en la producción, almacenamiento, transporte y manejo de estos compuestos orgánicos.

En la literatura científica se muestran numerosos ejemplos representativos de los efectos adversos del uso inadecuado de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos. Muchos de estos estudios insisten en la sobrecarga de plaguicidas que se produce en los suelos y sistemas acuáticos, con una elevada toxicidad para las plantas y peces. Otro aspecto importante a considerar es el de los posibles procesos de bioacumulación que pueden producirse en los organismos a lo largo del tiempo, a pesar de que los niveles de exposición sean muy reducidos, como consecuencia de los mecanismos de absorción o ingestión de dichos contaminantes, hasta alcanzar niveles tóxicos para el propio organismo, sus descendientes, o los organismos situados en niveles superiores de la cadena trófica.

La acción de los compuestos orgánicos puede ser por *contacto* o *sistémico*. Los compuestos que ejercen su acción mediante contacto atacan a los organismos por debilitamiento o disrupción de las membranas celulares, lo que, a su vez, origina una pérdida de los constituyentes celulares. Esta forma de acción es generalmente muy rápida. Los compuestos de acción sistémica pueden ser absorbidos o ingeridos por el organismo y pueden interferir con los procesos fisiológicos (la división celular, la formación de clorofila, el desarrollo de tejidos, etc.) o metabólicos (respiración, actividad enzimática, fotosíntesis) del mismo. Estas sustancias suelen ser mucho más lentas en su acción y requieren días, semanas, o períodos superiores de tiempo antes de que los resultados se hagan evidentes.

La predicción del desplazamiento y distribución de los compuestos orgánicos en el medio ambiente es importante para determinar su impacto. El movimiento potencial o transferencia de los compuestos orgánicos, y su degradación después de alcanzar los suelos, viene determinado por procesos químicos, físicos y biológicos. Cada compuesto químico tiene su propia estructura molecular, lo que determina, al menos parcialmente, el grado de interacción con el medio ambiente. Algunos compuestos orgánicos contienen grupos funcionales cargados que aumentan su posibilidad de adsorción por los suelos; los compuestos orgánicos positivamente cargados son adsorbidos en las superficies cargadas negativamente de los minerales de la arcilla del suelo. Otros compuestos orgánicos pueden ser muy persistentes en los suelos durante largos períodos de tiempo (compuestos orgánicos persistentes).

Algunos compuestos orgánicos, como los herbicidas, son absorbidos por las plantas a través de las raíces o el follaje. Las semillas son también capaces de absorber estos compuestos, que pueden estar presentes incluso antes de la germinación de las semillas. Los factores que influyen en la asimilación de compuestos orgánicos por las semillas están relacionados con las propiedades de dichas sustancias (concentración, estructura, solubilidad, y velocidad de difusión), las características del suelo (temperatura y pH), y de la semilla (tamaño, características, y permeabilidad de la cubierta). Las plantas también son capaces de absorber compuestos orgánicos a través de sus partes aéreas, como tallos, brotes y hojas. Las plantas carnosas y las leñosas de hojas perennes se caracterizan por la asimilación de herbicidas a través de los tallos.

Los compuestos orgánicos pueden transformarse o metabolizarse hasta niveles no fitotóxicos por alguna o varias de las reacciones siguientes: *óxido-reducción*, *hidrólisis*, *hidroxilación*, *dehalogenación*, *dealquilación*, *conjugación* o *β -oxidación*. Aunque las plantas son similares a los microorganismos, insectos, y mamíferos en su capacidad para metabolizar compuestos orgánicos, las velocidades de estos procesos suelen ser muy lentos.

2.8.1. Fuentes de contaminantes orgánicos

Las fuentes directas de contaminación de compuestos orgánicos son diversas ya que están relacionadas con los tipos de instalaciones en los que se acumulan residuos peligrosos. Entre ellas se pueden citar de forma específica los herbicidas e insecticidas, los vertederos urbanos y los depósitos subterráneos (en especial de productos derivados del petróleo).

Para cada caso es necesario describir las propiedades químicas o características que muestra cada residuo peligroso y en especial se deben señalar su inflamabilidad, corrosividad, reactividad y toxicidad, que junto con los métodos de ensayo son esenciales para su evaluación.

a) Contaminación a partir de herbicidas e insecticidas

En la tabla 2.7 se relacionan los compuestos orgánicos más como herbicidas e insecticidas y se exponen valores de los mínimos niveles de riesgo toxicológico (Minimal Risk Level, MRL) obtenidos por diversas organizaciones, especialmente de la *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR).

Compuesto	MRL (oral)	Acción Final
Aldrín	0.002 mg/kg/día (agudo)	Desarrollo
	0.00003 mg/kg/día (crónico)	Hepática
Dieldrín	0.0001 mg/kg/día (intermedio)	Neurológica
	0.00005 mg/kg/día (crónico)	Hepática
Endrín	0.002 mg/kg/día (intermedio)	Neurológica
	0.0003 mg/kg/día (crónico)	
Cloropirifos	0.003 mg/kg/día (aguda)	Neurológica
	0.003 mg/kg/día (intermedio)	
	0.001 mg/kg/día (crónico)	
Endosulfán	0.005 mg/kg/día (intermedio)	Inmunológica
	0.002 mg/kg/día (crónico)	Hepática
HCH (α)	0.008 mg/kg/día (crónico)	Hepática
HCH (β)	0,2 mg/kg/día (agudo)	Desarrollo
	0,0006 mg/kg/día (intermedio)	Hepática
HCH (γ) ó lindano	0,01 mg/kg/día (agudo)	Neurológica Inmunológica
	0,00001 mg/kg/día (intermedio)	
DDT	0,0005 mg/kg/día (agudo)	Desarrollo
	0,0005 mg/kg/día (intermedio)	Hepático
DDD/DDE		
Metilparatión	0,0007 mg/kg/día (intermedio)	Neurológica
	0,0003 mg/kg/día (crónico)	Hematológica

Tabla 2.7. MRL para herbicidas e insecticidas

b) Contaminación de suelos a partir de vertederos urbanos

La peligrosidad dependerá de las características del emplazamiento. Si el vertedero se ubica en un lugar controlado, estará aislado del entorno, mientras que en la mayoría de los restantes vertederos, el residuo está en contacto con el suelo, y las aguas de lluvia producen lixiviados que

percolan y se mezclan con los ácidos procedentes de la descomposición de la materia orgánica. De esta forma se solubilizan numerosos materiales alcanzando las aguas subterráneas.

En la tabla 2.8 se relacionan los compuestos orgánicos más usuales en vertederos urbanos y se exponen valores de los mínimos niveles de riesgo toxicológico (Minimal Risk Level, MRL) obtenidos por diversas organizaciones, especialmente de la *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR).

Compuesto	MRL (inhalación)	MRL (oral)	Acción final
Tetracloruro de carbono	0,05 ppm (intermedio) 0,2 ppm (agudo)	0,007 mg/kg/día (intermedio) 0,02 mg/kg/día (agudo)	Hepática
Clordano*	0,0002 mg/m ³ (intermedio) 0,00002 mg/m ³ (crónico)	0,0006 mg/kg/día (intermedio) 0,01 mg/kg/día (agudo) 0,0006 mg/kg/día (crónico)	Hepática
Clorobenceno *	-----	0,4 mg/kg/día (intermedio)	Hepática
Cloroformo	0,05 ppm (intermedio) 0,1 ppm (agudo) 0,02 ppm (crónico)	0,1 mg/kg/día (intermedio) 0,3 mg/kg/día (agudo) 0,01 mg/kg/día (crónico)	Hepática
Cloruro de vinilo*	0,2 ppm (agudo) 0,04 ppm (crónico)	0,00002 mg/kg/día (crónico)	Desarrollo, hepática (inhalación) Hepática
o-cresol*	-----	0,05 mg/kg/día (agudo)	Respiratoria
m-cresol*	-----	0,05 mg/kg/día (agudo)	Neurológica
p-cresol*	-----	0,05 mg/kg/día (agudo)	Neurológica
1,4-diclorobenceno	-----	-----	-----
1,2-dicloroetano	-----	-----	-----
1,1-dicloroetileno	-----	-----	-----
2,4-dinitrotolueno	-----	-----	-----
Endrin*	-----	0.002 mg/kg/día (intermedio) 0.0003 mg/kg/día (crónico)	Neurológica
Heptaclor* Heptaclor epóxido*	-----	-----	-----
Hexaclorobenceno*	-----	0,008 mg/kg/día (agudo) 0,0001 mg/kg/día (intermedio) 0,00002 mg/kg/día (crónico)	Desarrollo Reproducción Desarrollo
Hexaclorobutadieno*	-----	0,0002 mg/kg/día (intermedio)	Renal
Hexacloroetano	6 ppm (agudo) 6 ppm (intermedio)	1 mg/kg/día (agudo) 0,01 mg/kg/día (intermedio)	Neurológica (inhalación) Hepática (oral)
Lindano*	-----	0,01 mg/kg/día (agudo) 0,00001 mg/kg/día (intermedio)	Neurológica Inmunológica
Metoxiclor*	-----	0,005 mg/kg/día (intermedio)	Reproducción
Metil etil cetona	-----	-----	-----
Nitrobenceno	-----	-----	-----

Pentaclorofenol*	-----	0,005 mg/kg/día (agudo) 0,001 mg/kg/día (intermedio) 0,001 mg/kg/día (crónico)	Desarrollo Reproducción Endocrina
Piridina	-----	-----	-----
Tetracloroetileno	0,2 ppm (agudo) 0,04 ppm (crónico)	0,05 mg/kg/día (agudo)	Neurológica (inhalación) Desarrollo (oral)
Toxafeno*	-----	0,005 mg/kg/día (agudo) 0,001 mg/kg/día (intermedio)	Hepática
Tricloroetileno	2 ppm (agudo) 0,1 ppm (intermedio)	0,2 mg/kg/día (agudo)	Neurológica (inhalación) Desarrollo (oral)
2,4,5-triclorofenol	-----	-----	-----
2,4,6-triclorofenol	-----	-----	-----

Tabla 2.8. Nivel mínimo de riesgo (MRL) para los compuestos característicos en vertederos urbanos.

* Compuestos orgánicos de interés en suelos por razones de persistencia y/o toxicológicas

c) Contaminación de suelos a partir de depósitos subterráneos

Existe una gran variedad de depósitos subterráneos, en especial para almacenar productos derivados del petróleo. La caracterización analítica de este problema tiene una doble faceta, por un lado, el analito relacionado con el petróleo debe separarse de la matriz sólida del suelo o del agua subterránea, por otro, debe llevarse a cabo una determinación cualitativa y cuantitativa de la sustancia en cuestión.

El término *hidrocarburos totales del petróleo (TPH)* se emplea para describir un grupo de compuestos que provienen del petróleo crudo, que se emplean con posterioridad en la fabricación de una amplia variedad de productos comerciales (gasolina, fueloil, aceites lubricantes, disolventes, aceites minerales,...). Es importante entender que los TPH son una mezcla compleja que típicamente contiene cientos de compuestos, entre los que existen hidrocarburos alifáticos (de cadena simple, ramificados, cicloalcanos y alcanos) y compuestos aromáticos (benceno, alquilbenceno, naftaleno, PAH, etc.). Además, muchos de los productos del petróleo, contienen aditivos como alcoholes, éteres, metales y otros compuestos que pueden afectar a la toxicidad de la mezcla global.

Debido a su gran variedad tanto en el petróleo crudo como en los derivados, no es práctico analizarlos por separado y en su lugar puede ser más útil medir la cantidad total de TPH, aunque esta cantidad no sea un indicador directo del riesgo para la salud humana o el medio ambiente.

Para poder relacionar los contenidos en TPH con esos riesgos hay que tener en cuenta que el número de hidrocarburos individuales identificados en los TPH puede oscilar entre varios centenares e incluso llegar a mil. De todos ellos sólo se dispone de datos de toxicidad de 95 y sólo se considera que existen datos suficientes para poder establecer criterios toxicológicos en 25, de los que sólo se han establecido MRL para 12 de esos compuestos, (antraceno, benceno, etilbenceno, fluoranteno, fluoreno, n-hexano, naftaleno, tolueno, m-xileno, p-xileno, xilenos y 1-metil-naftaleno) (TPHCWG 1997).

Por todo ello no es posible dar un valor de toxicidad general para los TPH. Esta situación plantea indecisiones, que por otra parte son comunes a otras mezclas de compuestos químicos. Se deben considerar los resultados de la toxicidad conjunta, o por el contrario seleccionar la de los

compuestos más tóxicos. En el caso de los TPH la situación se complica puesto que la composición puede variar grandemente durante tomas de muestras sucesivas.

Esta situación ha provocado numerosas investigaciones que tenían como objetivo primordial clasificar los TPH en fracciones de similares características de transporte medioambiental, y que normalmente tuvieran propiedades toxicológicas semejantes aunque puedan existir excepciones (por ejemplo el benceno es carcinógeno y los otros compuestos de su grupo no).

En este sentido se ha realizado un gran esfuerzo por los Grupos de Trabajo de la ATSDR y TPHCWG proponiendo 6 grupos de sustancias: tres fracciones aromáticas y otras tres alifáticas (Tabla 2.9). Los efectos provocados en la salud por cada uno de estos grupos se basan en los compuestos representativos o mezclas para cada una de las fracciones empleando el *mínimo nivel de riesgo (MRL)* desarrollados por la ATSDR.

Fracción química, en EC*	Compuestos representativos
Aromática	
EC ₆ -EC ₉	benceno, tolueno, etilbenceno y xilano
EC _{>9} -EC ₁₆	Isopropil benceno, nafatleno
EC _{>16} -EC ₃₅	Fluoreno, fluoranteno, benzo(a)pireno
Alifática	
EC ₅ -EC ₈	n-hexano
EC _{>8} -EC ₁₆	JP-5, JP-7, JP-8, keroseno
EC _{>16} -EC ₃₅	Aceites minerales

Tabla 2.9. Fracciones de los TPH y compuestos representativos.

*EC= índice del equivalente de n° de carbonos, basado en el tiempo de retención equivalente en una columna CG, normalizado para el n-alcano.

En general, para cada fracción la toxicidad potencial viene dada por la toxicidad del/los representante(s) más tóxico(s). De esta manera a pesar del abundante número de compuestos que existen en los TPH, sólo es necesario analizar un pequeño número de compuestos para determinar su toxicidad. La influencia en la salud de cada fracción puede por lo tanto caracterizarse basándose en sus componentes más representativos.

La ATSDR ha desarrollado los MRL para varios TPH individuales y para productos del petróleo específicos, algunos de los cuales se indican en la tabla 2.10, en la que además se señala la clasificación carcinogénica para los componentes de los TPH según la IARC y la EPA.

Fracción	Compuesto	MRL (inhalación)	MRL (oral)	Clasificación carcinogénica según la IARC ^a	Clasificación carcinogénica según la EPA ^b
Alif1	n-hexano	0,6 ppm (crónico)	ND	ND	Grupo D
Alif2	Gasolina de automóviles	ND	ND	ND	ND
	Combustible de aviones	9 mg/m ³ (intermedio, JP4) 3 mg/m ³ (intermedio, JP5/8) 0,3 mg/m ³ (crónico, JP-7)	ND	Grupo 3	ND
	Fueloil	0,02 mg/m ³ (agudo, combustible diesel) 0,01 mg/m ³ (intermedio, keroseno)	ND	Grupo 2 ^a : petróleo refinado Grupo 2B: combustible diesel marino y fueloil residual Grupo 3: combustible aviones combustible diesel destilado	ND
Alif3	Aceites minerales	ND	ND	ND	ND
Arom1	Benceno	0,05 ppm (agudo) 0,04 ppm (intermedio)	ND	Grupo 1	Grupo A
	Etilbenceno	0,2 ppm (intermedio)	ND	ND	Grupo D
	Tolueno	3 ppm (aguda) 1 ppm (crónica)	0,8mg/kg/día (aguda) 0,02 mg/kg/día (intermedia)	ND	Grupo D
Arom1	Xilanos	1 ppm (aguda) 0,7 ppm (intermedia) 0,1 ppm (crónica)	1 mg/kg/día (aguda, p-xilano) 0,2 mg/kg/día (intermedia) 0,6 mg/kg/día (intermedia, m-xilano)	Grupo 3	Grupo D

Fracción	Compuesto	MRL (inhalación)	MRL (oral)	Clasificación carcinogénica según la IARC ^a	Clasificación carcinogénica según la EPA ^b
Arom2	Naftaleno	0,002 ppm (crónico, naftaleno)	0,05 mg/kg/día (agudo, naftaleno) 0,02 mg/kg/día (intermedio, naftaleno) 0,07 mg/kg/día (crónico, 1-metilnaftaleno)	Grupo 3	Grupo D
Arom3	PAH	ND	0,6 mg/kg/día (intermedio, acenafteno) 0,4 mg/kg/día (intermedio, fluoranteno y fluoreno) 10 mg/kg/día (intermedio, antraceno)	Grupo 2 ^a : benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno Grupo 2B: benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, indeno 1,2,3-c,d)pireno Grupo 3: antraceno, benzo(g,h,i)perileno y PAH adicionales	Grupo B2: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)-antraceno, indeno 1,2,3-c,d)pireno Grupo D: acenaftinelo, antraceno, fluoranteno

Tabla 2.10. MRL y clasificación carcinogénica para componentes de los TPH

ND: no disponible

a: Clasificación carcinogénica según la IARC: Grupo 1= carcinogénico en humanos; Grupo 2^a= probablemente carcinogénico en humanos; Grupo 2B= posible carcinogénico en humanos; Grupo 3= no clasificable como carcinogénico en humanos.

b: Clasificación carcinogénica según la EPA: Grupo A= carcinogénico en humanos; Grupo B2= probablemente carcinogénico en humanos; Grupo C= posible carcinogénico en humanos; Grupo D= no clasificable como carcinogénico en humanos.

Fracciones Alifáticas: Alif1: EC₅-EC₈; Alif2: EC_{>8}-EC₁₆; Alif3: EC_{>16}-EC₃₅

Fracciones Aromáticas: Arom1: EC₆-EC₉; Arom2: EC_{>9}-EC₁₆; Arom3: EC_{>16}-EC₃₅

2.8.2. Riesgos asociados a suelos contaminados por compuestos orgánicos

Uno de los puntos más críticos en la evaluación de la calidad de los suelos es establecer cuándo un suelo está contaminado, y en su caso, establecer las etapas a desarrollar para valorar el riesgo.

Una cuestión de partida consiste en conocer los valores indicativos de calidad, que están en función de las concentraciones de sustancias en el suelo, lo que permitirá sistematizar y llevar a cabo la toma de decisiones. Es necesario disponer de una guía de valores homogéneos a tener presente en los trabajos de evaluación, que permitan tener una idea rápida sobre el estado de contaminación del emplazamiento.

En general se puede indicar que para considerar que un suelo no ha sido contaminado por compuestos orgánicos, las concentraciones de las sustancias químicas incluidas en las tablas anteriores deben ser inferiores a los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para la protección de

la salud humana y de los ecosistemas. Los NGR se desarrollan en el contexto de una propuesta de metodología estándar de investigación y gestión de suelos contaminados. A este respecto conviene tener en consideración que éstos se establecen atendiendo a los dos principios rectores de la valoración y gestión de suelos contaminados: a) uso del terreno y b) riesgos para la salud de las personas u otro tipo de receptores ecológicos.

Esta metodología presenta incertidumbres como la estimación de las concentraciones de exposición, el cálculo de las concentraciones de volátiles en el ambiente exterior e interior de las viviendas, el cálculo de la concentración de partículas atmosféricas procedentes del suelo, o la estimación de las concentraciones de contaminantes en productos alimentarios. El número de variables que se deben fijar es muy grande: características fisicoquímicas de los suelos, condiciones meteorológicas y climáticas, materiales y su estado de conservación, distancia al foco contaminante, etc.

Además, el establecer límites o valores guía para cada escenario requiere aceptar un patrón de comportamiento determinado, basado en asunciones razonablemente conservadoras de tiempos, frecuencias, tasas de respiración o consumo de alimentos, etc. El estándar será válido en la medida en la que el lugar en el que se vaya a aplicar se asemeje al escenario empleado. Se identificarán y definirán las vías de exposición relevantes en función del uso del suelo para cada uno de los escenarios seleccionados: uso agrícola, uso industrial, uso residencial y para cualquier uso.

De manera global se deben considerar las siguientes rutas de exposición a la contaminación:

- a) Ingestión del suelo
- b) Contacto dérmico
- c) Inhalación de partículas
- d) Inhalación de compuestos volátiles en el ambiente exterior
- e) Inhalación de compuestos volátiles en el interior de los edificios
- f) Ingestión de alimentos

Una vez definido el escenario de exposición se debe proceder al cálculo de los NGR siguiendo, por ejemplo, la metodología propuesta por la *Environmental Protection Agency* de USA (EPA), que básicamente consiste en resolver una serie de ecuaciones para cada escenario y ruta de exposición.

Por ejemplo, a continuación se indican posibles ecuaciones a aplicar para las distintas rutas de exposición a un compuesto orgánico carcinogénico en un escenario de exposición industrial.

<i>Ecuación 1</i>	
Vía de exposición: Ingestión de suelo Tipo de contaminante: Carcinogénico	Escenario: Industrial
$\text{NGR (mg/kg)} = \frac{\text{TR} \times \text{BW} \times \text{AT} \times 365 \text{ días/año}}{\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6} \text{ kg/mg} \times \text{Sfo} \times \text{IR}}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
TR/ Riesgo de cáncer (adimensional)	10 ⁻⁶
BW/ Peso (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	70
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
Sfo/ Factor de la pendiente oral (mg/kg día) ⁻¹	Parámetro químico específico (Anexo 2)
IR/ Factor de ingestión (mg /día)	100

<i>Ecuación 2</i>	
Vía de exposición: Contacto dérmico Tipo de contaminante: Carcinogénico	Escenario: Industrial
$\text{NGR (mg/kg)} = \frac{\text{TR} \times \text{BW} \times \text{AT} \times 365 \text{ días/año}}{\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6} \text{ kg/mg} \times \text{SF}_{\text{ABS}} \times \text{AF} \times \text{ABS}_d \times \text{SA} \times \text{EV}}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
TR/ Riesgo de cáncer (adimensional)	10 ⁻⁶
BW/ Peso (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	70
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	350
ED/ Duración de la exposición (años)	25
SF _{ABS} / Ajuste de la pendiente del factor dérmico (mg/kg-día) ⁻¹	Parámetro químico específico (Ecuación 7)
AF/ Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm ² evento)	0,2
ABS _d / Factor de adsorción dérmica (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)
SA/ Superficie de piel expuesta (cm ²)	3300
EV/ Frecuencia de evento (eventos/días)	1

<i>Ecuación 3</i>	
Vía de exposición: Combinación Ingestión + Contacto dérmico	
Escenario: Industrial Tipo de contaminante: Carcinogénico	
$\text{NGR (mg/kg)} = \frac{\text{TR} \times \text{BW} \times \text{AT} \times 365 \text{ días/año}}{(\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6} \text{ kg/mg})[(\text{Sfo} \times \text{IR}) + (\text{SF}_{\text{ABS}} \times \text{AF} \times \text{ABS}_d \times \text{SA} \times \text{EV})]}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
TR/ Riesgo de cáncer (adimensional)	10 ⁻⁶
BW/ Peso (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	70
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
Sfo/ Factor de la pendiente oral (mg/kg día) ⁻¹	Parámetro químico específico (Anexo 2)
IR/ Factor de ingestión (mg /día)	100
SF _{ABS} / Ajuste de la pendiente del factor dérmico (mg/kg-día) ⁻¹	Parámetro químico específico (Ecuación 7)
AF/ Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm ² evento)	0,2
ABS _d / Factor de adsorción dérmica (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)
SA/ Superficie de piel expuesta (cm ²)	3300
EV/ Frecuencia de evento (eventos/días)	1

<i>Ecuación 4</i>	
Vía de exposición: Ingestión de suelo	Escenario: Industrial
Tipo de contaminante: Sistémico	
$\text{NGR (mg/kg)} = \frac{\text{THQ} \times \text{BW} \times \text{AT} \times 365 \text{ días/año}}{\text{EF} \times \text{ED} \times 10^{-6} \text{ kg/mg} \times (1/\text{RfDo}) \times \text{IR}}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
THQ/ Coeficiente de peligrosidad (adimensional)	1
BW/ Peso del cuerpo (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	25
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
RfDo/ Dosis oral de referencia (mg/kg día)	Parámetro químico específico (Anexo 2)
IR / Factor de ingestión de suelo (mg/día)	100

Ecuación 5	
Vía de exposición: Contacto dérmico Tipo de contaminante: Sistémico	Escenario: Industrial
$NGR \text{ (mg/kg)} = \frac{THQ \times BW \times AT \times 365 \text{ días/año}}{(EF \times ED \times 10^{-6} \text{ kg/mg}) \times (AF \times ABS_d \times EV \times SA \times 1/RfD_{ABS})}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Parámetros/Definición (unidades)
THQ/ Coeficiente de peligrosidad (adimensional)	1
BW/ Peso del cuerpo (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	25
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
AF/ Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm ² evento)	0.2
ABS _d / Factor de adsorción dérmica (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)
EV/ Frecuencia de evento (eventos/días)	1
SA/ Superficie de piel de niño expuesta (cm ²)	3300
RfD _{ABS} / Dosis dérmica de referencia ajustada (mg/Kg-día)	Parámetro químico específico (Ecuación 8)
Ecuación 6	
Vía de exposición: Combinación Ingestión +Contacto dérmico Tipo de contaminante: Sistémico	Escenario: Industrial
$NGR \text{ (mg/kg)} = \frac{THQ \times BW \times AT \times 365 \text{ días/año}}{(EF \times ED \times 10^{-6} \text{ kg/mg})[(IR/RfDo) + (AF \times ABS_d \times EV \times SA \times 1/RfD_{ABS})]}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
THQ/ Coeficiente de peligrosidad (adimensional)	1
BW/ Peso del cuerpo (kg)	70
AT/ Tiempo medio (años)	25
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
RfDo/ Dosis oral de referencia (mg/kg día)	Parámetro químico específico (Anexo 2)
IR / Factor de ingestión de suelo (mg/día)	200
AF/ Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm ² evento)	0.2
ABS _d / Factor de adsorción dérmica (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)
EV/ Frecuencia de evento (eventos/días)	1
SA/ Superficie de piel de niño expuesta (cm ²)	3300
RfD _{ABS} / Dosis dérmica de referencia ajustada (mg/Kg-día)	Parámetro químico específico (Ecuación 8)

<i>Ecuación 7</i>		<i>Ecuación 8</i>	
Cálculo de los valores de toxicidad carcinogénica dérmica		Cálculo de los valores de toxicidad sistémica dérmica	
$SF_{ABS} = SFo / ABS_{GI}$		$RfD_{ABS} = RfDo / ABS_{GI}$	
Parámetro/Definición (unidad)	Valor	Parámetro/Definición (unidad)	Valor
SF_{ABS} / Factor de ajuste de la pendiente dérmicamente (mg/kg-día) ⁻¹	Parámetro químico específico	RfD_{ABS} / Ajuste dérmico de la dosis de referencia (mg/kg-día) ⁻¹	Parámetro químico específico
SFo / Factor de la pendiente oral (mg/kg-día) ⁻¹	Parámetro químico específico (Anexo 2)	$RfDo$ / Dosis de referencia (mg/kg-día)	Parámetro químico específico (Anexo 2)
ABS_{GI} /factor de absorción gastrointestinal (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)	ABS_{GI} /factor de absorción gastrointestinal (adimensional)	Parámetro químico específico (Anexo 3)

<i>Ecuación 9</i>	
Vía de exposición: Inhalación de partículas	Escenario: Industrial
Tipo de contaminante: Carcinogénico	
$NGR \text{ (mg/kg)} = \frac{TR \times AT \times 365 \text{ días/año}}{URF \times 1000 \mu\text{g/mg} \times EF \times ED \times [1/PEF]}$	
Parámetros/ Definición (unidades)	Valor por defecto
TR/ Riesgo de cáncer (adimensional)	10 ⁻⁶
AT/ Tiempo medio (años)	70
URF/ Factor de riesgo por inhalación	Parámetro químico específico (Anexo 3)
EF/ Frecuencia de exposición (días/año)	250
ED/ Duración de la exposición (años)	25
RfC/ Inhalación concentración de referencia (mg/m ³)	Parámetro químico específico (Anexo 2)
PEF / Factor de emisión de partículas (m ³ /kg)	1,36 x 10 ⁹ (Ecuación 11)

2.9. Bibliografía básica

Alloway B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Blackie, London (2ª ed.).

Bernhard M. Brinman F.E. y Sadler P.J. (1986). *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. Springer-Verlag, Berlin.

Bowen H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.

Dixon J.B. y Schulze D.G. -editores- (2002). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Sci. Soc. Am. Textbook Series, 7, Madison.

FAO (1977). Assessing Soil Degradation. *FAO Soils Bull.* 34, 83 pp.

Galán E. (2003). Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, pp. 267-286.

ITGE (1995). *Contaminación y Depuración de Suelos*. Ministerio de Industria y Energía, Madrid.

ITGE (1996). *Suelos Contaminados*. Ministerio de Industria y Energía, Madrid.

Kabata-Pendias A. (1995). Agricultural Problems related to Excessive Trace Metal Contents of Soils. In: *Heavy Metals. Problems and Solutions* (Salomon, Förstner y Mader -editores-). Springer-Verlag, Berlin.

Kabata-Pendias A. y Pendias H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Ratón (3ª ed.).

Macías F. (1993). Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. En: *Problemática Geoambiental y Desarrollo*, pp. 53-74.

Mara E. (2002). *Residuos Industriales y Suelos Contaminados*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo.

Parker A. y Rae J.E. -editores- (1998). *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin.

Pierzynski G.M. Sims J.T. y Vance G.F. (1994). *Soils and Environmental Quality*. CRC Press, Boca Ratón.

Selim H.M. y Sparks D.L. -editores- (2001). *Heavy Metals Release in Soils*. Lewis Publ. Boca Ratón.

Siegel F.R. -editor- (2001). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer, Berlin.

Tessier A. Campbell P.G.C. y Bisson M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.

Información electrónica

<http://edafologia.ugr.es/conta/tema00/progr.htm>. *Contaminación del Suelo*. Universidad de Granada.

Documentos técnicos

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1993). *Toxicological profile for aldrin/dieldrin*. Atlanta GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1994a). *Toxicological profile for carbon tetrachloride*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1994b). *Toxicological profile for chlordane*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1994c). *Toxicological profile for toluene*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995a). *Toxicological profile for automobile gasoline*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995b). *Toxicological profile for jet fuels (JP-4 and JP-7)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995c). *Toxicological profile for xilenes*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995d). *Toxicological profile for naphtalene*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995e). *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995f). *Toxicological profile for fuel oils*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1996). *Toxicological profile for cresote*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997a). *Toxicological profile for benzene (update)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997b). *Toxicological profile for ethylbenzene (draft for public comment)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997c). *Toxicological profile for hexane*. (Draft for public comment). Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997c). *Toxicological profile for mineral-based crankcase oils*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1998). *Toxicological profile for jet fuels (JP-5 and JP-8)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999a). *Toxicological profile for ethylbenzene*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999b). *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000). *Toxicological profile for toluene (update)*. Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2001). *Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene and xilenes (BTEX)*. (Draft for public comment). Atlanta, G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

US-EPA. (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): vol I: *Human Health Evaluation Manual (HHEM)*. Part A. *Office of Emergency and Remedial Response*. Washington DC, EPA/540/1-89/002. NTIS PB 90-155581/CCE.

US-EPA. (1991). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): vol I: *Human Health Evaluation Manual (HHEM)*. Part B. *Office of Emergency and Remedial Response*. Washington DC, EPA/9285.7-01B. NTIS PB 92-963333.

US-EPA (1992). Office of Solid Waste and Emergency Response. (EPA 540/R-93/051, PB93-963316)

US-EPA. (1996b). *Soil Screening Guidance*. Technical Background Document, Office of Emergency and Remedial Response, Washington DC, EPA/540/R95/128.

US-EPA. (1998). Risk Assessment Guidance for Superfund: vol I: *Human Health Evaluation Manual (HHEM)*. Part D. *Standardized Planning and Review of Superfund Risk Assessment*. Washington DC, EPA Publication 9285.7-01 D.

US-EPA. (2001). *Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites*. Per Review draft. Superfund. Washington 9355-4-24.

TPHCWGS (1999). *Human Health Risk Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the working Group Approach*. Amherst Scientific Publishers.

CAPÍTULO 3: DIAGNÓSTICO Y CARACTERIZACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS

3.1. Introducción

El estudio y gestión de los suelos contaminados es un asunto prioritario en las agendas ambientales de los países desarrollados, pues las sustancias contaminantes pueden transferirse del suelo a otros sistemas ambientales o directamente a la cadena trófica, produciendo efectos tóxicos o peligrosos para la salud humana y el medio ambiente. Muchos problemas de contaminación que aparecen en la atmósfera y en el agua tienen su origen en el suelo.

En el ámbito de la Unión Europea el número de suelos y terrenos potencialmente contaminados asciende a 1.446.400 aproximadamente (Prokop et al., 2000). Estos terrenos suelen encontrarse alrededor de los núcleos urbanos, como reflejo de las pautas de industrialización, y en muchos casos están integrándose dentro del tejido urbano. En estos emplazamientos confluyen problemas de naturaleza ambiental (contaminación del suelo y riesgo para la salud de las personas y los ecosistemas), problemas de tipo social asociados a la marginación y decadencia del entorno, y problemas de ordenación territorial.

Los terrenos identificados y clasificados como potencialmente contaminados se pueden agrupar básicamente en tres grandes categorías:

a) Instalaciones industriales no extractivas, activas o fuera de uso

En este tipo de terrenos la contaminación se produce como consecuencia de malas prácticas de gestión de materias primas y/o residuos (acopios sobre suelos sin impermeabilizar, zonas de carga y descarga de productos líquidos, almacenamiento de combustibles sin protección, etc.). En cuanto a la naturaleza de los contaminantes, resulta extremadamente difícil generalizar dado que es muy amplio el espectro de sustancias, productos, subproductos y residuos que se pueden liberar en los diferentes procesos industriales.

b) Instalaciones y estructuras de minería

En las instalaciones mineras se distinguen dos fuentes potenciales de contaminación, con diferentes características. Independientemente del yacimiento mineral, por una parte es posible distinguir aquellas instalaciones donde se produce el beneficio mineral, así como talleres e instalaciones auxiliares, y por otra lado las balsas donde se vierten los lodos residuales resultantes de este beneficio. En el primer caso, el tipo de sustancias contaminantes es de una naturaleza similar a los encontrados en cualquier otra actividad industrial, mientras que en el caso de los lodos, los contaminantes de interés son metales y otros elementos traza presentes en el residuo.

c) Vertederos de residuos no controlados

Son una de las principales causas de preocupación por el riesgo que lleva implícito el carecer de cualquier tipo de vigilancia. La característica común a todos ellos es su enorme heterogeneidad, tanto en sus dimensiones como en la naturaleza de los contaminantes.

3.2. Marco legislativo

Cualquier actuación preventiva o recuperadora de suelos contaminados requiere sustentarse en una normativa que determine los límites y las exigencias técnicas y administrativas. Así, desde 1986 en que se promulga la Ley 20/1986 de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos (hoy derogada), la normativa se ha ido complementando. En 1989 se aprobó el Plan Nacional de Residuos Industriales en el que se desarrollaba específicamente el programa sobre Control y Recuperación de Zonas afectadas por Vertidos de Residuos Tóxicos y Peligrosos, consistente en la detección, caracterización y en su caso recuperación de espacios afectados por este tipo de residuos. Con estos antecedentes, en 1991 el Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (MOPTMA), a través de la Dirección General de Política Ambiental, realiza estudios de identificación de suelos contaminados, presentando más tarde el Inventario Nacional de Suelos Contaminados. En febrero de 1995 se aprueban el Plan Nacional de Residuos Peligrosos (1995-2000), y el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados (1995-2000), en el que se contempla la identificación, caracterización, actuaciones de rehabilitación, control y vigilancia de los emplazamientos contaminados hasta su completa recuperación. En ese mismo año, la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía publica el Decreto 283/95 de 21 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento de Residuos de la Comunidad Autónoma de Andalucía, que regula específicamente el tema de los residuos en el marco de la Ley 7/1994 de Protección Ambiental. En 1996 se firman Convenios Marco de colaboración entre el MOPTMA y las distintas Comunidades Autónomas, entre ellas Andalucía, para actuaciones en materia de recuperación de suelos contaminados. Por último, en 1998, las Cortes Generales aprueban la Ley 10/1998 de 21 de abril, Básica de Residuos, que regula los suelos contaminados.

Así pues, hasta 1998 los suelos contaminados han carecido de un marco legal propio en España, que regulase su investigación, caracterización y gestión de la contaminación. La promulgación en dicho año de la Ley Básica de Residuos supone un importante hito, por cuanto dedica íntegramente su Título V a esta materia, estableciendo los principios básicos que deben regir la gestión de los suelos contaminados.

La Ley Básica de Residuos define suelo contaminado como aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso, de origen humano, en concentración tal que comporta un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno. La Ley señala en su artículo 27 que las “Comunidades Autónomas declararán, delimitarán y harán un inventario de los suelos contaminados debido a la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, evaluando los riesgos para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que, en función de la naturaleza de los suelos y de los usos, se determinen por el Gobierno previa consulta a las Comunidades Autónomas. A partir del inventario, las Comunidades Autónomas elaborarán una lista de prioridades de actuación, en atención al riesgo que suponga la contaminación del suelo para la salud humana y el medio ambiente”. De este modo la Ley señala inequívocamente el riesgo ambiental, y su evaluación, como principio rector en las tareas de investigación y gestión de los suelos contaminados.

El desarrollo reglamentario de la Ley de Residuos en materia de suelos contaminados aborda, entre otros aspectos, la definición de criterios para la declaración de suelos contaminados, y el establecimiento de niveles genéricos de referencia para la investigación de suelos contaminados,

específicos para diferentes usos del suelo, y basados en consideraciones de riesgo admisible para la salud humana.

La declaración de un suelo como contaminado tiene las siguientes consecuencias legales:

1. Obliga a los responsables de la contaminación a realizar las operaciones de limpieza y recuperación en la forma y plazos que determine la correspondiente Comunidad Autónoma. Si no fuese posible determinar los causantes de la contaminación, responderán de esta obligación, subsidiariamente y por este orden, los poseedores de los suelos contaminados y los propietarios no poseedores.
2. La declaración de un suelo como contaminado será objeto de nota marginal en el Registro de la Propiedad. Dicha nota se cancelará cuando el suelo deje de estar contaminado.
3. La limpieza y declaración de un suelo como contaminado deberá hacerse necesariamente de forma previa a su urbanización o edificación.

3.3. Inventario de suelos potencialmente contaminados

La identificación sistemática de los suelos potencial o realmente contaminados, y la elaboración de un inventario, se configura como el punto de partida básico de una política correctiva de gestión de suelos contaminados.

En síntesis, los objetivos del inventario son:

- 1) Identificar, definir y localizar todos los emplazamientos potencialmente contaminados.
- 2) Establecer un listado de actividades potencialmente contaminantes de suelos.
- 3) Recopilar la información más relevante de cada uno de los emplazamientos supuestamente contaminados.
- 4) Localizar sobre el terreno los emplazamientos previamente seleccionados, valorando los tipos de residuos depositados y/o materias primas almacenadas.
- 5) Registrar de forma estructurada la información recopilada en una base de datos, que mediante una aplicación informática, permita un manejo ágil y efectivo de la información.
- 6) Clasificar los emplazamientos inventariados mediante una jerarquización basada en una valoración de los parámetros definidores del riesgo.
- 7) Definir las tecnologías y sistemas de tratamiento más idóneos, tanto desde el punto de vista medioambiental, como técnico y económico.

De acuerdo con el Inventario Nacional de Suelos Contaminados (Tabla 3.1), realizado entre 1990 y 1995, en España existen 18.142 emplazamientos donde se desarrollan actividades industriales potencialmente contaminantes y 4.902 emplazamientos potencialmente contaminados, de los cuales 370 fueron declarados contaminados, hasta junio de 1997 (Prokop et al., 2000).

Comunidad Autónoma	Actividades potencialmente contaminantes	Puntos potencialmente contaminados	Emplazamientos caracterizados
Andalucía	1396	683	43
Aragón	717	356	7
Asturias	394	160	17
Baleares	303	13	4
Canarias	396	245	12
Cantabria	238	81	8
Castilla-LM	287	415	15
Castilla-León	811	438	29
Cataluña	4913	611	60
Ceuta-Melilla	22	5	1
Extremadura	183	44	6
Galicia	861	543	26
La Rioja	153	40	5
Madrid	2277	248	25
Murcia	469	84	14
Navarra	334	40	9
País Vasco	2059	556	45
Valencia	2330	340	44
TOTAL	18142	4902	370

Tabla 3.1. Distribución de actividades y emplazamientos potencialmente contaminados en España, por Comunidades Autónomas (Prokop et al. 2000).

3.4. Criterios para la declaración de suelos contaminados

La presencia de contaminantes no basta para calificar a un suelo como contaminado, sino que sus niveles deber ser superiores a los máximos admisibles sin que se produzcan incidentes o modificaciones significativas. En efecto, para evaluar el grado de contaminación de un suelo no es suficiente la determinación de los contenidos totales de los contaminantes presentes y su comparación con valores de referencia, o valores límites tolerables propuestos en las normativas oficiales. Es preciso establecer los máximos niveles admisibles, y analizar posibles factores que puedan influir en la respuesta del suelo a los agentes contaminantes, como el potencial de movilidad de los contaminantes (transporte a otros sistemas), la biodisponibilidad (posibilidad de causar un efecto positivo o negativo sobre un organismo específico) y el tiempo de residencia en el suelo.

Esta idea conduce directamente a los conceptos de sensibilidad, vulnerabilidad, poder de amortiguación, carga crítica y otros similares, que ponen de manifiesto las diferencias de comportamiento de los suelos frente a la misma cantidad de un determinado agente contaminante. Estas diferencias pueden modificar los umbrales generales de la toxicidad para la estimación de los impactos potenciales y la planificación de las actividades en cada tipo de suelo.

La vulnerabilidad de un suelo proporciona una medida de la facilidad con que las actividades humanas pueden afectar adversamente a las funciones del mismo. Representa el grado de sensibilidad (o debilidad) del suelo frente a la agresión de los agentes contaminantes. Este concepto está relacionado con la capacidad de amortiguación del suelo. A mayor capacidad de amortiguación, menor vulnerabilidad. El grado de vulnerabilidad de un suelo frente a la contaminación depende de la intensidad de afectación, del tiempo que debe transcurrir para que

los efectos indeseables se manifiesten en las propiedades físicas y químicas de un suelo y de la velocidad con que se producen los cambios secuenciales en las propiedades de los suelos, en respuesta al impacto de los contaminantes. La carga crítica, concepto similar al de dosis máxima tolerable, se define como la cantidad máxima de un determinado contaminante que puede ser aportada a un suelo sin que se produzcan cambios químicos que originen efectos nocivos sobre la estructura y función del ecosistema.

3.4.1. Análisis de riesgos

La contaminación de un suelo supone por sí misma la pérdida de un recurso natural, pero además los contaminantes pueden alcanzar determinados receptores produciendo efectos negativos en los mismos. De este modo surge el concepto de riesgo, es decir la probabilidad de que un determinado fenómeno adverso ocurra como resultado de la exposición a la contaminación del suelo. En este caso, se valora la probabilidad de que la contaminación en un suelo produzca efectos en la salud humana y/o el medio ambiente.

La valoración de riesgos ambientales es uno de los pilares sobre los que se basa la investigación y gestión de suelos contaminados. El modelo de valoración de riesgos fue propuesto por la Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos (*National Academy of Sciences*, 1983) y posteriormente adaptado por la Agencia de Protección Ambiental para suelos contaminados (USEPA, 1989). Más tarde, este mismo modelo se ha impuesto como estándar también en la Unión Europea.

El riesgo ambiental asociado a la contaminación de suelos se valora a partir de la concurrencia de tres factores fundamentales:

- Concentración total de contaminantes en el suelo.
- Exposición a la contaminación por diferentes vías.
- Toxicidad de los contaminantes.

De este modo, el riesgo ambiental asociado a la contaminación de suelos es función de la concentración total de contaminantes, de la exposición a la contaminación por las diferentes vías y de la toxicidad de las sustancias contaminantes:

$$\text{Riesgo} = \text{Concentración} \times \text{Exposición} \times \text{Toxicidad}$$

La valoración de riesgos implica un conjunto de tareas conducentes a dar respuesta a cada uno de los factores que intervienen en la expresión anterior.

En cuanto a los criterios para declarar un suelo contaminado, y siguiendo la filosofía del análisis de riesgos, tal y como la propia Ley de Residuos indica en su Título V, para cada contaminante considerado se define como suelo no contaminado aquel en que para dicho contaminante el riesgo sobre la salud humana y el medio ambiente es admisible.

El concepto de riesgo admisible es básico en la definición de un suelo no contaminado o potencialmente contaminado, como se muestra en la figura 3.1.

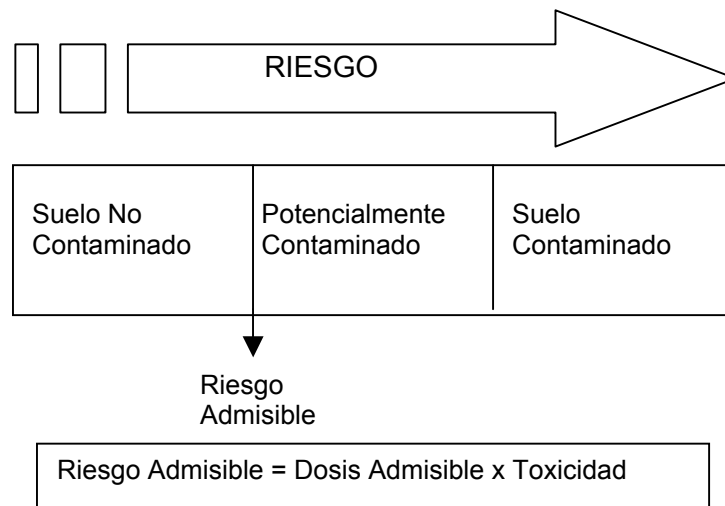


Figura 3.1. Esquema conceptual de riesgo admisible.

Con respecto a la salud humana, se establecen los siguientes umbrales de riesgo admisible:

1º) para sustancias con efectos carcinogénicos se establece que la dosis recibida procedente del terreno contaminado debe ser tal que no se traduzca en incrementos de la tasa de aparición de cánceres superiores a 1 caso en 100.000.

2º) para sustancias con efectos sistémicos se establece que la dosis recibida por un individuo expuesto a la contaminación del suelo no debe exceder la dosis de referencia correspondiente. Por lo tanto, la relación dosis recibida/dosis de referencia debe ser menor que la unidad.

Para cada sustancia contaminante considerada, el riesgo admisible es función de la dosis admisible por el receptor y de la toxicidad de la sustancia.

La dosis es la concentración de la sustancia contaminante que recibe un individuo por diferentes vías de exposición aguda o prolongada. La dosis viene determinada por el grado de exposición del individuo al medio contaminado por las diferentes vías, y por la concentración del contaminante en el medio, que en este caso es el suelo. Se entiende por dosis admisible para un contaminante la dosis de esa sustancia que produce niveles de riesgo admisible. El riesgo es elevado cuando la dosis diaria promedio es superior a la dosis admisible. Existe un nivel de dosis umbral por debajo del cual no se observan efectos adversos. Ahora bien, cuando se trata de contaminantes carcinogénicos, las curvas dosis-respuesta no poseen umbral, y aún a valores muy bajos de dosis existe la posibilidad de contraer cáncer por exposición a sustancias cancerígenas.

La toxicidad valora la relación dosis recibida-efecto observado de una sustancia en un individuo. Se determina a partir de la experimentación o de otros medios. Los estudios epidemiológicos en humanos son de gran utilidad, aunque pocas veces puede contarse con ellos.

Una vez fijado el nivel de riesgo admisible y la toxicidad de una sustancia, es posible determinar la dosis que satisface la condición de riesgo (dosis admisible), y por tanto la concentración en el suelo de dicha sustancia que hace que un individuo en un escenario genérico de uso del suelo reciba dicha dosis admisible.

3.4.2. Niveles de fondo y Niveles genéricos de referencia

Los valores de fondo (*background values*) se refieren a la concentración de sustancias contaminantes presentes de forma sistemática en el medio natural, que no han sido influenciadas por actividades humanas localizadas (Tabla 3.2). Un único valor de concentración no permite caracterizar exhaustivamente el conjunto de la población de valores que pueden obtenerse al estudiar los suelos naturales de una región, por lo que es preciso un análisis estadístico de los datos. Por ello, la información obtenida acerca de dicha población de fondo natural se acompaña de valores característicos más estables, y que facilitan la interpretación de los resultados. Estos valores característicos suelen ser valores de centramiento de la distribución (media, mediana, moda), valores de dispersión (desviación típica, varianza) y valores de ordenación (percentiles).

Metal	Tipo de suelos	Podsoles	Cambisoles	Fluvisoles
Cu	Mundo	13	23	24
	Unión Europea	10	15	47
Cd	Mundo	0.3	0.5	0.4
	Unión Europea	0.5	0.6	0.4
Zn	Mundo	45	60	65
	Unión Europea	28	48	63
Pb	Mundo	30	30	23
	Unión Europea	23	29	37

Tabla 3.2. Niveles medios de fondo de algunos metales pesados en suelos del mundo y de la Unión Europea (Kabata-Pendias, 1995).

La litología de la roca madre es probablemente el principal factor condicionante de la distribución natural de concentraciones de contaminantes metálicos, por lo que las variaciones del fondo geoquímico regional normalmente obedecerán a diferencias composicionales de la roca madre. Por ejemplo, la concentración media de Ni en los suelos naturales del norte de Finlandia es 38 mg/kg, desarrollados sobre rocas básicas y ultrabásicas, mientras que en el centro de ese mismo país, donde las rocas parentales son graníticas, el valor medio de fondo es de sólo 8 mg/kg (Salminen y Tarvainen, 1997). Por lo tanto, el establecimiento de los valores de fondo de metales en suelos debe plantearse tomando en consideración el contexto geológico de los suelos. En comparación con los materiales parentales, los suelos presentan normalmente anomalías positivas, dado que se comportan como un sumidero natural para los metales.

Desde el punto de vista de la contaminación potencial, establecer un valor o conjunto de valores que permitan caracterizar esas condiciones naturales del suelo resulta necesario pero insuficiente. Por ello, es imprescindible definir un valor o conjunto de valores de comparación, que permitan diferenciar entre un suelo natural y un suelo contaminado. Estos valores de comparación se denominan valores de referencia.

El nivel genérico de referencia (NGR) se define para cada sustancia como la concentración límite en el suelo que se traduce en un riesgo admisible. El nivel de referencia es el valor indicativo de evaluación por debajo del cual es posible afirmar que el suelo no se encuentra afectado por la contaminación y, en consecuencia el riesgo es tolerable. Los NGR de los diferentes contaminantes son una herramienta fundamental para la gestión de suelos contaminados, pues van a delimitar aquellos suelos en los que razonablemente no se van a producir efectos adversos (suelos no contaminados), de los que pueden resultar problemáticos (suelos potencialmente

contaminados). En efecto, los niveles de referencia constituyen un elemento discriminante muy útil en la estrategia de aproximaciones sucesivas de la investigación de suelos, que permite simplificar el proceso de evaluación de la contaminación y optimizar los recursos económicos, evitando investigaciones detalladas y sus elevados costes.

La utilización de los NGR se esquematiza en la figura 3.2, donde se indican los criterios para la declaración de un suelo como no contaminado, potencialmente contaminado, o contaminado, con respecto a una sustancia específica. Cuando la concentración de dicha sustancia en el suelo es inferior a su NGR, se puede afirmar que el suelo no está contaminado con respecto a dicha sustancia específica. Cuando la concentración en el suelo es superior a 100 veces el NGR de dicha sustancia se considera que el suelo está contaminado. Para valores de concentración comprendidos entre los dos umbrales anteriormente mencionados se considera dicho suelo potencialmente contaminado, siendo necesarios en ese caso estudios específicos de valoración de riesgo para catalogarlo finalmente como contaminado o no contaminado.

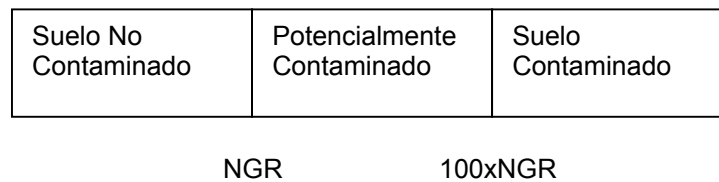


Figura 3.2. Aplicación de los Niveles Genéricos de Referencia en la declaración de suelos contaminados.

Ahora bien, el establecimiento de los niveles de referencia para metales pesados resulta particularmente problemático. Cada país, e incluso cada región o comunidad, propone diferentes niveles de referencia (Tabla 3.3), lo cual se comprende teniendo en cuenta que las concentraciones máximas admisibles para cada suelo difieren en función de condiciones locales (usos y tipos de suelos, clima, etc.), y aspectos metodológicos.

Metal	Austria	Canadá	Polonia	Japón	Reino Unido	Alemania
As	50	25	30	15	20	40
Cd	5	8	3	-	1	2
Co	50	25	50	50	-	-
Cr	100	75	100	-	50	200
Cu	100	100	100	150	50	50
Hg	5	0.3	5	-	2	10
Ni	100	100	100	100	30	100
Pb	100	200	100	400	50	500
Zn	300	400	300	250	150	300

Tabla 3.3. Concentraciones máximas admisibles de algunos metales tóxicos en suelos agrícolas de diversos países (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La metodología para definir los NGR de los diferentes contaminantes debe seguir las siguientes etapas secuenciales:

- 1) Se fija un nivel de riesgo admisible.
- 2) Se recopilan datos de toxicidad para las sustancias implicadas.

- 3) Se definen tres tipos genéricos de usos del suelo con un escenario de exposición asociado a cada uno de ellos: a) suelos sin restricciones de uso; b) suelos de uso urbano; y c) suelos de uso industrial.
- 4) Se seleccionan ecuaciones para el cálculo de dosis para distintas vías de exposición.
- 5) Se calculan concentraciones de una sustancia en el suelo que suponen la dosis máxima admisible.

Hasta el momento se han definido los NGR para 60 sustancias contaminantes prioritarias, y para los tres tipos genéricos de usos del suelo. Actualmente, estos NGR están en revisión por el grupo de expertos de apoyo a la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, así como por las Comunidades Autónomas.

3.4.3. Criterios y estándares aplicados en Andalucía

En el artículo 27.1 (Título V) de la Ley de Residuos, relativo a suelos contaminados, se establece la necesidad de contar con criterios y estándares que permitan valorar el estado de contaminación del suelo. El informe *Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía, y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación* (Aguilar et al., 1999), realizado por varios grupos de expertos de distintas universidades andaluzas para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, proporciona a nuestra Comunidad Autónoma los instrumentos técnicos necesarios (criterios de calidad) para declarar un suelo como contaminado. Además, el informe proporciona un protocolo metodológico en relación con el muestreo y los métodos y técnicas analíticas más convenientes. Para cumplir estos objetivos, se realizaron los siguientes trabajos:

1. Revisión bibliográfica de las normativas sobre suelos contaminados de otros países y comunidades autónomas, así como de los valores y umbrales de contaminación propuestos.
2. Revisión de la tipología de suelos andaluces para definir y delimitar los parámetros esenciales a considerar como variables específicas en Andalucía.
3. Revisión de los métodos de toma de muestras de suelos, de su validación y representatividad, preparación y conservación de las muestras, métodos y técnicas de análisis para determinar los parámetros básicos de un suelo y las concentraciones y especiación de los distintos contaminantes, límites de detección, precisión y reproducibilidad, etc.
4. Establecimiento de los valores máximos admisibles de los principales elementos traza y sustancias contaminantes de un suelo agrícola, para que pueda dictaminarse como:
 - a) No contaminado.
 - b) Contaminado, con recomendación de investigación o seguimiento.
 - c) Contaminado, con obligación de recuperación.

Se han establecido, además, valores límites para los Parques Nacionales y las áreas degradadas por la actividad minera y/o industrial.

Para establecer los estándares se han tomado en consideración los valores recopilados en numerosas normativas y publicaciones científicas y técnicas. No obstante, el informe destaca la importancia de disponer de un estudio regional de las concentraciones de diversos contaminantes seleccionados, junto con otros parámetros de interés geoedáfico, que proporcione la base geoquímica regional de los suelos andaluces, a partir de la cual se pueden detectar las principales anomalías de elementos y sustancias contaminantes.

De los trabajos realizados, siguiendo las etapas antes mencionadas, se ha preparado una propuesta de umbrales de contaminación para elementos traza, aplicable a los suelos de Andalucía (Tabla 3.4), y se ha desarrollado un protocolo de actuaciones para el estudio de suelos supuestamente contaminados, o simplemente para la investigación de la posible contaminación de suelos.

Para los suelos agrícolas, el nivel de referencia A representa el valor máximo admisible para los suelos no contaminados. El nivel B es el nivel de alerta a partir del cual se sospecha que puede existir contaminación. A este nivel se recomienda realizar una serie de determinaciones para precisar la posible toxicidad de los contaminantes. El nivel C es el umbral a partir del cual se supone que el suelo está contaminado, y se establece la obligatoriedad de investigar la contaminación. Por último, el nivel D es el nivel de intervención, a partir del cual se admite que el suelo está contaminado peligrosamente. Este valor de calidad representa el límite superior de aceptabilidad del riesgo. Su superación implica un peligro grave para el funcionamiento de los ecosistemas y conduce a la necesidad imperiosa de adoptar medidas que eliminen el riesgo.

Para los suelos de los espacios naturales protegidos y de las áreas degradadas por la actividad minera y/o industrial, se establece un sólo umbral con valores únicos, correspondiente al nivel de intervención.

Elemento	A		B		C		D		PN	ZI
	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7		
As	<20		20-30		30-50		>50		>100	>300
Cd	<2	<3	2-3	3-5	3-7	5-10	>7	>10	>15	>30
Co	<20	<50	20-50	50-150	50-100	150-300	>100	>300	>300	>400
Cr	<100		100-250		250-450		>450		>500	>1000
Cu	<50	<100	50-150	100-300	150-300	300-500	>300	>500	>500	>1000
Hg	<1		1-2		2-10		>10		>15	>30
Mo	<10		10-40		40-200		>200		>200	>500
Ni	<40	<50	40-80	50-100	80-200	100-300	>200	>300	>500	>750
Pb	<100	<200	100-250	200-400	250-350	400-500	>350	>500	>1000	>2000
Se	<2		2-5		5-10		>10		>20	>30
Sn	<20		20-50		50-150		>150		>300	>500
Tl	<1		1-3		3-5		>5		>10	>30
Zn	<200	<300	200-300	300-500	300-600	500-1000	>600	>1000	>1000	>3000

Tabla 3.4. Umbrales de contaminación (expresados en mg/kg) por elementos pesados propuestos para los suelos de Andalucía (Aguilar et al., 1999). A) Concentraciones máximas permitidas; B) Investigación recomendable; C) Investigación obligatoria; D) Tratamiento obligatorio; PN: Valor de intervención para parques naturales y zonas forestales; ZI: Valores de intervención para zonas industriales.

3.5. Caracterización de suelos contaminados

La investigación de suelos contaminados es un problema complejo debido a la heterogeneidad y comportamiento físico-químico de los contaminantes en el medio edáfico, y de sus relaciones con los componentes del suelo. En consecuencia, la metodología analítica para identificarlos y cuantificarlos debe ser variada, y en algunos casos muy específica.

Antes de acometer una investigación para caracterizar, y en su caso declarar un suelo como contaminado, debe tomarse un conjunto de decisiones en relación con el muestreo y los procedimientos analíticos. Las decisiones erróneas pueden conducir a estudios inútiles, lo que conlleva pérdidas de tiempo y de recursos financieros, especialmente cuando el grado de contaminación de una zona determinada debe ser evaluado rápidamente y con precisión, con la finalidad de proteger la salud pública.

En la caracterización de suelos contaminados se enfrentan dos fuerzas opuestas. Por una parte, la necesidad de obtener información de calidad y abundante, que represente el nivel de contaminación, y por otra parte la realidad económica de unos recursos financieros limitados. Por ello, es importante maximizar el rendimiento de los recursos disponibles y a la vez asegurarnos de que las decisiones que se tomen con la información obtenida sean efectivas para proteger la salud de las personas y el medio ambiente. Este esfuerzo requiere planes de diagnóstico y caracterización de emplazamientos potencialmente contaminados mediante un diseño de muestreo y análisis científicamente válido, que produzca los datos de calidad necesarios.

Los métodos de caracterización de suelos contaminados son costosos por su dependencia de resultados analíticos caros, a veces procedentes de laboratorios lejanos de la zona de estudio, y lentos por el tiempo que requiere la obtención y análisis de las muestras. En los últimos años hemos presenciado una evolución acelerada de métodos alternativos a los métodos de análisis fijos en laboratorios.

La planificación de los trabajos para valorar el grado de contaminación de un suelo debe hacerse en función de los objetivos y de las limitaciones de tiempo y presupuesto. Así mismo, como base para la planificación, se debe recabar toda la información bibliográfica y cartográfica disponible, en relación con los tipos y usos del suelos, niveles de referencia de los elementos y sustancias a determinar, fondos geoquímicos regionales, fuentes de contaminación, factores climáticos e hidrológicos, etc.

La exploración de suelos presuntamente contaminados debe conducir a la determinación de los contaminantes presentes, y del grado de contaminación en función de valores previamente establecidos. Para ello, muchas veces se requiere la realización de un estudio piloto, consistente en una investigación previa de una parcela del suelo que se pretende evaluar, con el objetivo de ensayar el tipo y densidad del muestreo, determinar los parámetros edáficos esenciales y los niveles de concentración de los contaminantes, seleccionar la metodología analítica mejor y menos costosa, etc. Se trata, por tanto, de un proyecto preliminar para optimizar la programación de la investigación.

Para establecer objetivamente la calidad de un suelo se requiere la realización de una metodología en la que se apliquen los siguientes criterios básicos:

- Identificación de los emplazamientos potencialmente contaminados.

- Recopilación de toda la información existente mediante la realización de un estudio exhaustivo de los antecedentes, visitas de inspección y descripción del medio físico.
- Diseño de la estrategia de muestreo y toma de muestras.
- Preparación y análisis de las muestras.
- Control estadístico de los datos obtenidos en el proceso de investigación.
- Análisis de los riesgos derivados de la situación.
- Comparación con valores de fondo y niveles genéricos de referencia.
- Declaración de la calidad del suelo.

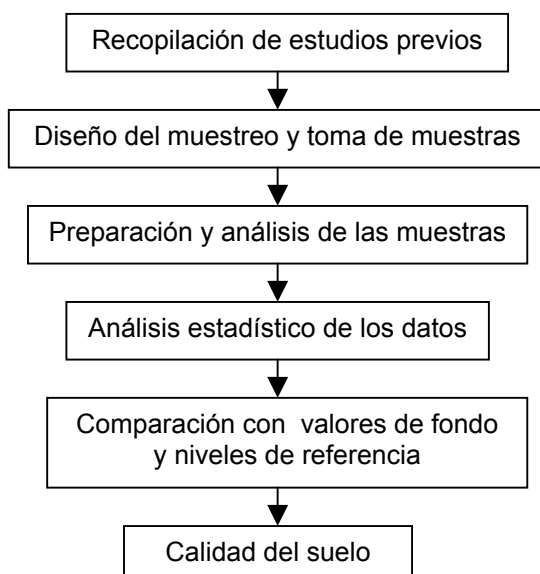


Figura 3.3. Esquema simplificado del flujo metodológico.

3.5.1. Diseño del muestreo

El muestreo es uno de los elementos críticos en la recogida de información de suelos contaminados. La definición de valores de fondo y el nivel de seguridad en las comparaciones con los valores de referencia dependen, esencialmente, del diseño del muestreo. Tradicionalmente, el control de calidad ponía énfasis en el empleo de un método analítico conocido, concediendo menos importancia al sistema de muestreo. Sin embargo, estudios realizados por la EPA en Estados Unidos han demostrado que hasta el 95% del error producido en la caracterización de un emplazamiento se debe a errores de muestreo, y sólo un 5% se atribuye a errores analíticos. Las mejoras sustanciales en la calidad del muestreo suelen contribuir de forma más significativa a la validez de las decisiones que cualquier aumento en la precisión (y frecuentemente en el coste económico) de los métodos analíticos empleados.

Aparte de los muestreos de naturaleza puramente aleatoria, de aplicación en aquellos casos en que la información previa sobre la zona de estudio es nula, es conveniente plantear muestreos multietapa. Un tratamiento estadístico de la variabilidad determinada en etapas iniciales permitirá plantear un diseño óptimo de muestreos.

En cuanto a la escala espacial del muestreo, una malla muy densa aumenta la representatividad de los datos para decidir el grado de contaminación, pero no siempre se puede hacer por razones económicas. A veces tampoco se dispone de las técnicas necesarias para ciertas determinaciones analíticas, o bien los análisis son muy costosos, por lo que conviene ser prudente en la planificación del muestreo. Además, disponer de un volumen excesivo de datos puede dificultar la visión del problema.

En el informe *Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía, y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación* (Aguilar et al., 1999) se aconseja el muestreo sistemático combinado con el muestreo al azar. Las muestras se pueden tomar en cualquier punto de la cuadrícula diseñada para el muestreo sistemático. Si se tratan de suelos agrícolas se recomienda un muestreo compuesto de la capa arable (0-25 cm). La cantidad de muestra a tomar debe ser al menos 2 kg, y el número mínimo de muestras dependerá de las dimensiones del emplazamiento:

- a) En superficies superiores a 1.000 hectáreas se recomienda recoger 1 muestra por hectárea.
- b) En áreas de dimensiones comprendidas entre 100 y 1.000 hectáreas se recomienda 16 muestras por hectárea.
- c) En zonas menores de 100 hectáreas se recomienda un muestreo tan denso como permita la disponibilidad presupuestaria.
- d) En caso de realizar perfiles de muestreo, se aconseja tomar 3 muestras a distintas profundidades: de 0 a 25 cm (capa arable); de 25 a 50 cm, y de 50 cm a 1 m de profundidad.

Es importante elaborar previamente fichas de muestreo para describir sistemáticamente las características generales (geográficas, geológicas, edafológicas, climáticas, etc.) de cada punto de muestreo, así como todas aquellas circunstancias que puedan influir en los resultados analíticos. De este modo, se tiene una información complementaria que puede ser de gran utilidad a la hora de interpretar los datos.

3.5.2. Evaluación de la calidad ambiental del suelo

En el estudio de caracterización se deben establecer unos criterios de evaluación para determinar la calidad del suelo. Son valores cuantitativos para la determinación del riesgo presente en el emplazamiento. Los valores indicativos de evaluación se corresponden con niveles cuantitativos de la calidad del suelo, los cuales permiten una evaluación genérica de los emplazamientos en relación con el riesgo que su alteración supone para los objetos protegidos (salud humana y ecosistemas).

Determinación de concentraciones representativas

En aquellos casos en que se dispone de más de un valor de concentración de una sustancia, tiene gran trascendencia elegir un valor significativo; a este respecto conviene señalar las grandes diferencias que se pueden dar entre algunas de las posibles opciones habitualmente empleadas (valor medio, mediana, percentil 95, límite superior del intervalo de confianza para la media con un nivel de significación dado). Atendiendo a este hecho, es importante la aplicación de técnicas estadísticas para la selección de concentraciones representativas.

Valoración de la exposición

La valoración de la exposición incluye un conjunto de tareas encaminadas a la determinación de las dosis recibidas por los individuos expuestos. Por lo tanto, abarcan trabajos de evaluación del comportamiento ambiental de las sustancias, selección de vías de exposición significativas y cuantificación de la dosis.

Aplicación de los modelos de reparto de contaminante en los suelos

Los modelos de reparto de los contaminantes en las distintas fases del suelo, inicialmente aplicados para evaluar el comportamiento de los contaminantes a escala global, tienen un gran potencial de aplicación en este contexto por cuanto permiten evaluar el potencial de exposición por una u otra vía.

Desarrollo de escenarios de exposición

La dosis total estimada para cada sustancia va a ser la suma de las dosis recibidas por cada una de las vías de exposición. De este modo en un escenario genérico las vías vienen predeterminadas. Sin embargo, en situaciones específicas es posible añadir o eliminar vías de exposición con un impacto significativo en la dosis total. Por ello, es trascendente establecer criterios para añadir o eliminar vías a partir de la determinación de las pautas de reparto de contaminantes.

Valoración de las relaciones Dosis-Respuesta

Los trabajos de esta etapa son de naturaleza esencialmente toxicológica. Estos métodos combinan técnicas de tipo cromatográfico y ensayos de toxicidad. La idea subyacente es identificar, en el caso de mezclas complejas, aquella sustancia o sustancias que son responsables de los efectos tóxicos de una mezcla. Para ello se verifican microensayos de toxicidad sobre las fracciones previamente separadas por cromatografía.

Caracterización y gestión del riesgo

En esta última etapa las estimaciones de dosis son contrastadas con las dosis de referencia recopiladas en el punto anterior. De este modo se obtiene un valor numérico de riesgo. En el caso de que existiese más de una sustancia contaminante, los riesgos asociados a cada una de ellas se sumarán teniendo en consideración ciertas reglas. Por otra parte, en relación con la gestión del riesgo, de tanta o mayor relevancia que el propio valor del riesgo, es su análisis tanto en términos de las vías de exposición que mayor influencia tienen en el mismo, como de las sustancias que lo producen, en caso de mezclas.

La aplicación inmediata de la valoración de riesgos es contar con elementos de juicio suficientes para proceder a determinar si es menester o no algún tipo de actividad de recuperación y, en su caso, establecer criterios racionales para la discusión de alternativas de recuperación.

3.6. Métodos y técnicas analíticas de suelos contaminados

3.6.1. Conservación de la muestra y almacenamiento

Una vez que la muestra se ha recogido, se debe guardar en un recipiente apropiado: bolsa de papel o plástico, o bote de plástico, conservando en lo posible sus características originales, evitando cualquier tipo de contaminación o transformación.

La conservación de la muestra se lleva a cabo en el laboratorio mediante secado al aire a una temperatura inferior a los 40°C (asegurando que la humedad relativa es inferior al 60%). Temperaturas superiores pueden ocasionar cambios drásticos en algunas características físicas y químicas del suelo, ya que el secado contribuye a aumentar la cementación de las partículas del suelo, lo que puede condicionar los resultados del análisis granulométrico. Por otro lado, las temperaturas de secado elevadas pueden originar cambios en el estado de oxidación de los elementos (como el paso de Fe^{2+} a Fe^{3+}), en los niveles de potasio de cambio, o en las formas de presentarse el N y el P, así como producir ciertas reacciones microbiológicas. Estas transformaciones serán más importantes cuanto más tiempo dure el secado.

Para secar una muestra, se debe extender y destruir con cuidado los agregados groseros que se detecten a simple vista, por ejemplo con rodillos de madera o maza de mortero de caucho. Una muestra debe estar húmeda el menor tiempo posible porque se considera que en general en una muestra seca se reducen las reacciones químicas y bioquímicas al mínimo, evitando que tales reacciones constituyan una posible fuente de error.

Una vez seca la muestra se puede pasar a la fase de preparación (homogeneización, molienda, tamizado y reducción del tamaño), o bien es almacenada hasta que pueda entrar en la rutina de los análisis de contaminantes y otros parámetros. En la Tabla 3.5 se dan algunas recomendaciones en relación con los recipientes que se deben usar y tiempos máximos que pueden transcurrir antes del análisis de determinados contaminantes. En general es recomendable que las muestras se analicen tan pronto como sea posible, en caso contrario deben conservarse en cámara frigorífica a 4°C.

Contaminante	Contenedor*	Tiempo máximo
pH	P,V	14 días
Amonio	P,V	28 días
Sulfatos	P,V	28 días
Sulfuros	P,V	28 días
Sulfitos	P,V	48 horas
Nitratos	P,V	48 horas
Nitritos	P,V	48 horas
Aceites y grasas	V	28 días
Carbono orgánico	P,V	28 días
Metales		
Cromo VI	P,V	48 horas
Mercurio	P,V	28 días
Otros metales	P,V	6 meses
Cianuros	P,V	28 días

* P = polietileno, V= vidrio

Tabla 3.5. Contenedores, tiempo y forma de conservación para suelos (Boulding y Russell, 1994).

3.6.2. Pretratamiento

El pretratamiento de las muestras consta de varias etapas que dependen del tipo de muestra y de su naturaleza, así como de los requerimientos individuales de los análisis que se vayan a llevar a cabo. El principal objetivo de cualquier tratamiento preliminar es proporcionar submuestras adecuadas, las cuales sean tanto representativas del suelo que se quiere caracterizar como compatible con el análisis que se va a llevar a cabo. Las diferentes operaciones de pretratamiento van a depender, por tanto, de cada problemática concreta, pero en general suelen emplearse las siguientes: secado, tamizado para eliminar sólidos voluminosos y homogeneización por mezcla y/o trituración hasta un determinado tamaño de grano.

3.6.2.1. Secado

La muestra completa se seca al aire o en una estufa de secado a una temperatura no superior a 40°C. El suelo debe extenderse formando una capa de grosor no superior a 15 mm, utilizando una bandeja que no absorba humedad del suelo y que no produzca contaminación. Para acelerar el proceso de secado, puede reducirse el tamaño de los terrones mayores de suelo mediante una trituración suave que no introduzca contaminación. El secado debe proseguirse hasta que la pérdida de masa de la muestra de suelo no sea mayor de un 5 % en 24h.

3.6.2.2. Trituración y eliminación de materiales gruesos. Tamizado

Cuando la muestra de suelo se ha secado hasta formar terrones, es necesario llevar a cabo un proceso de trituración. Antes de iniciarlo, cantos, fragmentos de vidrio, residuos, etc. deben eliminarse. La masa total de muestra seca, y la masa de cualquier material eliminado en esta etapa, debe evaluarse y anotar los resultados. Una vez secada y separados los fragmentos extraños la muestra debe reducirse de tamaño por trituración hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 2 mm.

3.6.2.3. Pulverización

Si el material que se estudia es un suelo contaminado o un residuo puede ser necesario pulverizar la muestra completa, incluyendo por ejemplo trozos de escoria, hasta que el conjunto pase por un tamiz de 2 mm.

3.6.2.4. Homogenización

La muestra debe rehomogeneizarse después de cualquier operación de separación, tamizado, triturado o pulverizado, ya que puede producirse la segregación de las partículas de diferente tamaño.

3.6.2.5. Desmuestre y Cuarteo

El desmuestre es necesario cuando la muestra, debido a su tamaño, no puede almacenarse (muestra de laboratorio) o usarse para el análisis (alícuota), empleándola en su totalidad. La muestra de laboratorio que se obtenga debe ser representativa de la muestra total. Para preparar una muestra de laboratorio, se divide la muestra secada, triturada y tamizada (fracción <2mm) en porciones de 200-300 g, mediante desmuestre manual (cuarteamiento) o utilizando algún dispositivo de desmuestre. Para preparar una alícuota para el análisis, es necesario dividir la muestra de laboratorio en porciones representativas hasta alcanzar los tamaños de muestra requeridos.

El cuarteamiento puede utilizarse para homogeneizar y dividir las muestras. este proceso se lleva a cabo como sigue:

Etapa 1.- Disponer la muestra formando un cono sobre una superficie rugosa y limpia

Etapa 2.- Dividir el cono en cuatro partes

Etapa 3.- Tomar los sectores opuestos del cono

Etapa 4.- Mezclar el contenido de estos sectores y formar un nuevo cono repetir la operación hasta alcanzar justamente el tamaño de muestra que se precisa para la muestra de laboratorio.

3.6.3. Caracterización analítica

3.6.3.1. Determinación de la acidez de los suelos

Entre los ensayos que debemos llevar a cabo en el estudio de la contaminación de las muestras de suelos se encuentran los directamente relacionados con la acidez del medio, siendo el pH el parámetro determinante, por lo que su valor va tener una gran importancia para determinar la retención de los compuestos contaminantes presentes en el suelo.

El valor del pH de un suelo es sólo una medida de la acidez actual y no de la cantidad total potencial de ácido. Los suelos con elevado contenido en arcilla tienen una mayor reserva de acidez que los suelos arenosos. Los suelos con materia orgánica tienen también, con frecuencia, grandes reservas de ácido. Estos suelos se consideran bien amortiguados, ya que se le puede añadir cantidades apreciables de base sin que el pH se eleve significativamente.

En suelos muy secos que no permiten el desarrollo de las plantas, la resistencia eléctrica es tan alta que no es posible realizar medidas de pH. Por ello, es necesario agregar agua a la muestra, pero el valor que se obtenga dependerá de la cantidad de agua añadida. El pH también se incrementa cuando los suelos contienen una apreciable cantidad de dióxido de carbono disuelto (debido a la dilución del ácido carbónico).

Otro factor importante en la medida del pH de la mezcla agua-suelo es la existencia de una doble capa en torno a las pequeñas partículas cargadas que se encuentran en suspensión. La carga superficial sobre las partículas coloidales atrae a los iones libres formándose una primera capa que a su vez orienta una segunda capa de contraiones. Por ello, la concentración de iones libres es menor de lo que podríamos esperar. Sin embargo, si la pasta del suelo se prepara con una disolución salina como cloruro cálcico o potásico, los iones añadidos reducen el empobrecimiento de iones hidrógeno que la doble capa origina en la disolución.

La cantidad de disolución salina que es necesario añadir a un suelo arenoso es mucho menor que si se trata de un suelo arcilloso o con materia orgánica, por ello es necesario fijar cuidadosamente el procedimiento exacto adoptado en la medida del pH.

Determinación del pH

La determinación del pH de la muestra de suelo, o su grado de acidez viene indicado por la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo en función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

El pH del suelo se define como el pH, medido potenciométricamente, de la suspensión obtenida por agitación del suelo con agua en ciertas condiciones, determinándose con un potenciómetro precalibrado, provisto de un electrodo de vidrio.

Para efectuar la medida del pH de una muestra de suelo se debe calibrar el aparato de medida (pHmetro), el cual debe ser capaz de efectuar lecturas de 0.05 unidades de pH.

Calibración del pHmetro.

Se utilizan las tres disoluciones de referencia siguientes:

(a) Para valores ácidos se emplea una disolución patrón de ftalato ácido de potasio 0.05 M; disolviendo 10.21 g de dicha sal en agua destilada y enrasando en un matraz de 1 L. Esta disolución tiene un pH de 4.0 a una temperatura de 20°C.

(b) Para pH próximos a la neutralidad, se prepara un patrón constituido por una mezcla de KH_2PO_4 0.025M y Na_2HPO_4 0.025M. Disolver 3.44 g de KH_2PO_4 y 3.55 g de Na_2HPO_4 en agua destilada y diluir a 1 L. Esta disolución tiene un pH de 6.88 a 20°C.

(c) Para valores alcalinos se emplea una disolución patrón de tetraborato sódico ($\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.01M, disolviendo 3.81 g de dicha sal en 1 L de agua destilada. El pH resultante de esta disolución es de 9.22 a una temperatura de 20°C.

En un vaso de precipitado se coloca un volumen adecuado de la disolución (b), se introduce en ella los electrodos procediendo a la lectura a los 30 segundos. El valor del pH resultante debe ser

6.88 a 20°C, corrigiéndose en caso necesario, de acuerdo con las instrucciones particulares del aparato utilizado.

A continuación se sumergen los electrodos, una vez lavados con agua destilada, en un volumen adecuado de la disolución (a) o (c), según el rango de pH que se espere medir, corrigiendo la lectura en caso necesario.

Medida del pH del suelo

Si la medida del pH se realiza en agua, se mezclan 10 gramos de muestra con 25 ml de agua destilada. La mezcla se agita durante 10 minutos dejándola en reposo durante 30 minutos.

Para efectuar la determinación del pH, se agita la suspensión con una varilla de vidrio, introduciendo el electrodo para realizar la lectura después de haber transcurrido 60 segundos.

3.6.3.2. Determinación de elementos traza

Generalidades

Las normativas y métodos de referencia de carácter nacional o regional para el análisis de metales pesados no son frecuentes y sólo existen algunas metodologías establecidas internacionalmente (EPA 1986, ISO/CD 11466) para caracterizar la presencia de metales pesados en suelos y muestras sólidas de zonas contaminadas. Los métodos analíticos aplicados a suelos contaminados suelen basarse en los procedimientos recomendados para aguas, aguas residuales, lodos residuales, sedimentos y suelos agrícolas. Los análisis químicos de muestras de suelos pueden ser difíciles debido a las interferencias originadas por la compleja matriz del mismo.

Casi todos los métodos para la determinación final de un elemento, especialmente los métodos de rutina, requieren la digestión de la muestra. La elección de una técnica de digestión debe tener en cuenta el objetivo de la determinación final, pudiendo, a veces, utilizarse procedimientos incompletos de digestión, que precisan menos tiempo y esfuerzo, con resultados aceptables para algunos propósitos. Estos procedimientos no liberan metales pesados fuertemente unidos a los minerales y que por tanto no son biodisponibles (Langston, 1994).

El análisis elemental total suele practicarse sobre la fracción fina del sedimento (< 2 mm), aunque a veces se utilizan otras fracciones granulométricas.

Numerosos estudios medioambientales utilizan datos sobre la presencia total de elementos en suelos o sedimentos, aunque es frecuente utilizar esta información en conjunción con otros análisis realizados sobre extractos resultantes de disoluciones más selectivas (citrato, ditionito u oxalato amónico) para conocer el impacto ambiental potencial de los suelos contaminados (Holmgren et al, 1992). Cualquier método de disolución debe conjugar el poder solubilizante del HF para los minerales de la arcilla (Soil Survey Laboratory Staff, 1992) con la capacidad de ataque del HNO₃, HClO₄, y/o HCl (Sawhney & Stilwell, 1994) para los constituyentes orgánicos de los suelos. Por otro lado, si se considera el hecho comprobado de la disolución incompleta de algunos tipos de arcilla por la acción del HF, se concluye sobre la necesidad de la acción conjunta de varios ácidos (HF, HNO₃, HCl) para la solubilización completa de una muestra de suelo.

Los procedimientos convencionales de ataque basados en el empleo de HF-HClO₄ en crisol de platino (Lim & Jackson, 1982), requieren numerosas horas de trabajo e implican, generalmente, numerosas pérdidas. Por ello diversos autores han estudiado el empleo de otros dispositivos (reactores cerrados de Teflon) para el ataque de las muestras. Así Wilson (Wilson et al, 1997) afirma que las mayores recuperaciones en la extracción total de los diversos elementos presentes en un suelo se logra mediante un ataque con HF y agua regia (1:3 HNO₃:HCl) en bomba de Teflon en estufa u otros dispositivos de aporte de calor. No obstante, otros autores (Kirchner et al, 1988) afirman que la elección del reactivo ácido utilizado en el ataque de la muestra depende de la técnica empleada para la determinación final de los elementos presentes en la muestra, así se aconseja el agua regia si es preciso emplear la absorción atómica con cámara de grafito, sin embargo, para trabajar con llama es preferible el empleo de ácido nítrico.

Más recientemente se ha propuesto el uso de dispositivos de microondas con objeto de reducir el tiempo de ataque de la muestra e incrementar la recuperación de la extracción (USEPA, 1990; Stilweel, 1993; Krishnamurti et al, 1994). Las digestiones inducidas por microondas tienen otras ventajas adicionales como la reducción de las pérdidas, el empleo de cantidades inferiores de reactivos (Nieuwenhuize et al, 1991) y un mayor control de las condiciones experimentales, que otros dispositivos de calentamiento tradicionales (Kalra et al, 1989), lo que permite una mayor reproducibilidad de las experiencias. Generalmente, puede digerirse satisfactoriamente un suelo en sistema de microondas empleando HNO₃ como reactivo extractante y este procedimiento ha sido propuesto por la EPA en 1990. No obstante Xiang & Veneman (1998) han comprobado que puede lograrse un método más general de ataque, aplicable a muestras con contenidos elevados de materia orgánica o manganeso con la adición de H₂O₂ al HNO₃, ya que el H₂O₂ contribuye a la oxidación completa de la materia orgánica y por tanto a la solubilización de los metales unidos a ella.

Análisis de metales en las muestras

a) Procedimiento de digestión

Ataque en dispositivos de microondas con HNO₃ + H₂O₂

250 mg de suelo rico en materia orgánica o 500 mg en caso de suelos constituidos fundamentalmente por componentes minerales, se tratan en un reactor de Teflon PFA de 120 ml con 10 ml de HNO₃ concentrado. Se introduce el reactor en un sistema de microondas cuya potencia se ajusta a 950 W, se espera hasta que el sistema alcanza una temperatura de 180° C la cual se mantiene durante 10 min. Una vez completado el ataque, el reactor se enfría y se repite el tratamiento añadiendo al extracto resultante 2 ml de H₂O₂. El extracto final se filtra a través de papel Whatman nº 42, recogiendo el filtrado en matraces aforados de 50 ml (lavados previamente con HNO₃ al 5%). El reactor se lava tres veces con agua destilada, transvasando los líquidos de lavado al matraz a través del filtro. Finalmente, el matraz se enrasa con agua destilada.

Es necesario extraer dos alícuotas de cada muestra de suelo y preparar los blancos correspondientes.

b) Reactivos

Los reactivos utilizados son de grado analítico. El agua debe ser doblemente destilada o de pureza similar. La pureza de este reactivo debe comprobarse llevándose a cabo ensayos en blanco.

c) Lavado del material de vidrio

Antes de su uso, todo el material de vidrio debe lavarse cuidadosamente con ácido nítrico al 10% y enjuagarse varias veces con agua doblemente destilada o purificada por intercambio iónico.

Generalidades sobre los métodos instrumentales.

Las técnicas analíticas para el análisis de metales pesados en muestras de suelo son muy diversas y su elección depende del rango de concentración en que se encuentra el metal en la muestra y del tipo de metal analizado.

Las técnicas usuales son las siguientes:

- a) Espectrometría de absorción atómica de llama (AAS)
- b) Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (GFAAS)
- c) Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS)
- d) Espectrometría de absorción atómica con técnica de vapor frío (CVAAS)
- e) Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)
- f) Espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
- g) Espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)
- h) Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

Criterios para la elección del método

Los métodos a,b,f,g y h pueden usarse prácticamente para todos los elementos/metales pesados; d y e están diseñados para la determinación de Hg; finalmente, c y e resulta especialmente útil para elementos/metales pesados formadores de hidruros, como As, Se, Sb, y Sn.

La elección de un método para un elemento concreto depende de la cantidad o concentración que se espere encontrar de dicho elemento en la muestra, siendo con frecuencia necesario disponer de varios métodos para evaluar la presencia todos los elementos presentes en una muestra.

Las técnicas analíticas multielementales y automatizadas resultan particularmente útiles al ser generadoras de grandes series de datos con una inversión mínima de esfuerzo y tiempo. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una de las que presentan mayores ventajas en este sentido, al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado.

La espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, pero precisa de operarios con mayor adiestramiento y experiencia que el ICP-AES y la GFAAS.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica multielemental, no destructiva y automatizable, que permite una evaluación rápida de los suelos contaminados, siendo posible disponer de instrumentos portátiles para efectuar análisis de campo.

En la Tabla 3.6. se muestran las concentraciones óptimas de metales que pueden determinarse para cada método referidas a una disolución de muestra digerida cuya concentración se expresa en mg/l. Asimismo, se resume las concentraciones que pueden determinarse en la muestra misma (expresadas en mg/kg), suponiendo que se parte de 1 g de suelo que se digiere y diluye hasta 100 ml. Lógicamente, las muestras pueden situarse en el rango de concentraciones que permite la técnica mediante operaciones de concentración o dilución, aunque estas manipulaciones suelen constituir fuentes adicionales de error.

Técnica	Intervalo de concentración aproximada expresada como mg/l y (mg/kg)				
	>10 (>100)	1-10 (10-100)	0.1-1 (10-100)	0.01-0.1 (1-10)	<0.01 (<1)
AAS (llama)	+	+	+	+/-	-
AAS (electrotérmica)	-	-	+/-	+	+
AAS (hidruros)	-	-	-	+	+
AAS (vapor frío)	-	-	-	+	+
AFS	-	-	-	+	+
ICP-EAS	+	+	+	+/-	-
ICP-MS	-(+)	-(+)	+	+	+
FRX	+	+	+	+/-	-

+ = aplicable

(+) = aplicable al seleccionar en el aparato un modo de detección alternativo

+/- = detección posible/sólo aplicable en algunos casos

- = no aplicable

Tabla 3.6. Intervalo idóneo de concentración para cada técnica analítica.

Métodos basados en la absorción atómica

Una vez que hemos disuelto la muestra y tenemos los metales en disolución estos pueden determinarse por espectroscopía de absorción atómica. Los límites de detección de la técnica, así como su sensibilidad y rangos óptimos de determinación de los metales varían con el tipo de matriz de la muestra e incluso con el instrumento.

Las técnicas de determinación basadas en la absorción atómica fundamentan sus análisis en el empleo de elementos simples, estando la muestra, teóricamente, completamente atomizada y relativamente libre de interferencias interelementales. No obstante si pueden producirse interferencias químicas originadas por atomizaciones incompletas en la llama. Para aumentar la sensibilidad de los análisis por este tipo de interferencias pueden emplearse agentes complejantes o separar el metal que se analiza del material interferente. La presencia de sólidos disueltos en la muestra puede provocar interferencias como consecuencia de la dispersión de la radiación. La forma de evitar esta interferencia es utilizar una corrección de fondo.

También se producen interferencias químicas cuando la temperatura de la llama es suficientemente alta como para producir la liberación de un electrón de los átomos neutros, formándose un ión positivamente cargado. Este tipo de interferencia puede controlarse por la adición, tanto a los patrones como a las muestras disueltas, de un gran exceso de un elemento fácilmente ionizable como K, Na, Li, o Cs.

Las interferencias espectrales se presentan cuando un elemento que acompaña al elemento que se analiza absorbe dentro de la línea de absorción espectral del mismo. Ello trae como consecuencia una absorción anormalmente alta debido a la contribución del elemento interferente.

La generación de hidruros en AAS evita los problemas de las interferencias por separación del analito de la matriz antes del análisis. No obstante pueden también presentarse interferencias en los siguientes casos: 1) metales fácilmente reducibles (Cu, Ag, Hg); 2) alta concentración de metales de transición (> 200 mg/L); 3) presencia de agentes oxidantes como los óxidos de nitrógeno formados durante la digestión de la muestra.

La AAS con vapor frío utiliza la reducción química para reducir al mercurio selectivamente. Cuando el mercurio forma uniones complejas puede no liberarse durante el proceso de reducción (por ejemplo, si el elemento se encuentra como metilmercurio), siendo necesario en estos casos llevar a cabo un pretratamiento previo para poder determinar el elemento). La técnica de vapor frío puede estar también sujeta a la interferencia de compuestos orgánicos volátiles, del cloro y de los compuestos de azufre.

En la técnica de AAS con horno, las interferencias químicas constituyen el problema más importante. En general, estas interferencias pueden eliminarse utilizando disoluciones de calibración cuya composición sea lo más similar posible a la composición de la muestra. Cuando la composición de la muestra cambia considerablemente de unos casos a otros, o los efectos de la matriz son muy complejos debe utilizarse el método de calibración de adiciones estándar. Otra alternativa para reducir las interferencias de la matriz dentro de esta metodología, e incrementar la sensibilidad, es emplear hornos con plataformas de L'vov. Asimismo, es frecuente emplear modificadores de matriz para que los problemas de interferencias se reduzcan.

Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Esta técnica tiene también carácter destructivo y precisa de la disolución de la muestra. El método mide la radiación que los diversos elementos presentes en la muestra emiten mediante espectrometría óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol resultante se introduce en la antorcha de plasma. La elevada energía del plasma provoca el espectro de línea característico de cada elemento. El conjunto de líneas procedente de la antorcha se dispersa con una red de difracción y las intensidades de las diversas líneas se monitorizan con tubos fotomultiplicadores.

Las longitudes de onda de medida recomendadas para los diversos elementos (Tabla 4.3) pueden sustituirse por otras si ello representa una mejora de la selectividad. Los límites de detección, sensibilidad y rangos óptimos de concentración de los metales varían con las matrices y el tipo de espectrómetro. En la Tabla 4.4 se recogen los valores medios de algunas de estas magnitudes.

Interferencias

La principal desventaja de la técnica ICP-AES es la posibilidad de solapamiento espectral y la influencia de la radiación de fondo de otros elementos y del propio gas plasmógeno. Aunque la mayoría de los instrumentos de ICP utilizan una óptica de alta resolución y corrección de fondo para minimizar estas interferencias, los análisis de trazas de metales en presencia de un gran exceso de un determinado metal reviste dificultades.

Las interferencias espectrales son originadas por: 1) solapamiento de una línea espectral de otro elemento; 2) solapamiento con un espectro molecular; 3) señal de fondo originada por la recombinación de iones y electrones del gas plasmógeno; 4) luz dispersa de las líneas de emisión de elementos presentes a elevadas concentraciones. El solapamiento espectral puede compensarse por corrección de los datos dudosos con un programa de filtrado de señales después de monitorizar y medir el elemento interferente. En algunos casos puede elegirse otra longitud de onda para la medida. La contribución de la señal de fondo y la radiación dispersa puede compensarse utilizando una corrección de fondo adyacente a la línea del analito. Las interferencias espectrales potenciales para determinadas longitudes de onda se muestran en la Tabla 3.7.

Interferencias espectrales hipotéticas pueden investigarse comparando los espectros de analitos puros con espectros típicos del mismo analito en diversas matrices.

Algunos problemas de interferencias pueden resolverse empleando patrones internos o, alternativamente, la técnica de adiciones estándar.

Las interferencias físicas son efectos asociados con la nebulización de la muestra y los procesos de transporte. Los cambios de viscosidad y de tensión superficial pueden provocar inexactitudes importantes, especialmente en muestras que contengan elevadas concentraciones de sólidos disueltos o de ácidos. Si se producen interferencias físicas estas deben reducirse por dilución de la muestra, utilizando una bomba peristáltica, o empleando un patrón interno o mediante adiciones estándar.

Las interferencias químicas comprenden la formación de compuestos moleculares y los efectos de la ionización del soluto. Las interferencias químicas dependen en gran medida del tipo de matriz y del elemento que se analice. Normalmente, estas interferencias químicas son pequeñas al emplear la técnica de emisión de plasma.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Interferencia
Arsénico	193.696	Al, Cr, V
Cadmio	226.502	Fe, Ni
Cromo	267.716	Mn, V
Cobre	324.754	Tl, V
Plomo	220.353	Al
Niquel	231.604	
Cinc	213.856	Cu, Ni
Mercurio	194.16	

Tabla 3.7. Longitudes de onda recomendadas e interferencias espectrales en ICP-AES

Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)

El desarrollo de ICP-MS, que acopla un dispositivo ICP con un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, combina la capacidad multielemental del ICP con la sensibilidad del espectrómetro de masas. El sistema ICP-MS separa los iones de acuerdo con sus relaciones masa/carga. En el sistema ICP-MS los límites de detección están en el rango 0.02 a 0.1 ng/ml, lo que representa hasta dos órdenes de magnitud respecto al dispositivo ICP-AES. Además, prácticamente todos los elementos pueden determinarse y los límites de detección no difieren de unos elementos a otros.

Interferencias

Los límites de detección de algunos elementos ligeros son superiores a los de los elementos pesados lo cual se debe a la presencia de interferencias de iones poliatómicos tales como As (75As^+ con $40\text{Ar}35\text{Cl}^+$).

Las interferencias originadas por cambios en la composición de la matriz pueden proceder de cambios en la nebulización, en la ionización del plasma, y en la energía de los iones. Los efectos sobre la nebulización pueden minimizarse optimizando el flujo gas aerosol.

Las interferencias espectrales isobáricas son causadas por isótopos de elementos con el mismo número de masa. Estas interferencias isobáricas pueden corregirse con un software adecuado. Las interferencias espectrales se originan por la presencia de especies iónicas doblemente cargadas e iones poliatómicos procedentes de las especies de argon, óxidos de los analitos, etc, dependiendo del flujo de aerosol y de la potencia de radiofrecuencia. Las concentraciones de las especies interferentes cambian con la localización de la muestra en el plasma.

Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica es una de las más ampliamente utilizadas en los métodos instrumentales de rutina para análisis de rocas y constituye una buena técnica en el análisis de suelos. Casi todos los elementos desde el boro al uranio, cuyas concentraciones se encuentran entre la ppm y el 100 % de riqueza, pueden medirse en la misma muestra. Las muestras se preparan en forma de comprimidos a partir del material pulverizado o en forma de discos fundidos. Para un análisis rápido, la muestra homogeneizada puede medirse directamente. Las muestras se excitan con radiación X emitiendo los átomos presentes rayos-X (fluorescencia) de energía característica para cada elemento.

Interferencias

Uno de los problemas más serios para el análisis por fluorescencia de rayos-X es la influencia de la concentración de los diversos elementos presentes en la muestra sobre la intensidad de una determinada línea de fluorescencia. Estas interferencias se denominan efecto matriz, inter-elementales o más específicamente efectos de absorción-reforzamiento. Existen procedimientos matemáticos adecuados para tener en cuenta estos efectos.

Requerimientos analíticos en el estudio de los suelos

Antes de iniciar cualquier estudio sobre la contaminación de un suelo, es importante establecer los objetivos del trabajo a realizar, desde una perspectiva analítica, definiendo claramente la precisión y límite de detección requeridos.

Un estudio detallado del nivel y la extensión de la contaminación de un suelo requiere la realización de análisis específicos que sean capaces de establecer los valores límites de los contaminantes presentes. La Tabla 3.8 proporciona los límites de detección para las diferentes técnicas analíticas comentadas. Estos límites de detección deben entenderse sólo como una guía, pudiendo variar de un tipo de suelo a otro. Los límites de detección pueden también variar con el modelo y el tipo específico de instrumento. Si la calidad de un suelo se mide sobre la base de los valores límites de contaminación, el método analítico debe poseer un límite de detección que sea la décima parte de los valores límites de contaminación del suelo.

A veces puede ser suficiente establecer si un contaminante está o no presente (métodos rápidos de evaluación de la contaminación). Para esta finalidad la fluorescencia de rayos X puede constituir una buena técnica de diagnóstico.

Elemento	AAS llama	AAS electrotermico	AAS generación hidruros	ICP-AES	ICP-MS
Arsénico	--	0.5	0.03	30	0.006
Cadmio	9	0.013	--	1.5	0.003
Cromo	50	0.08	--	3	0.02
Cobalto	50	0.2	--	3	0.0001
Cobre	25	0.13	--	1.5	0.003
Mercurio	--	1.5	0.009	30	0.004
Molibdeno	110	0.4	--	7.5	0.003
Niquel	40	0.25	--	6	0.005
Plomo	60	0.28	--	30	0.001
Selenio	--	1.0	0.03	90	0.06
Estaño	--	0.5	--	60	0.002
Talio	350	1.0	--	60	0.0001
Cinc	8	0.1	--	1.5	0.003

Tabla 3.8. Límites de detección de las diversas técnicas atómicas ($\mu\text{g/l}$).

3.6.3.3. Determinación de compuestos orgánicos

Disolventes y combustibles del petróleo

La mayor parte de los disolventes y combustibles proceden del petróleo, el cual constituye una mezcla de numerosos componentes que pertenecen a cuatro tipos estructurales fundamentales:

- Hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada (parafinas)
- Hidrocarburos alifáticos insaturados de cadena lineal y ramificada (olefinas)
- Hidrocarburos alifáticos cíclicos (denominados naftalenos en la industria del petróleo)
- Hidrocarburos aromáticos mono y policíclicos (aromáticos)

Los hidrocarburos del petróleo son extensamente usados como disolventes industriales y combustibles.

Estos hidrocarburos se clasifican por el intervalo de puntos de ebullición que presentan y su contenido en parafinas, olefinas, naftalenos y aromáticos (PONA). Por ejemplo, los combustibles de avión se diferencian de los fueloils aunque presenten el mismo rango de destilación, ya que los

primeros poseen un mayor contenido de hidrocarburos no aromáticos, mientras que en el fueloil el porcentaje de aromáticos es muy importante (20-30%). Algunos productos comerciales se enumeran en la Tabla 3.9.

Disolvente/combustible	Estándar	Rango de punto de ebullición °C
Eter de petróleo	Reactivo ACS	30-60
Nafta	-	35-80
Hexanos	ASTM D1836	63-71
Disolventes de barnices y pinturas (ligroina)	ASTM D3735	--
Tipo I – normal		120-150
Tipo II – alto punto de ebullición		140-175
Tipo III – inodoro		120-150
Disolventes minerales volátiles	ASTM D235	--
Tipo I – normal		149-213
Tipo II – alto punto de ebullición		177-213
Tipo III – inodoro		149-213
Tipo IV –bajo punto de ebullición		149-185
Kerosino	ASTM D3699	205-300
Keroseno	Sin estándar	175-325
Nafta aromática	ASTM D3734	--
Tipo I – aromático 100		150-175
Tipo II – aromático 150		180-215
Fueloils	ASTM D396	--
Grado 1 – destilado ligero		215-288
Grado 2 – destilado pesado		Hasta 338
Grado 4 – residual/destilado mixto		--
Grado 5 – residual		--
Grado 6 – residual (Bunker C)		--
Combustibles navales (militar)	MIL-F-16884H	Hasta 385
Gasolinas de aviación	ASTM D910	75-170
Fueloils diesel ¹	ASTM D975	--
Bajo en azufre No. 1		Hasta 288
Bajo en azufre No. 2		282-338
Grado 1 – destilado ligero		Hasta 288
Grado 2 – destilado pesado		282-338
Grado 4 – destilado/mezcla residual		--
Combustibles de aviones de turbina	ASTM D1655	
Jet A		205-300
Jet A-1 – bajo punto de congelación		205-300
Jet B – amplio rango de destilación de keroseno		<145 a >245
Disolvente de alto punto de ebullición para preservantes de la madera	ASTM 2604	Hasta 307
Disolvente de bajo punto de ebullición para preservantes de la madera	ASTM 3225	Hasta 213
Fueloils para gas de turbina	ASTM 2880	
Grado 0-GT – mezcla de Jet B + nafta		--
Grado 1-GT – destilado		Hasta 288
Grado 2-GT – destilado		Hasta 338
Grado 3-GT – destilado/mezcla residual		--
Grado 4-GT – residual + crudo		--

¹ Los Grados 1,2 y 4 tienen una cantidad de 1,4-dialaquilaminoantraquinona

Tabla 3.9. Combustibles y disolventes hidrocarbonados de uso industrial que se identifican por cromatografía de gases (GC).

Las mezclas de combustible también contienen aditivos que no son hidrocarburos. Así en la gasolina de automóvil puede encontrarse una gran variedad de aditivos que contienen oxígeno en

su molécula, los compuestos oxigenados más frecuentes en los combustibles se muestran en la Tabla 3.10.

Aditivo	Función
Etanol	Oxigenación de la gasolina
Metil <i>tert</i> -butileter (MTBE)	Oxigenación de la gasolina
Metil <i>tert</i> -amileter (TAME)	Oxigenación de la gasolina
Etil <i>tert</i> -butileter (ETBE)	Oxigenación de la gasolina
Acohol isopropílico	Anticongelante
Etilenglicol monometil eter	Anticongelante
1,4-dialquilamino atraquinona	Colorante azul
p-dietilaminoazobenceno	Colorante amarillo
2,4-bis(alquilfenilazo)-1,3-bencendiol	Colorante amarillo
Alquilazobenceno-4-azo-2-naftol	Colorante rojo
Tetraetil plomo – dibromoetileno	Mezcla antidetonante
N,N-diisopropil-p-fenilendiamina	Antioxidante
N,N-di-sec-butil-p-fenilendiamina	Antioxidante
2,4-dimetil-4-t-butilfenol	Antioxidante
2,6-di-t-butil-4-metilfenol	Antioxidante
2,6-di-t-butilfenol	Antioxidante
Tri-t-butilfenoles	Antioxidante
Di- y tri-isopropilfenoles	Antioxidante
N,N-disalicilidene-1,2-propanodiamina	Desactivador de metales
Nitrato de amilo	Estimulador de cetano
Nitrato de isopropilo	Estimulador de cetano
Nitrato de hexilo	Estimulador de cetano
Nitrato de ciclohexilo	Estimulador de cetano
Nitrato de 2-etilhexilo	Estimulador de cetano
Nitrato de octilo	Estimulador de cetano

Tabla 3.10. Aditivos comunes en los combustibles hidrocarbonados.

Además de los hidrocarburos el petróleo como fuentes de disolventes, existe en la industria un considerable número de disolventes terpénicos, que reciben el nombre genérico de turpentinias, las cuales que tienen diversos usos:

- Turpentina de goma que está constituida fundamentalmente por α -pineno con alguna proporción de β -pineno y otros hidrocarburos, los cuales se obtienen por destilación de goma o resina de los pinos, con una punto de ebullición de 154 a 170 °C.
- Turpentina de madera, obtenida por destilación por arrastre de vapor, que está constituida básicamente por α -pineno con trazas de dipenteno y otros hidrocarburos terpénicos, que se obtienen por destilación con arrastre de vapor de astillas de pino, punto de ebullición: 150-170°C.
- Dipenteno que se obtiene en la destilación en continuo de la resina de pino. Punto de ebullición: 170-190°C.
- Aceite de pino, que se aísla en el procesado de las turpentinias, estando formado básicamente por alcoholes terpénicos. Punto de ebullición 200-225°C.

Otro material que se origina en la industria de los combustibles es la creosota. Formada por un material oleoso que se usa en la preservación de la madera y que se obtiene por destilación del alquitrán. Se caracteriza por la presencia de grandes cantidades de hidrocarburos de 2- a 4-anillos aromáticos (50 %), ácidos del alquitrán (hasta un 5%) y bases del alquitrán (45 %). El fenantreno es muy abundante, así como el carbazol, una molécula nitrogenada con 3 anillos aromáticos (base de alquitrán). Otras bases presentes en la creosota son la quinolina y la acridina.

Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) por IR

El procedimiento que se comenta se basa en el propuesto por la EPA (418.1 y 9073) y se basa en el empleo del Freon 113 como extractante.

Muestras acuosas

Se parte de una muestra de 1 L que se acidifica hasta $\text{pH} < 2$ con HCl, y se extrae tres veces con porciones de 30 ml de Freon 113. El disolvente se pasándolo por papel de filtro que contiene sulfato sódico a un matraz aforado de 100 ml. El matraz se llena hasta el enrase con Freon, eliminando entonces varios ml del disolvente. Se añaden 3 gramos de gel de sílice, y se agita la mezcla con un agitador magnético durante varios minutos. La gel de sílice elimina los componentes polares que se han incorporado al extracto como ácidos grasos, aunque puede ser necesario añadir varias porciones de gel de sílice para la eliminación completa de dichos ácidos grasos. La muestra se lee con un espectrofotómetro IR a 2950 cm^{-1} frente una curva patrón. Los patrones se prepara utilizando una mezcla de calibración constituida por 15.0 ml de n-hexadecano, 15.0 ml de isooctano y 10.0 ml de clorobenceno.

Esta mezcla patrón se elige por su proximidad al número y tipo de enlaces carbono-hidrógeno en los productos del petróleo, los cuales son una mezcla de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada e hidrocarburos aromáticos. Este procedimiento basado en la espectroscopía IR cuantifica el número de enlaces C-H en la muestra. Cuando se analizan sustancias puras como el hexadecano se pueden obtener resultados superiores a los reales. El número de uniones C-H en el patrón viene dado aproximadamente por el tanto por ciento de hidrógeno en la mezcla de calibración, que se calcula como sigue:

Compuesto	Hexadecano	Clorobenceno	Isooctano	Total
Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	C_8H_{18}	
Peso molecular	226,43	112,55	114,22	
% hidrógeno	15,13	4,48	15,88	
Densidad	0,773	1,107	0,692	
ml	15,0	10,0	15,0	
Masa calculada en la mezcla	11,595	11,070	10,380	33,045
% en peso	35,09	33,50	31,41	100
% en peso de H	5,3091	1,5008	4,9882	11,7981

Para una muestra de hidrocarburo pura, como sería el caso de una muestra de hexadecano, el % de hidrógeno es 15,13. Por lo que el análisis de hexadecano puro usando la disolución de calibrado antes descrita daría valores superiores:

$$\frac{15,13}{11,7981} = 1,280$$

Ello ocurre con todos los hidrocarburos ligeros, mientras que con los hidrocarburos más pesados se obtendrán resultados más reducidos.

Muestras sólidas

Se han propuesto variantes del procedimiento anterior empleando la extracción soxhlet, con ultrasonidos o simplemente extracción vigorosa manual durante 2 minutos con Freon 113 como extractante. La extracción soxhlet se considera más exhaustiva aunque el tratamiento es excesivamente largo.

Se han propuestos otros disolventes en sustitución del Freon 113, como el sulfuro de carbono, pero tiene el inconveniente de su mal olor y toxicidad. Por ello se ha propuesto un método basado en la extracción dióxido de carbono supercrítico para muestras sólidas (EPA 3560). El extracto obtenido se transfiere a tetracloroetano, para su análisis por IR a 2950 cm^{-1} (EPA 8440). El tetracloroetano no presenta problemas para la capa de ozono.

Análisis de BTEX y compuestos orgánicos en las gasolinas (GRO) por cromatografía de gases (GC)

Se han propuestos varios procedimientos alternativos para la determinación de BTEX y GRO:

- Cromatografía de gases con detectores FID-PID usando técnicas de espacio de cabeza o de purga y atrapamiento (método EPA 8021 modificado).
- Cromatografía de gases con detector de masas, GC-MS (método EPA 8260)
- Microextracción con metanol o hexadecano seguida por purga y atrapamiento o inyección directa en GC o GC-MS.

En el análisis de BTEX los picos individuales de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno se suman para obtener el resultado final.

En el análisis de los GRO se utilizan diversos procedimientos para su cuantificación, se propone sumar los 10 picos más pronunciados del cromatograma de la gasolina, un procedimiento alternativo es sumar todos los picos de dicho cromatograma, referido en los casos a una gasolina estándar.

Análisis de compuestos orgánicos en diesel (DRO) por cromatografía de gases

Los compuestos orgánicos en diesel se pueden determinar por GC-FID. El combustible diesel es una mezcla de hidrocarburos entre el decano y el pentacosano $C_{10} - C_{25}$. Para ello se han propuesto una gran variedad de procedimientos de extracción y extractantes, como Freon 113, cloruro de metilo, disulfuro de carbono o hexano.

Muestras de agua

Para muestras de agua se emplean sistemas de extracción discontinuos en embudos de extracción y extractores líquido-líquido continuos. Para muestras sólidas se ha propuesto el uso de extractores soxhlet, ultrasónicos o simplemente agitación manual. La calibración y cuantificación puede basarse en todos los picos del cromatograma desde el decano al pentacosano o sólo en diez compuestos indicadores que son los hidrocarburos saturados de número par de carbonos desde el decano al octacosano. Se suelen utilizar el pentacosano y el o-terftfenilo como patrones internos.

Un procedimiento para llevar a cabo el análisis descrito en el párrafo anterior consiste en añadir 1,00 ml de disolución de los patrones internos (n-nonano y n-pentacosano) de 1000 µl/ml en metanol a 1 L de muestra acuosa en un extractor/concentrador continuo líquido/líquido de membrana hidrofóbica. La muestra se acidifica a pH < 2 con agua:H₂SO₄ 1:1 y se extrae durante 4 h con 100 ml de cloruro de metileno que se concentra a 2 ml. El extracto se somete a una concentración final hasta 1 ml haciendo uso de una corriente de nitrógeno y calentamiento suave a 40° C en baño de agua.

Las muestras sólidas se procesan en un dispositivo soxhlet usando 30 g de muestra que se mezcla con 30 g de sulfato sódico anhidro (secado en el horno a 550 °C durante 4 h) y se coloca en el extractor entre dos tapones de lana de vidrio, se extrae en continuo en el extractor líquido-líquido durante 18 h empleando cloruro de metileno como extractante. A continuación se añade a la muestra 1 ml de la disolución de patrones internos antes descrita y se continua la extracción durante 4 horas con cloruro de metileno (con 4-6 ciclos por hora). El extracto se seca con sulfato sódico anhidro (secado en horno) y se concentra con un dispositivo de Kuderna-Danish (K-D) hasta unos 2 ml, para finalmente reducir el volumen del extracto a exactamente 1,00 ml con corriente de nitrógeno y calentamiento simultáneo a 40°C en un baño de agua.

El análisis se lleva a cabo por GC-FID con una columna capilar de 30m x 0.32 mm id, con fase estacionaria de 95:5 metil:fenil silicona. La posición relativa del conjunto de picos de DRO comparada con los patrones internos permite identificar los distintos tipos de combustibles tipo diesel, como keroseno, diesel#2, aceites minerales ligeros, JP-4 y otros.

La cuantificación del analito en estudio se lleva a cabo por el área completa de todo el cromatograma por encima de la línea base, utilizando una curva de calibración de al menos 5 puntos. Como criterio de control de calidad del análisis sólo se consideran aceptables recuperaciones de los patrone internos de al menos el 45% de nonano y del 75% para el pentacosano. El análisis es muy crítico a la influencia del volumen de extracto final, el cual nunca debe ser inferior a 1,00 ml. Si el volumen se reduce a 0,75 ml se produce al mismo tiempo una reducción drástica de las recuperaciones de nonano (0-6%) y pentacosano (10-30%), con reducciones comparables de las recuperaciones de los analitos estudiados.

La mayor parte de los combustibles, disolventes y aceites derivados del petróleo pueden identificarse mediante GC-FID. La forma de identificarlos es usualmente el uso de los puntos de ebullición o rango de destilación. Los hidrocarburos saturados de cadena lineal pueden servir de patrones de calibración a través de sus puntos de ebullición. La Tabla 3.11 reúne los puntos de ebullición de los patrones de hidrocarburos más fácilmente disponibles.

Hidrocarburo	Número de carbonos	PE °C
propano	3	-42.1
n-butano	4	-0,5
n-pentano	5	35-36
n-hexano	6	69
ciclohexano	6	80,7
benceno	6	80
n-heptano	7	98
metilciclohexano	7	101
tolueno	7	111
n-octano	8	125-127
etilbenceno	8	136
p-xileno	8	138
n-nonano	9	151
n-decano	10	174
naftaleno	10	218
n-undecano	11	196
n-dodecano	12	216
n-tridecano	13	234
n-tetradecano	14	252-254
antraceno	14	342
n-pentadecano	15	270
n-hexadecano	16	284
n-heptadecano	17	302
n-octadecano	18	317
n-nonadecano	19	330
n-eicosano	20	343
n-heneicosano	21	356
n-docosano	22	369
n-tricosano	23	380
n-tetracosano	24	391
n-pentacosano	25	402
n-hexacosano	26	412
n-heptacosano	27	422
n-octacosano	28	432
n-nonacosano	29	441
n-triacontano	30	450
n-hentriacontano	31	458

Tabla 3.11. Puntos de ebullición de hidrocarburos estándar comunes.

Análisis de compuestos volátiles

Métodos de muestreo y extracción de los analitos

El procedimiento tradicional de toma muestras de suelos para el análisis de compuestos orgánicos volátiles (VOA), basado en rellenar con el suelo un recipiente de boca ancha con cierre de rosca adolece de varias deficiencias, ya que los analitos están sujetos a la acción de las bacterias que

pueden descomponerlos, pudiendo asimismo sufrir pérdidas por volatilización. Estos procesos daban origen a bajas reproducibilidades en los resultados cuando se analizaban alícuotas del mismo recipiente o se llevaban a cabo diversos muestreos del mismo punto en estudio. Para evitar estos problemas se han propuesto diversas alternativas contenidas en el método 5035 de la EPA, que utiliza sistemas cerrados para purga-atrapamiento y extracción de los VOCs

El método EPA 5035 presenta diversas opciones de muestreo en función de la concentración de volátiles en la muestra.:

- a) Para bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles, inferiores a 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de compuesto individual. Se preparan anticipadamente en el laboratorio viales con la disolución preservante (ml de disolución de bisulfato sódico al 20 %), y se taran. Durante la operación de muestreo se introduce en el vial una porción de muestra sólida en el vial para VOA de 40 ml, se enrosca fon fuerza el cierre y se pesa la cantidad de muestra tomada en el vial con una balanza. El pH de la muestra de suelo preservada debe ser inferior a 2, lo que debe comprobarse en una muestra separadamente.
- b) Para muestras con concentraciones elevadas se recogen en viales para VOA pesados previamente que contienen 10,0 ml de metanol.

Para cada punto de muestreo deben tomarse varias muestras, al menos tres, ya que en cada muestra se realiza un solo análisis. Por otro lado, si se desconoce el rango de concentración del analito, es necesario tomar una muestra adicional, para aplicar a ella el método (b), para concentraciones elevadas, basado en la extracción con metanol. Finalmente, es aconsejable tomar dos muestras más para control de calidad de los análisis, añadiendo a las mismas cantidades conocidas de los analitos ("spikes"), lo que eleva a seis o más el número de viales de muestreo necesarios para cada punto.

Los viales permiten preservar la muestra hasta 14 días desde el momento de la toma. No obstante hay que considerar que los viales están cerrados con un septum de Teflón que no está en contacto con el suelo por lo que puede producirse cierta difusión y paso de los analitos al exterior, lo que a su vez origina contaminación cruzada. Por ello, hay que tener la precaución de no guardar muestras con baja y alta concentración de VOCs en el mismo frigorífico, e introducir siempre en el frigorífico un vial blanco con 5 ml de disolución acuosa de bisulfato sódico.

El método está diseñado para llevar a cabo posteriormente los análisis con un muestreador automático, que introduce los patrones internos y lleva a cabo la purga perforando el septum una sola vez.

Análisis de compuestos orgánicos volátiles no halogenados

- Inyección directa o purga-atrapamiento GC-FID

Este procedimiento está basado en el método 8015B de la EPA, que permite el uso de columnas empaquetadas o capilares, y permite el análisis de numerosos compuestos incluidos los GRO y DRO. Se pueden aplicar además diversas técnicas de preparación/introducción de muestras incluidas las de purga-atrapamiento (EPA 5035) y microdestilación azeotrópica (EPA 5031) o extracción con disolventes e inyección directa.

Como patrones internos para la destilación azeotrópica se sugieren el 2-cloroacrilonitrilo, hexafluoruro-2-propanol, hexafluoruro-2-metil-2-propanol. Se sugiere que al menos uno o dos sustancias de referencia se empleen también durante el análisis. En este sentido se han propuesto los tiempos de retención del 2-metilpentano y 1,2,4-trimetilbenceno como intervalo para identificar los GRO y el n-decano (C₁₀) y n-octacosano (C₂₈) para los DRO. Estos compuestos se usan también para establecer los límites de elusión para la cuantificación.

Analito	MDL (µg/L)	Analito	MDL (µg/L)
Acetona	48	Acetonitrilo	15
Acroleina	13	Acrilonitrilo	8
Alcohol alílico	nd	Alcohol n-butílico	14
Alcohol t-butílico	8	Crotonaldehido	nd
Eter dietílico	nd	1,4-dioxano	12
Etanol	18	Acetato de etilo	9
Etilenglicol	nd	Óxido de etileno	8
Alcohol isobutílico	11	Alcohol isopropílico	18
Metanol	21	Metil etil cetona (MEK)	4
Metil isobutil cetona (MIBK)	4	N-nitroso-di-n-butilamina	nd
Paraldehido	nd	2-pentanona	2
2-picolina	nd	Alcohol n-propílico	nd
Propionitrilo	10	Piridina	11

Tabla 3.12. Analitos estudiados por el método EPA 8015B (Límites de detección).

Determinación de compuestos volátiles clorados y aromáticos

- Cromatografía de gases capilar con detectores de conductividad electrolítica (ELCD) y fotoionización (PID) en serie usando sistemas de introducción por inyección directa o purga-atrapamiento

Para el análisis de estos compuestos se propone el método EPA 8021B, ya que no precisa el empleo de equipos complejos como el GC-MS. Este método es muy seguro para conocer si el analito esta ausente en la muestra, sin embargo su presencia hay que confirmarla por otro método, ya que la identificación por el método EPA 8021B se basa en la comparación de las respuestas de dos detectores y los tiempos de retención en ellos de los patrones, lo que es bastante inseguro. Constituye por tanto un procedimiento orientativo de la presencia de estos compuestos, para confirmar se precisa de una segunda columna o confirmación por GC-MS.

Como patrones interno se proponen el fluorobenceno y el 2-bromo-1-cloropropano. Las sustancias que establecen los límites de tiempos de detección de estas sustancias son el 1,4-diclorobutano y el bromoclorobenceno. Se precisa al menos cinco niveles de calibración.

El tratamiento de la muestra para extraer los analitos se lleva a cabo de forma análoga al procedimiento anterior.

Determinación de VOCs mediante GC/MS con columna capilar

El uso del sistema GC/MS permite la confirmación de la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles, de ahí el interés de su uso. El procedimiento estándar más empleado es el EPA 8260B, que puede aplicarse a 121 analito, la mayoría de los cuales pueden aislarse de la muestra empleando el procedimiento de purga-atrapamiento antes descrito (EPA 5035). Aunque pueden usarse otros métodos de preparación/introducción como la extracción con hexadecano (EPA 3820), espacio de cabeza para sólidos (EPA 5021), destilación azeotrópica (EPA 5031) destilación a vacío (EPA 5032), y los cartuchos de sorción-desorción (EPA 5041A).

Se ha sugerido una serie de configuraciones columna/instrumento para su uso en el método EPA 8260B, así la columna capilar megabore VOCOL de 60 m x 0.75 mm ID con un programa de temperatura de 10°C a 160°C. Esta configuración acepta la entrada de los compuestos de la trampa, pero puede sobrecargar el espectrómetro de masas y precisa un separador "jet". Otra alternativa es la columna HP de 25 m x 0.20 mm ID, aunque requiere una división ("split") del flujo procedente de la trampa, generalmente 50:1, sin embargo, el flujo de la columna de 1ml/min puede ser introducido directamente en el detector de masas. El uso de estas configuraciones, con un programa de presiones adecuado puede permitir el análisis de más de 80 analitos usando 7 patrones internos y compuestos de referencia ("surrogates") para la demarcación de límites de tiempos de retención, con un desarrollo cromatográfico total de 18 min.

La calibración por el método EPA 8260B requiere al menos 5 niveles de calibración, situándose el punto más bajo en las proximidades del límite de detección. Los compuestos de referencia ("surrogates"), al igual que los analitos deben calibrarse a cinco niveles diferentes de concentración.

Analito	Tiempo de retención, min	PQL, µg/L
Diclordifluorometano	1,24	3
Clorometano	1,39	2
Cloruro de vinilo	1,48	1
Bromometano	1,75	10
Cloroetano	1,84	2
Triclorofluorometano	2,08	3
Etanol	2,09	250
Dietil eter	2,39	5
Acroleina	2,51	25
1,1-dicloroetano	2,60	0,12
Acetona	2,68	25
Acetonitrilo	2,69	50
Iodometano	2,75	2
Disulfuro de carbono	2,81	10
Cloruro de alilo	3,03	5
Cloruro de metileno	3,19	2
Acrilonitrilo	3,54	20
trans-1,2-dicloroetano	3,54	2
Metil-t-butil eter	3,58	5
1,1-dicloroetano	4,18	2
Acetato de vinilo	4,32	2
2,2-dicloropropano	5,02	10
cis-1,2-dicloroetano	5,05	2
2-butanona	5,11	10
Propionitrilo	5,19	50
Acrilato de metilo	5,26	5
Bromoclorometano	5,37	2
Metacrilonitrilo	5,37	50
Tetrahidrofurano	5,43	5
Cloroformo	5,53	2
1,1,1-tricloroetano	5,71	2
Dibromofluorometano	5,74	--
1-clorobutano	5,88	10
Isobutanol	5,90	250

¹ Columna HP 624 con 25 m x 0.20 mm id 1,12 µm, relación de split 50:1, flujo constante de 1,00 ml/min, programa de temperatura: isoterma a 35 °C durante 4 min rampa de 12,5 °C/min hasta alcanzar 200°C

Tabla 3.13. Compuestos orgánicos volátiles que se analizan con los métodos EPA 5035 y EPA 8260B. Tiempos de elución¹ y valores de límites prácticos de cuantificación.

Analito	Tiempo de retención, min	PQL, µg/L
Tetracloruro de carbono	5,92	2
1,1-dicloropropeno	5,94	2
Benceno	6,20	1
1,2-dicloroetano	6,24	2
Fluorobenceno	6,57	--
1,4-difluorobenceno	6,74	--
Tricloroetano	7,03	3
1,4-dioxano	7,15	100
1,2-dicloropropano	7,30	2
Dibromometano	7,44	2
Metacrilato de metilo	7,52	10
Bromodiclorometano	7,66	10
2-nitropropano	7,94	20
2-cloroetilvinil eter	8,06	2
cis-1,3-dicloropropeno	8,20	2
4-metil-2-pentanona	8,41	5
Tolueno	8,57	2
trans-1,3-dicloropropeno	8,86	2
Metacrilato de etilo	9,01	2
1,1,2-tricloroetano	9,07	2
Tetracloroetano	9,20	2
1,3-dicloropropano	9,25	2
2-hexanona	9,39	10
Dibromoclorometano	9,51	1
1,2-dibromoetano	9,61	5
Clorobenceno	10,20	2
1,1,1,2-tetracloroetano	10,31	1
Etilbenceno	10,35	2
p+m-xileno	10,48	3
o-xileno	10,94	2
Estireno	10,96	2
Bromoformo	11,16	10
Isopropilbenceno	11,38	10
Bromofluorobenceno	11,54	--
Bromobenceno	11,70	2
1,1,2,2-tetracloroetano	11,75	2

¹ Columna HP 624 con 25 m x 0.20 mm id 1,12 µm, relación de split 50:1, flujo constante de 1,00 ml/min, programa de temperatura: isoterma a 35 °C durante 4 min rampa de 12,5 °C/min hasta alcanzar 200°C.

Tabla 3.13 (continuación). Compuestos orgánicos volátiles que se analizan con los métodos EPA 5035 y EPA 8260B. Tiempos de elución¹ y valores de límites prácticos de cuantificación.

Analito	Tiempo de retención, min	PQL, µg/L
1,2,3-tricloropropano	11,78	3
1,4-dicloro-2-buteno	11,81	5
n-propilbenceno	11,86	2
2-clorotolueno	11,94	2
4-clorotolueno	12,07	2
1,3,5-trimetilbenceno	12,07	2
p-isopropiltolueno	12,45	2
Pentacloroetano	12,45	10
tert-butilbenceno	12,45	2
1,2,4,-trimetilenceno	12,50	2
sec-butilbenceno	12,70	2
1,3-diclorobenceno	12,81	2
1,4-diclorobenceno	12,92	2
1,2-diclorobenceno	13,35	2
n-butilbenceno	13,36	2
Hexacloroetano	13,64	5
1,2-dibromo-3-cloropropano	14,27	10
Nitrobenceno	14,27	20
1,2,4-triclorobenceno	15,24	2
Hexaclorobutadieno	15,46	2
Naftaleno	15,52	5
1,2,3-triclorobenceno	15,81	2

¹ Columna HP 624 con 25 m x 0.20 mm id 1,12 µm, relación de split 50:1, flujo constante de 1,00 ml/min, programa de temperatura: isoterma a 35 °C durante 4 min rampa de 12,5 °C/min hasta alcanzar 200°C

Tabla 3.13 (continuación). Compuestos orgánicos volátiles que se analizan con los métodos EPA 5035 y EPA 8260B. Tiempos de elución¹ y valores de límites prácticos de cuantificación.

Análisis de compuestos semivolátiles

Técnicas de extracción

- Extracción líquido-líquido discontinua (EPA 3510C)

En este método se lleva a cabo un reparto de los analitos entre una matriz acuosa y una fase orgánica, generalmente CH₂Cl₂. Se emplea un embudo de decantación de 2 L lo que hace que el procesado de una gran número de muestras sea un trabajo intensivo, aunque el método, en general, es rápido. No obstante, el procedimiento presenta inconvenientes, que consumen tiempo cuando se forman emulsiones entre las fases. Una extracción básica neutra y ácida (BNA) requiere de 300 a 500 ml de disolvente. El ajuste del pH durante la extracción debe realizarse siguiendo las normas establecidas en la purificación ácido-base (Método EPA 3650) descrita en el apartado de técnicas de purificación.

- Extracción líquido-líquido en continuo (EPA 3520C)

Con este método se evita el problema de las emulsiones, sin embargo, la extracción líquido-líquido en continuo precisa un período de extracción de 18-24 horas. Sin embargo, constituye un

trabajo de laboratorio intensivo como en el caso anterior, y un laborante puede procesar un gran número de muestras. Se suele utilizar de 300 a 500 ml de disolvente, que puede ser más ligero o más pesado que el agua, dependiendo del diseño del extractor. Un pozo de disolvente se sitúa en el fondo de la cámara de extracción cuando se emplea disolventes más pesados que el agua como el CH_2Cl_2 . Los analitos extraídos se diluyen y se separan lentamente con la ayuda de un sifón. Los diseños más modernos añaden una llave de cierre al sifón y un dispositivo Kuderna-Danish con columna Snyder al dispositivo de extracción, lo que permite la concentración del extracto sin transferirlo a otro dispositivo. Una tecnología reciente añade una membrana hidrofóbica en el fondo de la cámara de agua, lo que permite una separación rápida y eficiente del disolvente de la fase acuosa. Si se precisa ajuste del pH, la muestra normalmente se acidifica y luego se alcaliniza, debido a que un tratamiento largo con bases provoca la hidrólisis de numerosas sustancias, como ocurre con los ésteres ftálicos, que se hidrolizan a sus respectivos alcoholes y ácido ftálico. Ello hace también que la mayoría de las sustancias de referencia (surrogates) se aislen en la primera extracción.

- Extracción soxhlet para sólidos

Este método (EPA 3540C) suele considerarse como un procedimiento exhaustivo para extraer los contaminantes a partir de las matrices sólidas, y constituye el método de referencia que valida cualquier otro método de extracción. El material sólido se mezcla con sulfato sódico y se somete a extracción soxhlet durante 16-24 h, siendo necesario usar unos 300 ml de disolvente. El disolvente puede ser menos o más denso que el agua, pudiendo también emplearse mezclas. Cuando se emplean disolventes más pesados que el agua como el Freon o el cloruro de metilo, debe colocarse un tapón de lana de vidrio recubriendo la parte superior de la muestra para evitar que sobrenaden partículas de muestra. La extracción soxhlet también puede emplearse en continuo (EPA 3541).

- Extracción mediante sonicación (EPA 3550B)

La muestra se mezcla con sulfato sódico anhidro y se extrae tres veces con la mezcla de disolventes acetona: CH_2Cl_2 (1:1). El sistema de ultrasonidos debe tener una potencia superior a 300 watts. La aplicación de la técnica debe validarse en función de la matriz y los analitos con la extracción soxhlet, para verificar que la sonicación no provoca la destrucción de los analitos.

- Extracción con fluidos supercríticos (EPA 3560)

La extracción de fluidos supercríticos permite extraer una muestra sólida a elevadas condiciones de presión y temperatura (por tanto de forma eficiente) empleando un extractante de que se elimina con facilidad como es el dióxido de carbono (340 atm, 80°C, flujo de 500-1000 ml/min). El fluido supercrítico se produce a una combinación de presión y temperatura por encima del punto crítico. El fluido supercrítico es un excelente disolvente de analitos no polares incrementándose su poder solubilizante cuando lo hace la densidad, la cual a su vez depende de la presión. Para extraer analitos más polares es necesario añadir modificadores del fluido como el metanol, acetonitrilo u otros disolventes comunes. Una vez que el proceso se concluye y se reduce la presión el dióxido de carbono se vaporiza, dejando el analito concentrado en un disolvente apropiado. Los instrumentos de extracción pueden acoplarse tanto a la cromatografía de gases (GC) como líquida (HPLC) para extracción y análisis automático. La EPA ha propuesto un método, aun no definitivo, el 3561, para la extracción de hidrocarburos poliaromáticos en suelos.

Técnicas de purificación

Los métodos de purificación reducen los compuestos interferentes presentes en el extracto de los analitos antes del análisis. Ya que los suelos y en general las muestras medioambientales son matrices extraordinariamente complejas, para alcanzar los límites de detección de los métodos (MDL) que establecen las normativas es necesario eliminar la mayor cantidad posible de suciedad de los extractos que se analizan. La mayoría de los MDLs se obtienen de matrices muy simples dopadas con el analito, como agua o arena purificadas. De ahí la necesidad de la purificación cuando se abordan muestras reales.

La mayoría de los procedimientos de purificación se basan en el uso de la extracción sólido-líquido en columna, habiéndose recomendado sorbentes sólidos muy diversos en función de la naturaleza química de las sustancias que se quieren purificar.

- Columna de alúmina para la purificación de ésteres de ftalatos, nitrosaminas y derivados del petróleo (EPA 3610B y 3611B)

Este procedimiento de purificación considera diversos grados de actividad y pHs de la alúmina (Al_2O_3). La alúmina se prepara a partir del $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se deshidrata y calcina a 900°C en atmósfera de dióxido de carbono. Las partículas de óxido de aluminio resultante están recubiertas de una capa de oxicarbonato de aluminio $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]_2\text{CO}_3$. Esto permite el ajuste del pH del sorbente a valores ácidos, neutros y básicos, que permiten aplicaciones diferentes. Por otro lado, la adición de cantidades diferentes de agua permite desactivar la alúmina en mayor o menor proporción, y sirve de catalizador activo para la descomposición de compuestos anhidros. Esta columna esta indicada para la purificación de ésteres de ftalatos y nitrosaminas (EPA 2610B).

El método de purificación con alúmina puede adaptarse fácilmente para la purificación de residuos del petróleo y su separación en fracciones alifática, aromáticas y polares antes del análisis (EPA 3611B).

- Columna de Florisil para la purificación de residuos de plaguicidas (EPA3620B)

El Florisil es una forma activada del silicato de magnesio. Tiene un carácter más ácido que la alúmina o el gel de sílice pero aun puede considerarse como fase de carácter anfótero. Suele emplearse para la purificación de extractos que contienen plaguicidas, y es un adsorbente más suave que la gel de sílice o la alumina en relación a la descomposición de los compuestos. Se han propuesto procedimientos específicos para la purificación de ésteres de ftalatos, nitrosamina, compuestos nitroaromáticos e hidrocarburos clorados. El Florisil presenta una capacidad adsorptiva variable de unos lotes a otros, por lo que hay que estandarizarla con el ácido laurico. De esta forma puede calcularse la cantidad de Florisil necesaria para llevar a cabo una separación determinada. El valor de ácido laurico se determina midiendo la cantidad del mismo en miligramos por gramo que se adsorbe en el Florisil utilizando una disolución de hexano (ASTM, 1980). Según los procedimientos propuestos por la EPA para la purificación de plaguicidas organofosforados (EPA 614) y plaguicidas clorados y PCBs (EPA 617) el tamaño de la columna de Florisil se establece dividiendo el valor de ácido laurico por 110 y multiplicando por 20 g.

- Columna de sílica gel para purificar sustancias no polares (hidrocarburos del petróleo, PCB, PAH). EPA 3630C

La sílica gel es la forma precipitada del ácido silícico (H_3SiO_3) que se forma por adición de ácido sulfúrico al silicato sódico. Forma puentes de hidrógeno muy fuertes con los materiales polares y puede ocasionar la descomposición de los analitos. El material es algo soluble en metanol, que nunca debe usarse como disolvente de elución. La sílica gel permite eliminar cuantitativamente sustancias ligeramente polares de disoluciones de hexano y sirve para aislar los hidrocarburos del petróleo de sus interferencias en los procedimientos para análisis de los DRO y los TPH por IR. El procedimiento puede también aplicarse en el análisis de PCBs, PAHs y fenoles derivatizados.

- Columna de gel permeación (GPC). Método EPA 3640A

El material que permite este tipo de purificación es un copolímero entrecruzado de divinilbenceno y estireno (gel hidrofóbico). Usando disolventes orgánicos puede usarse para separar selectivamente macromoléculas como proteínas, fosfolípidos, resinas, ligninas, ácidos fúlvicos y húmicos del extracto de la muestra al favorecer su paso por el gel, reteniendo las moléculas de menor tamaño en los poros del gel. Los analitos estudiados se desplazan a través del gel con un disolvente orgánico de menor tamaño como cloruro de metileno. La columna debe calibrarse con una mezcla de aceite de maíz, bis(2-etilhexil)ftalato, metoxiclor, perileno y azufre. Los eluyentes se detectan en el flujo con un detector UV. Hay que considerar que la mitad de la muestra se pierde en el proceso de purificación debido a la introducción en la columna con un "loop" de inyección automático. Por tanto, si se emplea una GPC el control de calidad de los análisis mediante dopado de la matriz ("spike") y adición de compuestos de referencia ("surrogates") debe hacerse en concentraciones dobles a lo normal. Este problema puede eliminarse mediante inyección directa en la GPC con una válvula de cuatro vías con jeringa, o empleando un automuestreador sin "loop" de inyección.

El empaquetamiento de la columna con el polímero de estireno-divinilbenceno no es completamente inerte y adsorbe en su superficie moléculas orgánicas, especialmente anillos aromáticos o sustituyentes ricos en electrones. Este efecto no es muy pronunciado al eluir con disolventes como cloruro de metileno o tolueno debido al elevado coeficiente de partición de los analitos a favor de estos eluyentes. Sin embargo, cuando se utiliza disolventes con menor poder de interacción como el ciclohexano o el acetato de etilo, se produce un incremento sustancial de los tiempos de retención de los PAHs y PCBs. Este efecto resulta útil cuando la purificación va dirigida a analitos en matrices constituidas por hidrocarburos (Conrad et al, 1994).

- Purificación por reparto ácido-base (EPA 3650B)

El procedimiento puede considerarse en la separación líquido-líquido en continuo y discontinuo. Se suele aplicar a muestras de aguas a las que se ajusta el pH a valores > 12 con hidróxido sódico, extrayéndose los compuestos orgánicos básicos y neutros con CH_2Cl_2 . Esta fracción se denomina base-neutra (BN). Cuando el pH se ajusta a valores < 2 con ácido sulfúrico la fracción que se extrae de la muestra se denomina ácida (A). Cuando la muestra se extrae con el sistema continuo se extrae primero la fracción ácida, ajustándose entonces el pH para la extracción básica.

- Purificación para eliminar el azufre (EPA 3660B)

La muestra se agita con polvo de cobre, mercurio metálico, o sulfito de tetrabutilamonio para eliminar las interferencias de azufre elemental. El último reactivo es el más suave y puede emplearse para extractos de plaguicidas organofosforados y organoclorados. El azufre es un

contaminante muy común, y ya que tiene carácter no polar es fácilmente cromatografiado en sistemas GC como sustancia semivolátil, por lo que puede dar una señal dominante en el extracto. El azufre puede también eliminarse por GPC.

- Purificación mediante mezcla ácido sulfúrico/permanganato (EPA 3665A)

Constituye una purificación fuertemente oxidante que puede eliminar la mayoría de las interferencias excepto los PCBs, bencenos clorados y naftalenos clorados (Ceras halogenadas). Algunos hidrocarburos clorados pueden también superar el tratamiento.

Técnicas de determinación

Los métodos que se comentan se basan en el empleo de la cromatografía de gases (GC) o líquida (HPLC) sobre un extracto de la muestra, ya purificado.

- Determinación de acrilamida por derivatización y GC-ECD (EPA 8032A)

Se mezcla 50 ml de muestra con 7,5 g de KBr y se ajusta el pH de la disolución con HBr a valores comprendidos entre 1 y 3. Se añade agua de bromo y se cierra el matraz de reacción manteniéndolo en la oscuridad durante una hora a 0°C. El bromo origina la siguiente reacción de derivatización

El exceso de bromo se reduce con tiosulfato sódico. Se añade entonces exceso de sulfito sódico y la mezcla se extrae dos veces con acetato de etilo. Los extractos combinados se secan con sulfato sódico y se añade ftalato de dimetilo como patrón interno y el volumen se lleva a 25,0 ml en un matraz protegido a la acción de la luz.

Opcionalmente puede llevarse a cabo una etapa de purificación con Florisil. El análisis se lleva a cabo por GC con columna empaquetada libre de poliésteres de ácidos grasos (FFAP) y detector ECD. La identificación de estos compuestos puede confirmarse con una segunda columna de diferente polaridad o mediante GC-MS. La calibración debe realizarse con cinco puntos mediante factor de respuesta o empleando la propia curva, que debe probarse cada día. El límite de detección del método es 0,032 µg/L de monómero de acrilamida.

3.7. Bibliografía básica

Aguilar J. Dorronsoro C. Galán E. y Gómez-Ariza J.L. (1999). Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía, y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. En: *Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía*. OTRI, Universidad de Sevilla.

Barettino D. y Callaba de Roa A. -editores- (2002). *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

Bouma J. (1997). Soil environmental quality: A European perspective. *J. Environ. Qual.* 26, 26-31.

- Darnley A.G. (1997). A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *J. Gechem. Explor*, 30, 1-5.
- Fifield F.W. y Haines P.J. -editores- (1999). *Environmental Analytical Chemistry*. Stanley Thornes Pub.
- Galán E. (2003). Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, pp. 267-286.
- Kabata-Pendias A. (1995). Agricultural Problems related to Excessive Trace Metal Contents of Soils. In: *Heavy Metals. Problems and Solutions* (Salomon, Förstner y Mader -editores-). Springer-Verlag, Berlin.
- Kabata-Pendias A. y Pendias H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Ratón (3ª ed.).
- Prokop G. Schamann M. y Edelgaard I. (2000). *Management of Contaminated Sites in Western Europe*. European Environment Agency, Topic Report nº 13/1999.
- Salminen R. y Tarvainen T. (1997). The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor*. 60, 91-98.
- Sánchez C. (2002). *Principios Actuales en la Caracterización de Suelos en los Estados Unidos*. Jornadas Técnicas del ITGE, Madrid.
- Settle F.A. -editor- (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall.
- Theocharopoulos S.P. Wagner G. Sprengart J. Mohr M.E. Desaulles A. Muntau H. Christou M. y Quevauviller P. (2001). European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *Sci. Total Environ*. 264, 51-62.
- Ure A.M. y Davidson C.M. -editores- (1995). *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic, London.

CAPÍTULO 4: RECUPERACIÓN Y TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS

4.1. Introducción

Todas las técnicas de descontaminación de suelos tienen como objetivo eliminar o reducir la concentración de los contaminantes presentes en el terreno, de manera que el suelo sometido a tratamiento pueda reutilizarse posteriormente. La problemática de la descontaminación de los suelos podemos tratarla bajo tres perspectivas: Aislar la contaminación de ese suelo e impedir su transporte, extraer ese elemento o compuesto que le da el carácter de contaminado y transformar ese compuesto en otro con menor o nula peligrosidad.

En función de como se apliquen las técnicas depuradoras se habla de:

- Tratamientos in situ: Requiere poco manejo del suelo, pero su aplicación resulta frecuentemente difícil de llevar a la práctica, dada la dificultad que representa el poner en íntimo contacto a los agentes extractantes/transformadores con la masa del suelo.
- Tratamientos on site: El suelo se excava y se trata en el propio terreno. Mayor facilidad para la transferencia de masa y energía pero el manejo del suelo implica mayores costes.
- Tratamientos ex situ (off site): Requiere las etapas de excavación, transporte, tratamiento en las plantas depuradoras, devolución y enterramiento. Este proceso exige mayor inversiones pero es más rápido y con él se consiguen recuperaciones más completas. Cronológicamente, han sido las primeras en aplicarse, por lo que en la bibliografía se hace frecuentemente, mención a ellas con el nombre de técnicas clásicas.

La decisión entre un grupo de técnicas u otro viene condicionada, fundamentalmente, por dos factores:

- La presencia de viviendas o instalaciones en funcionamiento (plantas químicas, gasolineras, etc.) en la zona que se desea recuperar no permite, en muchos casos, la excavación del suelo y su tratamiento «ex situ», siendo las técnicas «in situ» la única alternativa.
- Costes, que se estiman en función de las toneladas y la distancia a la planta de tratamiento. Generalmente ex situ es aproximadamente el doble que in situ.

A pesar de estas ventajas, los métodos in situ presentan varios problemas o limitaciones en su aplicación. Aunque desde un punto de vista teórico pueda lograrse la completa eliminación de los contaminantes de un suelo con la aplicación de estas técnicas, la realidad es que, aparte de que se requieren tiempos de limpieza muy largos respecto a los métodos ex situ, y que los porcentajes de degradación de los contaminantes son menores. Esto es debido fundamentalmente a la ausencia de agitación y mezcla que convierte la transferencia de materia en el paso limitante, y,

en el caso de métodos de biorrecuperación, por la escasez de nutrientes y la existencia de temperaturas diferentes de las óptimas.

En general, los criterios que deben ser considerados para elegir la(s) tecnología(s) más viable(s), deben ser considerados en un proceso que consta de 3 etapas:

a) Exploración inicial de alternativas (Figura 4.1)

- Costes
- Efectos de las alternativas
- Prácticas de ingeniería aceptables

b) Análisis detallado de las alternativas

- Especificaciones técnicas
- Estado actual del uso de las alternativas
- Costes detallados
- Posibilidades de uso futuro del suelo
- Efectividad de una tecnología en comparación con otras tecnologías
- Análisis de impactos adversos

c) Comparación entre tecnologías

- Costes
- Viabilidad y confiabilidad para el futuro
- Disminución de la contaminación

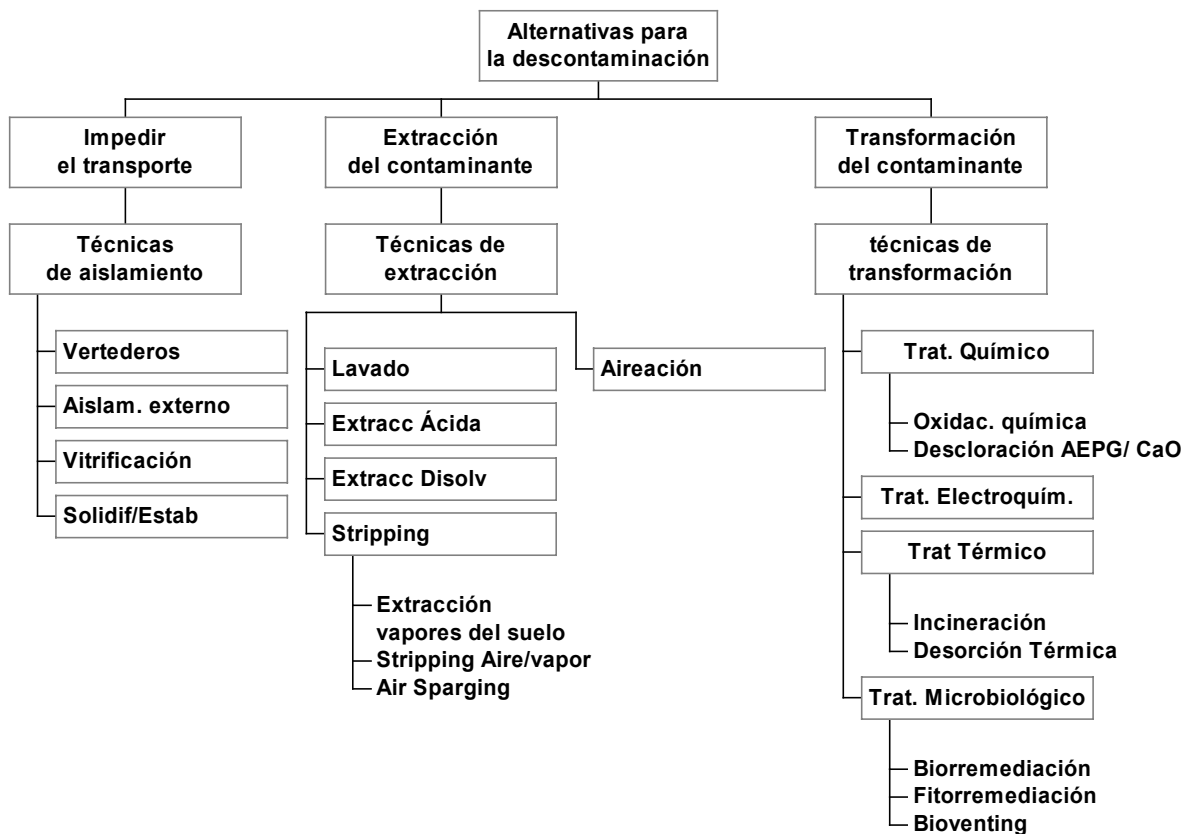


Figura 4.1. Cuadro de selección de alternativas a la descontaminación.

4.2. Técnicas de aislamiento

Estas técnicas no pueden ser catalogadas como técnicas de recuperación de suelos, ya que no constituyen soluciones de descontaminación, sino de contención de la contaminación. Persiguen evitar la extensión de procesos contaminantes de una zona ya contaminada a los suelos o aguas adyacentes o subyacentes. Para evitar que la contaminación se propague desde los suelos contaminados estos pueden ser almacenados en vertederos apropiados con sus capas aislantes correspondientes (ex situ), aplicar sistemas de aislamiento externo in situ o aplicar sistemas de solidificación/estabilización on site.

4.2.1. Disposición en vertederos

Los vertederos controlados son las instalaciones utilizadas para la evacuación, explotada para minimizar los impactos ambientales y sobre la salud pública de los rechazos procedentes de otros lugares contaminados. Los vertederos han sido, históricamente, el método más económico para la evacuación de todo tipo de material residual. Aún teniendo en cuenta las nuevas tecnologías para el reciclaje y transformación, la evacuación a vertederos de los rechazos procedentes de los residuos sólidos sigue siendo un componente importante dentro de una estrategia para la gestión de suelos contaminados. Los suelos depositados en un vertedero sufren algunos cambios físicos químicos y biológicos.

Reacciones biológicas. Son fundamentalmente reacciones de degradación de la materia orgánica de produciendo gas de vertedero y líquidos. La degradación inicial corresponde a un proceso de descomposición biológica aerobia al principio, posteriormente se agota el oxígeno inicialmente presente. Durante la descomposición aerobia el gas principal producido es dióxido de carbono y agua. Posteriormente, una vez consumido el oxígeno, la descomposición pasa a ser anaerobia y la materia orgánica se convierte en monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua así como cantidades traza de amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

Reacciones químicas. Entre las más importantes se pueden destacar: la disolución y arrastre de los materiales de los residuos y de productos de degradación aeróbica y anaeróbica, la absorción de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en el material vertido; a deshalogenación y descomposición de compuestos orgánicos, y reacciones redox que afectan a metales y a la solubilidad de las sales metálicas.

Procesos físicos. La evaporación de compuestos químicos y de agua en el gas de vertedero. Estos compuestos orgánicos, a continuación, pueden entrar en la atmósfera, bien a través del suelo o bien a través de instalaciones para el tratamiento del lixiviado. Otras reacciones químicas importantes en la degradación física del vertedero incluyen aquellas que se producen entre los productos de degradación y las paredes o el sistema de cubrición de los vertederos, que pueden alterar la estructura y la permeabilidad del material de revestimiento. También se produce el movimiento del lixiviado dentro y hacia abajo del vertedero, a través del suelo, y el cambio estructural causado por la consolidación y descomposición del material vertido. Una causa de muchos accidentes viene producido por los movimientos de gas dentro de un vertedero, la presión interna puede crecer, causando roturas en la cubrición del vertedero y, por lo tanto, escapes. Otro proceso de degradación que puede originar accidentes y efectos ambientales graves es la migración del lixiviado. Como el lixiviado migra hacia abajo, puede llevar compuestos y materiales

hasta nuevos puntos donde puedan reaccionar con facilidad. El lixiviado se introduce en los poros de aire del vertedero, interfiriendo así en la migración del gas de vertedero.

Las técnicas de vertido más usuales se observan en la Figura 4.2.

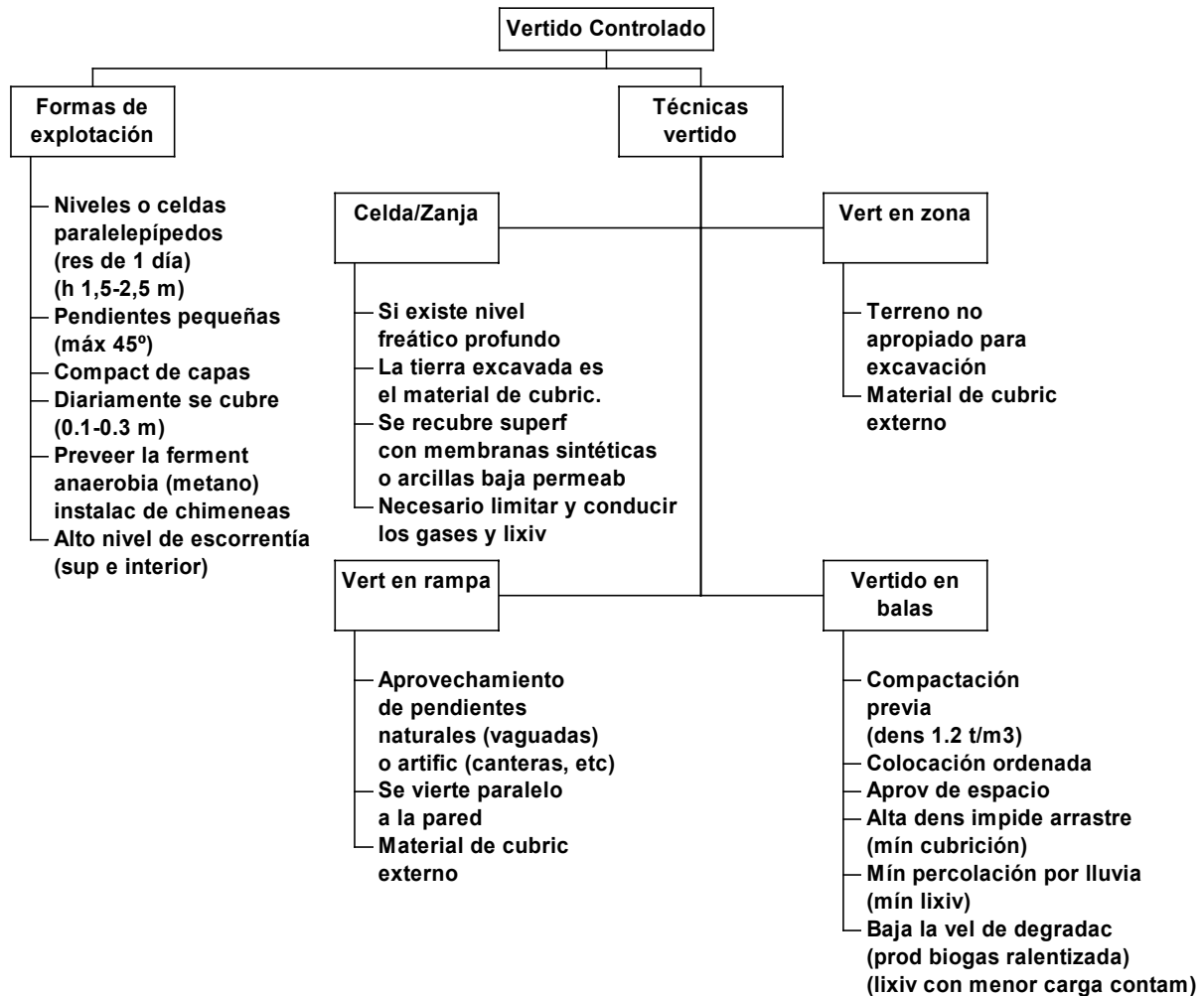


Figura 4.2. Técnicas de vertido.

El aspecto en el que más énfasis se debe hacer en la construcción de un vertedero controlado es el de la impermeabilización, en especial cuando existen acuíferos subterráneos bajo el vaso de vertido. La impermeabilización evita la salida de aguas arrastrando contaminantes vertidos del depósito (mediante la impermeabilización del fondo del mismo) y la entrada de aguas exteriores (mediante el recubrimiento final de la instalación una vez clausurada).

Para lograr una buena impermeabilización existen las siguientes alternativas:

- Seleccionar un emplazamiento que en condiciones naturales del terreno cumplan estos requisitos.

- Ensayar diferentes alternativas de impermeabilización.
- Impermeabilizar con ayuda de algún material de aporte.

Estos aportes pueden ser:

Materiales naturales: El suelo arcilloso es el material natural más común como material de revestimiento. Los principales factores que pueden afectar a la calidad de los revestimientos arcillosos son la conductividad hidráulica, grado de compactación, contenido en humedad, contenido en arcilla, la técnica de colocación y el espesor del revestimiento.

- Las arcillas de tipo montmorillonítico son especialmente interesantes pues, por su estructura laminar y presencia de cargas electrostáticas entre las capas, son capaces de fijar los metales pesados por intercambio iónico, realizando una depuración del lixiviado. En esta alternativa se incluye también la mejora con impermeabilizantes minerales.
- La bentonita es un mineral arcilloso que tiene la capacidad del hinchamiento cuando se humedece. Las mezclas de bentonita y suelo arenoso pueden proporcionar un revestimiento de baja permeabilidad, muy útil donde los suelos arcillosos naturales no están disponibles.
- La arena es ampliamente usada para proteger las barreras naturales y aumentar la estabilidad. La grava es el material principal empleado para la filtración y drenaje. La eficiencia del lecho granular depende de la porosidad, forma y resistencia de la partícula, estabilidad del lecho, espesor de la capa de drenaje y de la ingeniería del sistema.

Materiales sintéticos: Recientemente los materiales sintéticos han incrementado su empleo para mejorar los estancamientos estos materiales «denominados geosintéticos» van realizar muchas de las funciones requeridas a los sistemas de barrera tales contención y reforzamiento. Siendo su principal ventaja frente a los materiales naturales sus mejores resultados. Las categorías de materiales geosintéticos son:

- Geomembranas: constituyen membranas flexibles, de baja permeabilidad. Las geomembranas bituminosas se forman mediante la pulverización de bitumen o asfalto sobre tejidos entrelazados o no. Las geomembranas poliméricas son fabricadas usando diferentes tipos de materiales poliméricos o elastómeros, polietileno. Polietileno clorosulfonado, poliéster, caucho butilo, siendo el material más empleado como revestimiento en depósitos de seguridad el polietileno de alta densidad debido a su resistencia química y biológica y su capacidad de ser pegado/sellado. El control de las geomembranas se realiza determinando las propiedades físicas, mecánicas, químicas, biológicas y térmicas de los materiales.
- Empleo de láminas plásticas impermeables. Las geomembranas de polietileno de alta densidad (PEAD), con su bajo coeficiente de permeabilidad y su relativa facilidad de instalación constituyen hoy la opción más utilizada. Otras características interesantes del PEAD son: elevada resistencia a la rotura, desgarro o perforación; capacidad de alargamiento frente a asentamientos del terreno; resistencia a la degradación por la acción solar (tratamiento de ennegrecimiento por negro de humo); resistencia a la acción de bacterias, insectos, roedores y raíces; resistencia a la agresión por agentes químicos.

- **Materiales textiles:** consisten en fibras sintéticas dispuestas de diferentes formas producidas por tejidos comunes («geotextiles entrelazados») o por la disposición de estructuras enmarañadas al azar («geotextiles no tejidos»). Los polímeros más empleados son las fibras de polipropileno y de poliéster. Las funciones de los geotextiles están dirigidas a la separación de suelos de diferentes tamaños de partícula.
- **Geoparrillas** son plásticos formados por una estructura muy abierta, tipo malla, especialmente desarrollados para el reforzamiento del suelo, e igualar zonas con diferentes asentamientos o fallas.
- **Geomallas** que son producidas por la extrusión continua de filamentos que interceptan para formar una estructura de red. El polímero más empleado para fabricar es el polietileno.
- **Geocomposites** que son productos obtenidos por la combinación de dos o más materiales geosintéticos diferentes, y a veces con materiales naturales. La configuración típica de geocomposites es: geotextil + bentonita + geotextil (geocomposite de bentonita) y geotextil + material de drenaje sintético+geotextil (geocomposite de drenaje).

Un vetedero controlado, es en sí mismo una medida correctora, por lo que el contemplaría tanto durante su construcción, como explotación y sellado final, cualquier alteración que pudiera producir.

4.2.2. Sistemas de aislamiento externo

El objetivo de la técnica consiste en aislar un suelo (superficial y lateralmente) de modo que se impida la entrada de agua y, consecuentemente, la salida de lixiviados de ese suelo. Por lo general son de aplicación cuando la contaminación está muy localizada y no resulta viable ninguna de las demás alternativas. La misión primordial de las barreras evitar la extensión, a través de las aguas subterráneas, del proceso de contaminación (Figura 4.3). Estas técnicas presentan problemas de estabilidad mecánica y/o química de las barreras, al estar las mismas expuestas a contaminantes que se intenta retener.

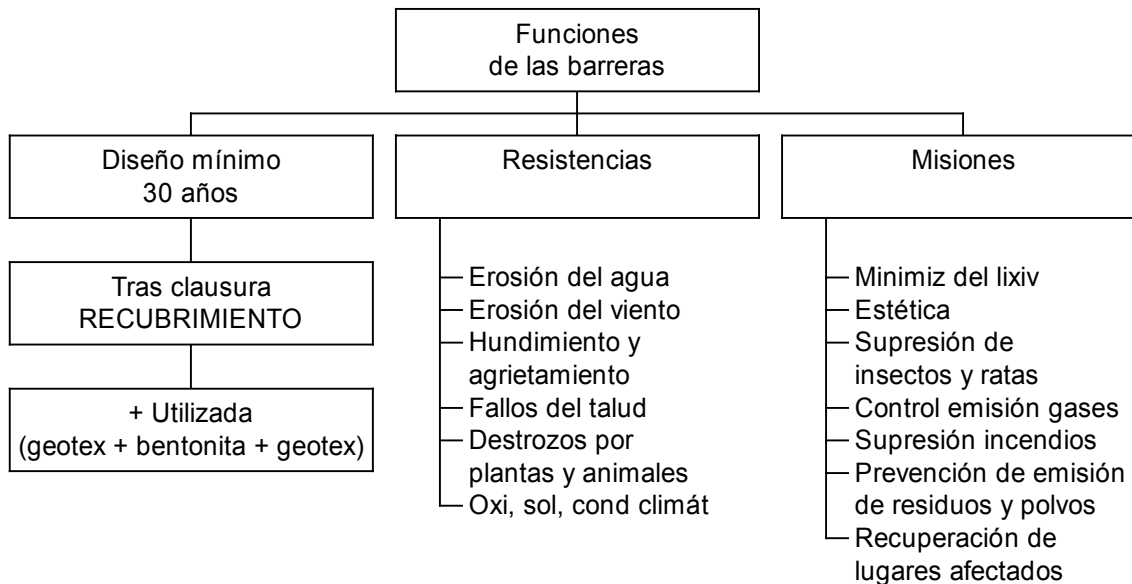


Figura 4.3. Funciones de las barreras.

Las barreras pueden ser de muy diversos tipos:

Barreras de lodo: Consisten en profundas zanjas verticales excavados alrededor de la zona contaminada y rellenas con un lodo formado por mezclas del propio suelo con arcillas especiales (sepiolita, bentonita). La labor del lodo es impermeabilizar el perímetro a aislar. Este tipo de barreras suelen tener profundidades máximas de 15 m., entre 0,6 y 1,2 m. de espesor, y su mayor efectividad se consigue si quedan ancladas en una capa de menor permeabilidad.

Lechada de cemento: Similar a la anterior pero mediante la inyección de una capa continua de cemento alrededor y bajo todo el perímetro inferior del área contaminada. Se requiere un equipamiento específico para llevar a cabo este tipo de inyección

Barreras químicas: Se inyecta bajo el área afectada un producto que impida la dispersión del contaminante, en este caso un agente químico, que en unos casos se emplea para reducir la permeabilidad del sustrato, y en otros para producir algún efecto sobre el contaminante: reducir su toxicidad o movilidad.

Barreras de paneles: Se implantan barreras formadas por paneles o tabiques de madera, cemento, hormigón armado, acero, de forma que en algunos casos puedan penetrar el terreno sin necesidad de excavación. Membranas sintéticas: Formadas por las llamadas geomembranas o geotextiles (expuestos en el anterior apartado) con permeabilidades diferenciadas, que pueden instalarse mediante la correspondiente excavación en el entorno del área afectada.

Barreras reactivas permeables: Son de naturaleza similar a las utilizadas para el aislamiento que ya hemos visto con anterioridad, aunque en este caso se instalan donde se ha identificado un flujo de aguas subterráneas contaminadas, para su depuración. Se construyen cavando una zanja larga y estrecha en el paso de las aguas subterráneas contaminadas donde se coloca la barrera y los reactivos capaces de reaccionar con los contaminantes. Entre los materiales reactivos más

corrientes que pueden emplearse están el hierro, la caliza y el carbono, activo o no. Los materiales reactivos se mezclan con arena para facilitar que el agua fluya a través de la barrera, en lugar de alrededor de ella. El material que se emplea para construir la barrera depende del tipo de contaminante que se encuentre en las aguas subterráneas. Diferentes materiales eliminan la contaminación empleando distintos métodos: Adsorción (carbón activo), precipitación (caliza), transformación en otras sustancias con menor toxicidad, estimulación de los microorganismos del suelo. Las barreras reactivas permeables funcionan mejor en sitios de suelos arenosos poco compactos con flujo sostenido de aguas subterráneas. La contaminación no debe encontrarse por debajo de unos 15 metros de profundidad. Debido a que no hay que bombear las aguas subterráneas contaminadas a la superficie, pueden resultar más económicas que otros métodos. Al no existir piezas móviles ni equipamiento sobre la superficie, de modo que los terrenos pueden utilizarse mientras se está llevando a cabo la descontaminación. No se incurre en costos energéticos con las barreras reactivas permeables, ya que funcionan con el flujo natural de las aguas subterráneas.

Ventajas:

- No hay que bombear las aguas subterráneas contaminadas a la superficie.
- No existen piezas móviles ni equipamiento.
- Puede utilizarse mientras se está llevando a cabo la descontaminación.
- No se incurre en costos energéticos ya que funcionan con el flujo natural de las aguas subterráneas.
- Más económicas que otros métodos.

Inconvenientes:

- Existe poco control del proceso de descontaminación
- Pueden existir pérdidas por lixiviación al subsuelo
- Deterioro/rotura difícil de detectar
- Longevidad de las barreras
- Permeabilidad disminuyendo debido a su obturación

4.2.3. Sistemas de Solidificación/Estabilización

El objetivo de estas técnicas es fijar los contaminantes, de modo que no puedan ser incorporados a las aguas subterráneas ni a la cadena trófica. Su aplicación no está muy extendida al existir una gran incertidumbre acerca de la duración a largo plazo de las soluciones de inmovilización en materiales tratados ex situ, esto se acrecienta cuando se utilizan estas técnicas in situ.

La estabilización es un proceso que utiliza aditivos (reactivos) para reducir la peligrosidad del residuo, convirtiendo el residuo y sus constituyentes peligrosos en un bloque con el fin de reducir la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente y reducir el nivel de toxicidad. La solidificación sería la encapsulación del residuo dentro de una matriz sólida, creada por la adición a los residuos de una cantidad suficiente de material solidificante (aditivo). Con la solidificación se consigue: Disminuir la compresibilidad; aumentar la resistencia y disminuir la permeabilidad del residuo. La estabilización, no cambia necesariamente el estado físico del residuo, mientras que la solidificación implica uniones con el aditivo, lo que conlleva un cambio en la naturaleza física del residuo, transformándolo en sólido. Aunque el término estabilización es distinto al de solidificación, a menudo se usa el término estabilización con ambos significados.

4.2.3.1. Sistemas térmicos: Vitrificación

El objetivo es conseguir la vitrificación del suelo sometiéndolo a altas temperaturas (1600-2300°C). A estas temperaturas se consigue fundir los materiales del suelo, produciéndose una masa vítrea similar a la obsidiana. Durante el proceso hay que controlar la volatilización de numerosos compuestos como la materia orgánica y determinados productos residuales inorgánicos que son eliminados hacia la superficie, donde deben ser capturados en una cubierta conectada a un sistema de tratamiento de gases. El coste de estas técnicas y su fin, eliminación de todos los componentes del suelo, la hace sólo recomendable en situaciones extremas.

Las características de la vitrificación son: cara, puede producir contaminantes volátiles durante el calentamiento y es utilizada principalmente con residuos radiactivos.

La vitrificación se puede clasificar en función del lugar de su realización en ‘vitrificación in situ’ y ‘vitrificación en planta’.

Vitrificación In Situ: Se usa para la recuperación de suelos contaminados. Las altas temperaturas para fundir el suelo hasta obtener una masa se consiguen mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Las energías puestas en juego son muy grandes debido a que un suelo es un medio de baja conductividad. Para mejorar la conductividad, se deposita polvo de grafito u otros materiales conductores, en la superficie del suelo, de manera que constituyan una vía inicial para a corriente eléctrica. Al disminuir la corriente por el suelo se genera calor, que hace que el suelo se funda, transformándose éste en un medio de transferencia de calor que hace que la masa continúe aumentando. El proceso se inicia empleando una capa de grafito y vidrio calcinado que actúa como puente inicial entre electrodos situados de manera rectangular y espaciados entre sí un máximo de 5 m. El proceso de fusión progresa en profundidad a una velocidad media de (2,5 - 5 cm/h). Exceptuando la situación inicial en la superficie, durante la fusión en profundidad, no existe aporte apreciable de oxígeno, por lo que la destrucción que tiene lugar in situ es, en esencia, un proceso de pirolisis. Durante el proceso los contaminantes orgánicos se vaporizan y pirolizan a sus compuestos elementales, desplazándose en estado gas lentamente a través de la masa fundida hacia la superficie, por consiguiente habrá que colocar un sistema de recogida de gases para su tratamiento. Los contaminantes inorgánicos se comportan de manera similar, unos se descomponen mientras que otros se disuelven o reaccionan con el fundido.

Por otra parte, debido a que los poros del suelo desaparecen durante el tratamiento, y la materia orgánica es eliminada en forma de gas, al final del proceso se produce una reducción del volumen original de suelo, por lo que es necesario proceder a un relleno del hueco resultante. Estas técnicas se utilizan fundamentalmente en suelos contaminados por dioxinas o PCBs y suelos contaminados con residuos radiactivos. Tras el enfriamiento, obtendremos un sólido de estructura vítrea con una reducción neta de volumen, cosa que no pasaba en las técnicas anteriores donde se acondicionaban reactivos produciendo un aumento neto de volumen.

Vitrificación en planta: Se utiliza un horno que trabaja a una temperatura de 1600 °C. Para iniciar el proceso se usa una mezcla de vidrio reciclado, cenizas volantes y caliza. Se introduce a continuación el suelo contaminado en el horno para las etapas de fundición y fusión que duran como mínimo 5 horas. Las emisiones de gases que se producen se pueden tratar antes de ser emitidas a la atmósfera con amoniaco para eliminar los NOx, cal para el SOx, seguido de una condensación en lecho relleno de fraccionamiento. El vidrio inerte que obtenemos se puede

emplear como material de relleno, cobertura y drenaje en vertederos.

El vitrificado debe ser químicamente estable, poseer muy baja lixiviación, ser un material cristalino que normalmente es similar a la obsidiana o roca basáltica.

La utilización de esta técnica puede venir limitada por la presencia de huecos de gran volumen, por una insuficiente cantidad de materiales vitrificantes o por un exceso de escombros, cascotes, etc., o de materia orgánica combustible.

Limitaciones:

- No puede ser utilizado en suelos muy húmedos (alto coste).
- Puede volatilizar compuestos radionucleidos volátiles (Cs-137, Sr-90, y tritio).
- No se puede utilizar con materiales inflamables o explosivos.
- El material solidificado puede obstaculizar el uso futuro del sitio.
- Necesidad de control de gases.
- Reduce el volumen y la movilidad de radionucleidos, pero no reduce su radiactividad.
- Es muy eficaz para la contaminación próxima a la superficie, aunque no muy efectiva a más de 10 m.

4.2.3.2. Sistemas físico-químicos de Solidificación/Estabilización

La Solidificación/Estabilización por medios físico-químicos es una técnica de tratamiento final, debiendo de ser compatible con el medio ambiente, esto quiere decir que a la hora de buscar las mejores técnicas de Solidificación/Estabilización deberíamos pensar en aquellas que a largo plazo sean lo más parecidas a los procesos naturales, lo cual nos dará la mayor compatibilidad a largo plazo con el medio ambiente. La diferencia entre solidificación y estabilización se puede observar en la Figura 4.4.

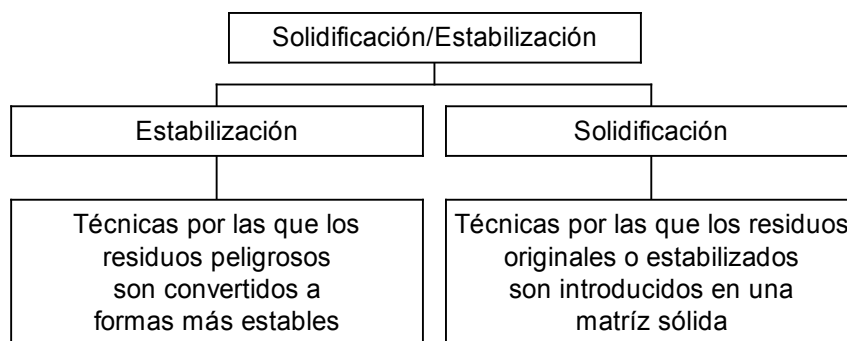


Figura 4.4. Diferencia entre solidificación y estabilización.

La eficacia del tratamiento permanente de Solidificación/Estabilización para los RP depende de la forma en que el residuo esté atrapado en la matriz, existiendo dos opciones generales:

1. Atrapamiento físico: Las especies químicas no varían y el residuo es protegido de una percolación hacia los acuíferos, al estar embebido en la matriz.
2. Atrapamiento químico: donde el residuo reacciona con el agente fijador para formar una nueva fase estable.

Los mecanismos que se emplean son:

a) Macroencapsulación: Los constituyentes peligrosos de un suelo son físicamente atrapados en una matriz estructural grande, es decir en poros o huecos dentro del material estabilizado. Es crítico conocer la degradación física de la masa estabilizada para asegurar la integridad de la integridad de la estructura, es decir, para que no queden libres los constituyentes del suelo.

b) Microencapsulación: En la microencapsulación, los constituyentes del suelo peligroso quedan atrapadas en el interior de la estructura cristalina de la matriz solidificada a nivel microscópico.

Si los materiales estabilizados se degradan a partículas de tamaño relativamente pequeño, la mayor parte del suelo peligroso permanece atrapado, por lo que la microencapsulación poseerá una mayor eficiencia con respecto a la macroencapsulación. Sin embargo, como sucede en la macroencapsulación, al no estar el suelo ligado químicamente, la velocidad de liberación del contaminante de la masa estabilizada puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula y quedar expuesta una mayor superficie.

c) Absorción: Es un proceso según el cual los contaminantes son captados por un sorbente igual que una esponja coge agua. Este proceso se aplica principalmente para eliminar los líquidos libres de manera que se mejoren las características de manejo del suelo. Los líquidos pueden escurrir del material si se somete la masa a tensiones, por tanto el empleo de la absorción se considera una medida temporal para mejorar las características del manejo. Los sorbentes más comunes son polvo de hornos de cemento, cal y cenizas volantes.

d) Adsorción: Proceso en el que los contaminantes se unen a la matriz del estabilizante con enlaces físicos y químicos. Los contaminantes adsorbidos químicamente a la matriz estabilizadora tienen menor probabilidad de quedar libres en el medio que aquellos que no lo están. Al contrario que en la microencapsulación, donde la simple rotura de la partícula puede aumentar la velocidad de migración del contaminante. Se necesita una fuerza físico-química adicional para desober el material de la superficie de adsorción, por consiguiente, este tratamiento se considera más permanente. Concretamente, los componentes orgánicos del suelo, pueden adsorberse en arcillas modificadas orgánicamente, en la cual se han introducido cationes orgánicos (NH_4^+) de cadena larga.

e) Precipitación: Suponen la precipitación del componente en una forma más estable y se aplica fundamentalmente a inorgánicos y lodos metálicos. Los precipitados de hidróxidos, sulfuros, silicatos, carbonatos y fosfatos quedan contenidos en la masa estabilizada como parte de la estructura del material. Debe de tener muy en cuenta los mecanismos que pueden afectar a la redisolución de los precipitados, por ejemplo los carbonatos son poco estables a pH bajo.

f) Detoxificación: Reacción química que reducen la toxicidad del suelo, lo que supone cambios en los constituyentes químicos del suelo. Un ejemplo de esto está en la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} en la estabilización con cemento. El Cr^{3+} presenta una menor solubilidad y toxicidad que el Cr^{6+} .

Los procesos de estabilización se pueden clasificar en tres tipos dependiendo de la naturaleza química del agente solidificante: Inorgánicos, Orgánicos y procesos no químicos, aunque existen otras clasificaciones.

Según el agente de unión:

Cemento Portland

Se emplea como solidificante para componentes inorgánicos (metales pesados) ya que el elevado pH del cemento embebe los metales como hidróxidos insolubles o carbonatos. No se usa para contaminantes orgánicos ya que estos interfieren en el proceso de hidratación del cemento, reduciendo su resistencia final y además no son fáciles de estabilizar. Para reducir la interferencia de estos contaminantes orgánicos, se pueden incorporar otros aditivos junto al cemento tales como arcillas modificadas orgánicamente.

Las ventajas de la estabilización con cemento son:

- La tecnología del cemento es bien conocida incluido el manejo, mezcla, fraguado y endurecimiento.
- El coste es relativamente bajo.
- La eliminación de agua en lodos y suelos con alto porcentaje de humedad no es necesaria, ya que se requiere agua para la hidratación del cemento.
- El sistema tiene capacidad para admitir variaciones en la composición química del suelo.
- La alcalinidad del cemento puede neutralizar los suelos ácidos.

Los inconvenientes que presenta son los siguientes:

- La sensibilidad del cemento a la presencia de ciertos contaminantes (orgánicos) que pueden retardar o inhibir la hidratación y por tanto, el fraguado y endurecimiento del material.
- Es difícil determinar con precisión donde va a reaccionar un contaminante específico dentro de la matriz estabilizada con cemento.
- Por ejemplo, un suelo que contenga plomo y cromo. El plomo precipita en la superficie exterior de las partículas del cemento hidratado, mientras que el cromo se dispersa de manera más amplia y uniforme a través de las partículas de cemento hidratado.

Las proporciones de mezcla están entre 1/5 a 1/1 de cemento/suelo.

Se puede seleccionar el tipo de cemento de forma que favorezca las reacciones de cementación:

- Tipo I: cemento Portland común (el más utilizado por su bajo coste y disponibilidad).
- Tipo II: bajo en alúmina (resiste a los SO_4^-).
- Tipo III: fraguado rápido, de alta resistencia.
- Tipo IV: fraguado lento, para ser empleado en grandes bloques.
- Tipo V: muy bajo en alúmina (muy resistente a los SO_4^-).

Arcillas / Puzolanas

Consiste en mezclar los suelos con materiales arcillosos y/o silíceos y cal hidratada. Entre los materiales puzolánicos se encuentran las cenizas volantes, escorias de incineración y polvo de horno de cemento, siendo las más utilizadas las escorias de alto horno y cenizas de la combustión de carbón a las que se le añade el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Al igual que la estabilización con cemento, la mayoría de las aplicaciones de la estabilización con puzolanas es para material inorgánico.

Las ventajas que presenta son:

- Fácil accesibilidad a los materiales.

- Si se utilizan cenizas de combustión de carbón, el carbón no calcinado puede adsorber compuestos orgánicos del suelo, por tanto, podremos estabilizar compuestos inorgánicos que posean bajas cantidades de orgánicos.

Inconvenientes:

- Gran aumento de peso.
- Generación de lixiviados.

Cal

Se utiliza para la estabilización de lodos. Al reaccionar el Ca(OH)_2 con los materiales presentes en el suelo puede dar lugar a silicato cálcico, alúmina cálcica o alúmino-silicato cálcico hidratados. También se emplea con suelos ácidos ya que la cal aumenta su pH. La cal se puede emplear con cenizas volantes, las cuales proporcionan las reacciones principales de estabilización. El gran inconveniente es que el material estabilizado está muy sujeto a bajadas de pH.

Silicatos solubles

Los reactivos de sílice se acidifican para dar lugar a una solución monocilícea ácida a la que se añaden los suelos. Es efectivo para la estabilización de suelos contaminados con altas concentraciones de plomo, cobre y zinc.

Cal modificada

Se emplea para la estabilización de suelos con alto componente orgánicos. El proceso con cal se ha desarrollado para transformar los componentes orgánicos tóxicos con un porcentaje de hidrocarburos significativo, en una masa inerte. En el proceso se emplea un reactivo de óxido de calcio modificado con calcio esteárico. Durante la reacción se desprende calor y vapor de agua, quedando el suelo transformado en polvo seco hidrofóbico, por tanto, será resistente e impermeable al agua. El material resultante se emplea en la construcción de carreteras y relleno de terraplenes

También, con objeto de ayudar en el proceso se pueden añadir una serie de absorbentes estando entre los más utilizados como aditivos para facilitar la solidificación:

- Naturales	Cenizas volantes Minerales arcilloso; Vermiculita	Polvos de horno Caolinita Bentonita
- Artificiales	Alúmina activada Espuma de vidrio	Carbón activado Arcilla modificada orgánicamente

Ventajas de la solidificación/estabilización:

- Disminuye el lixiviado de los contaminantes
- Los suelos pueden ser manejados con mayor seguridad

Inconvenientes

- Los contaminantes no son destruidos
- Aumenta el volumen de los materiales

4.3. Técnicas de extracción

Este tipo de técnicas está basada en la separación de los contaminantes por la acción de un fluido y aprovechar su mayor solubilidad en el fluido extractante.

4.3.1. Extracción por fluidos

En este tipo de técnicas el fluido extractante, puede ser aire o vapor (arrastré o stripping) y en otras ocasiones se usa agua o agua acidulada (lavado). Una vez arrastrado el contaminante, se depura el efluente con otras técnicas. Son métodos típicamente desarrollados in situ. El principal problema para que sean efectivos es que los suelos deben ser permeables y que las sustancias contaminantes tengan suficiente movilidad. Además, no son métodos válidos cuando el suelo presenta una alta capacidad de adsorción. Normalmente se trata de técnicas in situ.

4.3.1.1. Lavado

El fundamento de esta técnica consiste en la separación de diversos contaminantes del suelo mediante el contacto y mezcla del suelo con una solución lavadora acuosa. Los rendimientos alcanzados no son muy altos fundamentalmente debido a que valores de permeabilidad en suelo son bajos, a la presencia de obstáculos al flujo que pueden dar lugar a desviaciones o impedimentos al flujo. Además, el disolvente, en los casos para los que sea aconsejable su uso, ha de ser capaz de extraer los contaminantes presentes. Debido a la fuerte capacidad de adsorción de contaminantes que presentan tanto la materia orgánica del suelo como las partículas de arcillas, estas técnicas tendrán difícil aplicación en terrenos con concentraciones elevadas de alguno de estos materiales.

La infiltración del agua en el suelo puede llevarse a cabo de diversas formas: mediante zanjas, pozos verticales o conducciones horizontales; o, en el caso de que la contaminación se encuentre confinada a la zona saturada, mediante infiltración superficial por riego o por piscinas. Para la extracción del agua se recurre a tuberías horizontales o a pozos. Estos últimos presentan la ventaja de que las necesidades de excavación del suelo son mínimas, con lo que la instalación presenta menos problemas que en el caso de tuberías horizontales, especialmente en zonas con infraestructura industrial en funcionamiento

Los elementos químicos pueden ser agrupados, principalmente, en cinco categorías de acuerdo con su movilidad y su capacidad de migración:

- Virtualmente no lavable: Si (en cuarzo)
- Débilmente lavable: Fe, Al, Si, Cd, Hg
- Lavable: Si, P, Mn
- Fuertemente lavable: Ca, Na, K, Mg, Cu, Co, Zn
- Muy fuertemente lavable: Cl, Br, I, S, C, B

Sólo a partir de los fuertemente lavables se puede utilizar esta técnica. En la técnica on site, con unidades transportables de lavado, el esquema básico de un equipo de lavado de suelos comprende una etapa de pretratamiento, en la que se hace pasar el suelo contaminado por uno o más tamices, hidrociclones, separadores gravimétricos, etc., para retirar los materiales de mayor granulometría (generalmente aquellos superiores a 2 cm: rocas, escombros, etc.). Los materiales no rechazados entran en una unidad de lavado en contracorriente, donde son pasados a través de un fluido lavador y, posteriormente, aclarados. Los contaminantes se concentran principalmente

en las fracciones finas del suelo (arcillas y limos) y se encuentran adsorbidos con menos fuerza en las fracciones mayores (arenas). Por ello, la fracción arenosa del suelo requiere, generalmente, sólo la etapa de aclarado inicial para cumplir las especificaciones que permitan redepositarla en el terreno. La fracción más fina (arcillas y limos), permanecen en el proceso y entra en una unidad de contacto a contracorriente para asegurar su mayor contacto sólido-líquido y maximizar la transferencia de materia y así su descontaminación. Las fracciones sólidas ya tratadas son aclaradas, secadas y redepositadas en el terreno. Los fluidos lavadores, cargados de contaminantes y arrastrando una proporción de finos altamente contaminados, son reciclados por medio de un sistema de tratamiento de aguas residuales convencional y reintroducidos en el proceso. Los finos arrastrados son separados, retirados, secados y tratados como material peligroso.

La técnica de lavado de suelos puede ser aplicada, para la recuperación de suelos contaminados, por una amplia gama de sustancias: metales pesados, cianuros metálicos, disolventes halogenados, hidrocarburos aromáticos, gasolinas, aceites minerales, PCBs, fenoles dorados, etc. La composición de los fluidos de lavado vendrá determinada, en gran medida, por los contaminantes presentes en el suelo que se ha de tratar. Un fluido de lavado ideal debería presentar un buen coeficiente de separación para el proceso de extracción, una baja volatilidad, toxicidad reducida y seguridad de manejo, y posibilidad de tratamiento y recuperación tras el proceso.

Entre los fluidos que pueden ser utilizados está el agua sin aditivos, o disoluciones acuosas de distintos disolventes orgánicos, compuestos quelantes, tensoactivos, ácidos o bases. La composición definitiva vendrá determinada por el tipo de contaminación que afecte al suelo en tratamiento.

Esta técnica presenta varias ventajas sobre otras con un rango de actuación parecido: Se trata de un proceso en sistema cerrado que permite el control de las condiciones ambientales, es aplicable a un amplio espectro de contaminantes y presenta un coste relativo bajo. Entre sus desventajas, las más notables son, no existe reducción de la toxicidad de los contaminantes y que, por otra parte, utiliza agentes químicos (disoluciones acuosas quelantes) potencialmente peligrosos y que pueden ser difíciles de separar de la fracción de suelo ya tratada. Por otra parte, la presencia de mezclas de contaminantes, la existencia de reacciones inhibitoras entre el disolvente y el suelo, o el hecho de que el suelo que se haya de tratar contenga una fracción arcillosa importante y caracterizada por partículas de una granulometría muy fina puede ser limitante en la aplicación de la técnica.

Dentro de las técnicas de lavado se puede incorporar también el lavado con agua a alta presión. Esta debe ser considerada una técnica on site en lugar de una técnica in situ. Consiste en aplicar un chorro de agua a alta presión para remover el suelo de un área determinada, este, tras un proceso de depuración, generalmente mediante técnicas de separación granulométrica y lavado de las distintas fracciones, es devuelto a su emplazamiento original. En este sentido un gran inconveniente de esta técnica es que destruye todas las propiedades físicas del suelo. Las aguas de proceso, con los finos arrastrados, son tratadas con filtros de carbón activo y diversos compuestos químicos. Al restituir el suelo, puede ser aconsejable añadir agentes estabilizantes, como cemento. Debido al proceso de limpieza empleado, este método no es aplicable a suelos que presenten contenidos elevados de finos.

Los mecanismos asociados al proceso de extracción son:

- Desorción de los contaminantes del suelo (de la arcilla, limo, etc.)
- Dilución en el fluido
- Extracción del fluido

El aditivo puede ser cambiado en función del contaminante que deseemos extraer, normalmente se utiliza:

- Agua para disolventes solubles (lavado de sales)
- Disolvente orgánico para los insolubles en agua (alcohol, propano líquido, butano líquido, etc.)
- También pueden usarse fluidos supercríticos (en procesos ex-situ)
- El disolvente orgánico se recoge en las redes de drenaje, el resto remanente tras el proceso, se desorbe en poco tiempo ya que se utilizan disolvente con punto de ebullición bajo.

El diseño vendrá dado en función de la capacidad de extracción, para lo cual se realiza un balance de materia para el contaminante (Se supone que el disolvente original no contiene contaminante):

$$X_{inicial} M_s = X_{final} M_s + C V_l$$

$X_{inicial}$ = Conc inicial de contaminantes (mg/kg)

X_{final} = Conc final de contaminantes en el suelo (mg/kg)

M_s = Masa de suelo (kg)

C = Concentración final en el disolvente (mg/L)

V_l = Volumen de disolvente (L)

$X_{final} = K_p C$ Siendo

K_p = cte. de equilibrio

$$\frac{X_{final}}{X_{inicial}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{V_l}{M_s K_p} \right)} \quad (4.1)$$

Para varios lavados en serie:

$$\frac{X_{final}}{X_{inicial}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{l,1}}{M_s K_p} \right)} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{l,2}}{M_s K_p} \right)} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{l,3}}{M_s K_p} \right)} \dots \quad (4.2)$$

Ej: Un suelo arcilloso está contaminado con 500 mg/l de 1,2 dicloroetano y 500 mg/l de pireno. Se pretende extraerlo con un disolvente. La zona a lavar representa 1000 kg de suelo. Para cada etapa se añaden 3785 l de extractante (mecla agua-acetona). Determinar la concentración de los contaminantes en el suelo.

Datos: Densidad aparente del suelo 1,8 g/cm³, Fracción de carbono orgánico= foc =0.005, Koc =0.63 Kow, Para 1,2, dicloroetano, Kow = 34; Pireno, Kow = 75900.

Ventajas :

- Sistema cerrado con lo cual se tiene mejor control de las condiciones ambientales.

- Aplicable a un gran número de contaminantes.
- Coste relativo bajo.

Inconvenientes:

- No existe reducción de la toxicidad de los contaminantes.
- Utiliza agentes químicos potencialmente peligrosos.
- Los aditivos pueden ser difíciles de separar.
- Pueden existir reacciones inhibitoras entre el disolvente y el suelo.
- No apto para suelos con gran fracción arcillosa.
- No apto para suelos con granulometría muy fina

4.3.1.2. Extracción ácida

Una variación de la técnica anterior consiste en añadir algún componente ácido al agua, aplicable al caso de contaminación de suelos permeables por metales. El disolvente utilizado, en este caso, para incorporar los contaminantes es un agua acidulada a un pH 3. Esta técnica ha sido ya aplicada, por ejemplo, para recuperar terrenos contaminados por Cd, y se ha logrado reducir la concentración en el suelo del mismo de (5-20> mg/l a 1 mg/l).

Tanto el lavado con agua como con agua acidulada pueden hacerse in situ u on site. La técnica in situ consiste en inyectar agua en el suelo. El agua moviliza a los contaminantes y luego se extrae y se depura. El método sólo es válido para contaminantes solubles en agua o en medio ácido (en la práctica la solubilidad ha de ser mayor de 1000 mg/l). El agua se introduce mediante zanjas y pozos, se recoge en unos drenes (tuberías horizontales) y se extrae de los pozos mediante unas bombas de succión.

4.3.1.3. Extracción con disolventes

También, se utiliza agua con disolventes o detergentes para facilitar la extracción. En estos casos el aditivo ha de ser fácilmente biodegradable con el fin de no alterar la composición original y no añadir sustancias ajenas y persistentes al suelo. Otra variante consiste en utilizar soluciones acidificantes. La extracción ácida ofrece buenos resultados para el caso de los metales pesados.

Este tratamiento (y los anteriores) también puede llevarse a cabo como técnica ex situ. El suelo excavado es tratado con una solución acuosa en un tanque. Se tamiza y los materiales finos se mezclan con el fluido lavador y posteriormente son aclarados. Después se separan las arenas, que tienen una capacidad muy baja para retener contaminantes. Las arcillas y los limos continúan en el proceso de depuración y finalmente los materiales que conserven todavía un alto porcentaje de contaminantes son separados para su aislamiento en vertederos controlados. Es utilizada en una amplia gama de compuestos contaminantes como los metales pesados, cianuros metálicos, disolventes nitrogenados, hidrocarburos aromáticos, gasolinas, aceites minerales, PBC (productos organoclorados, como los policlorobifenilos), etc. Los fluidos utilizados son muy diversos dependiendo del tipo de contaminante: agua, disoluciones acuosas, disolventes orgánicos, compuestos quelantes, productos tensoactivos, ácidos y bases.

4.3.1.4. Técnicas de Stripping o Arrastre

Bajo este nombre se agrupan una serie de técnicas aplicables sólo a los casos de contaminación de suelos por sustancias suficientemente volátiles. De manera general, puede considerarse que estas técnicas son adecuadas cuando los principales contaminantes son compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

Consiste en inyectar un gas para arrastrar a los contaminantes. Normalmente aire o vapor de agua. El aire penetra desde la superficie del terreno y se fuerza su circulación al succionarlo a través de unos pozos que se excavan. También el aire o el vapor se puede inyectar sobre la superficie del suelo o a través de pozos (en este último caso, hay que sellar la superficie del terreno con arcilla, plástico, cemento, asfalto, etc). En el caso del aire, se mejoran los rendimientos utilizando aire caliente. Posteriormente el efluente gaseoso con los contaminantes tiene que ser depurado convenientemente.

El factor que condiciona fundamentalmente la aplicabilidad de estos métodos son la presión de vapor de los contaminantes presentes, la constante de Henry, el coeficiente de adsorción en suelos o la solubilidad, son los principales parámetros de diseño. La eficiencia del proceso viene influida, asimismo, por las características del suelo en tratamiento, especialmente su permeabilidad al aire, porosidad, saturación y textura.

Estas técnicas, que han experimentado un desarrollo importante en los últimos años, se suelen emplear, en combinación con otros procesos de depuración para completar la recuperación del suelo. De hecho, una ventaja adicional de las técnicas de stripping parece ser la posibilidad de potenciar la biodegradación de los contaminantes orgánicos presentes en el terreno.

Extracción de vapores del suelo (extracción a vacío y extracción por soplado)

La base está en extraer un flujo de aire del el subsuelo, a través de pozos de extracción o recuperación, mediante la creación de un gradiente de presión, el cual es provocado a través de pozos verticales (o trincheras horizontales). El flujo de aire arrastra los VOCs, gracias a la vaporización de aquellos compuestos muy volátiles que se encuentren en los espacios intergranulares del suelo. El aire efluente de los pozos es conducido a unidades de tratamiento con filtros de carbón activo, convertidores catalíticos, instalaciones de oxidación, etc.

Un sistema típico de extracción de vapores del suelo (EVS) consiste en una o más conducciones de extracción, conectadas a bombas de vacío o soplantes de aire. La depresión generada por las bombas en los pozos de extracción provoca el movimiento del aire del suelo hacia dichos pozos. Para mejorar el flujo de aire a través de zonas de máxima contaminación, el sistema puede incluir entradas de inyección de aire o cubiertas sobre el terreno (lámina de plástico, arcilla, cemento o asfalto) con objeto de proporcionar un mejor control del flujo de aire a través de las zonas contaminadas. El gran inconveniente es que puede provocar dispersión de contaminantes en el suelo. Para evitar este problema, las entradas de inyección suelen colocarse en los límites de la zona en tratamiento. El objetivo está en conseguir un flujo radial hacia los pozos de extracción y un radio de influencia mayor alrededor de los mismos con lo que se previene la migración química de los contaminantes.

Esta técnica es eficaz cuando se aplica a suelos contaminados con compuestos de bajo peso molecular y alta volatilidad. En general se puede decir que es útil para los compuestos en los que

el coeficiente de distribución agua/aire, comúnmente expresado en forma adimensional como constante de la Ley de Henry $H > 0,01$. Entre los contaminantes más frecuentemente extraídos se encuentran el tricloroetano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, dicloroetileno, tolueno y compuestos constituyentes de la gasolina (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno...).

Los suelos para los cuales es posible la extracción de vapores son los que poseen elevados valores de permeabilidad y baja heterogeneidad del terreno. A medida que la permeabilidad se reduce, los tiempos necesarios para la descontaminación aumentan. También el grado de saturación en humedad del suelo es un factor a tener en cuenta debido a que cuanto menos húmedo es un suelo, más sencillo es atravesarlo con un flujo de aire, aunque por debajo de un cierto grado de desecación, puede alcanzarse un límite en este comportamiento debido al aumento de la capacidad de adsorción de los contaminantes sobre las partículas secas del suelo.

Como ventaja principal esta técnica es su sencillez de instalación, y su potencial de tratamiento de grandes volúmenes de suelo a un coste relativamente bajo. Por otra parte provoca poca alteración mecánica del suelo.

El flujo depende de: Distribución de los contaminantes en los huecos, humedad del suelo, tipo de suelo y tipos de contaminantes.

Parámetros de diseño

A) Radio de influencia del extractor

- La cantidad y distancia de las celdas de extracción dependen fundamentalmente del radio de influencia de los extractores
- El radio de influencia se puede definir como la distancia desde la celda de extracción a la que la presión es tan pequeña que es similar a la atmósfera

$$P_r^2 - P_w^2 = (P_{RI}^2 - P_w^2) \frac{\ln\left(\frac{r}{R_w}\right)}{\ln\left(\frac{R_I}{R_w}\right)} \quad (4.3)$$

Donde

P_r = Presión a la distancia r (testigo)

P_w = Presión de la celda de extracc (máx)

P_{RI} = Presión a la dist. del radio de influencia

Presiones en atm

r = distancia del testigo

R_w = radio de la celda extr.

R_I = radio de influencia

Radio en m

Ej: Determinar el radio de influencia de un extractor que actúa de la siguiente forma:

Presión de la celda de extracc: 0.9 atm; Presión a 30 m= 0.98 atm

Diámetro de la celda de extracc: 4 m

B) Caudal y Velocidad del flujo de vapor extraído

La velocidad del flujo de vapor se calcula según la ecuación de Darcian para un sistema homogéneo

$$u = \left(\frac{k}{2\mu} \right) \left[\frac{P_w}{R_w \ln \left(\frac{R_w}{R_l} \right)} \right] \left[1 - \left(\frac{P_{Rl}}{P_w} \right)^2 \right] \quad (\text{m/s}) \quad (4.4)$$

k = permeabilidad del suelo (m^2) (1 Darcy = 10^{-12} m^2)

μ = viscosidad del aire ($1.8 \cdot 10^{-5} \text{ N/s/m}^2$)

El caudal vendrá en función de:

$$Q_w = 2\pi R_w u H \quad (4.5)$$

Q_w (m^3/s)

H = intervalo de perforación de las celdas de extracción (m)

Pero el flujo extraído es a la presión de la celda de extracción, para pasarlo a la presión atmosférica:

$$Q_{\text{atm}} = \left(\frac{P_w}{P_{\text{atm}}} \right) Q_w \quad (4.6)$$

Ej: Estimar el caudal y la velocidad del flujo de vapor en una celda de extracción.

Datos adicionales son: Permeabilidad del suelo 1 Darcy. Viscosidad del aire = 0.018 centipoise (1 poise = 0.1 N/s/m^2). Temperatura del suelo 20°C

C) Velocidad de eliminación del contaminante (R)

Viene dado por la ecuación:

$$R = \eta G Q \quad (4.7)$$

R = (g/s)

η = Eficiencia de la separación

G = Concentración del vapor (g/m^3)

Q = Caudal (m^3/s)

Cálculo de G

Para calcular la concentración de un contaminante en el suelo hay que basarse en las leyes de:

$$\text{Raoult [Pa} = (P_{\text{vapor}}) X_a] \quad (4.8)$$

$$\text{y de Henry [Pa} = H_a C_a] \quad (4.9)$$

P_a nos vendrá en atm ó mmHg y habrá que pasarlo a concentración en masa

$\Rightarrow 1 \text{ atm} = 106 \text{ ppm V}$

$\Rightarrow 1 \text{ ppm V} = \text{Peso molec} / 22.4 \text{ (mg/m}^3) \text{ a } 0^\circ\text{C}$

Peso molec/ 24.05 (mg/ m³) a 20°C

Ej: Estimar la cantidad de contaminante extraído en un suelo contaminado con gasolina al inicio del proceso

D) Tiempo para eliminar el contaminante

$$T \text{ (s)} = \frac{\text{Masa a eliminar (g)}}{\text{Velocidad de eliminacion (g/s)}} \quad (4.10)$$

$$\text{Masa a eliminar} = (\text{inicial} - X_{\text{final}}) M_s = (X_{\text{inicial}} - X_{\text{final}}) V_s \rho \quad (4.11)$$

X = kilos de contaminante en el suelo = Conc inicial en suelo (kg/ m³) * Vol suelo (m³)

M_s = masa de suelo contaminado (kg)

V_s = volumen de suelo contaminado (m³)

ρ = densidad aparente del suelo (kg/ m³)

E) Número de celdas de extracción

$$N = \frac{1.2 (\text{Area contaminada})}{\pi R_1^2} \quad (4.12)$$

El número 1,2 es arbitrario en función del solapamiento de las celdas de extracción

F) Potencia del extractor

$$\Rightarrow \text{Proc isoterma (PV=cte)} \quad Pot_{\text{teorica}} = 3.03 \cdot 10^{-5} \cdot P_{\text{celda}} \cdot Q \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{celda}}} \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow \text{Proc isentrópico (PV^K=cte)} \quad Pot_{\text{teorica}} = \frac{3.03 \cdot 10^{-5} \cdot 1.4}{0.4} \cdot P_{\text{celda}} \cdot Q \left[\left(\frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{celda}}} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} - 1 \right] \quad (4.14)$$

⇒ Suponemos normalmente P_{final} = 1 atm

Ventajas:

- Aumenta la biodegradación al aumentar la cantidad de aire en el suelo.
- Bajo mantenimiento.
- Bajo coste.

Inconvenientes:

- Necesidad de tratar las emisiones gaseosas.
- Sólo trabajan con contaminantes volátiles.
- Depende en gran medida de las características del suelo.

Air Sparging

Similar al anterior pero en este caso se inyecta aire (a veces O₂) en la zona saturada con lo cual se provoca el movimiento de contaminantes hacia la zona vadosa (no saturada) y se extrae de esta zona vadosa mediante extracción de los vapores del suelo (soil venting).

En este caso, la inyección de aire en la zona saturada tiene las siguientes funciones: Volatiliza y disuelve los COV en la zona saturada; añade aire u O₂ que puede ayudar también a la biorremediación, mueve por capilaridad los contaminantes hacia la zona vadosa y volatiliza los COV de la zona vadosa.

La presión a la que se debe inyectar el aire debe al menos: 1º) vencer la presión hidrostática de la columna de agua encima; 2º) dar la presión suficiente para que el aire se introduzca en la zona saturada por capilaridad.

Pinyección = P_{hidrost} + P_{capilaridad}

$$P_{\text{hidrost}} = \rho g h_{\text{hidrost}} \quad (4.15)$$

$$P_{\text{capil}} = \rho g h_{\text{capil}} \quad (4.16)$$

La h_{capil} se determina: $h_{\text{capilaridad}} = \frac{0.153}{r} \quad (4.17)$

h_{capil} = altura del capilar en cm

r = radio del capilar cm (Tabla 4.1)

Material	Tamaño grano (mm)	Radio del capilar (cm)
Grava gruesa	5-2	0.4
Grava fina	2-1	0.3
Arena muy gruesa	1-0.5	0.05
Arena gruesa	0.5-0.2	0.03
Arena fina	0.2-0.1	0.02
Limo	0.1-0.05	0.001
Arcilla	0.05-0.02	0.0005

Tabla 4.1. Valores de radio del capilar "r" en función del tipo de suelo.

Existen varias problemáticas asociadas:

Al paso de aire:

- Creación de caminos preferenciales
- Muy sensible a las heterogeneidades

Interacciones

- Volatilización de componentes reactivos
- Oxigenación que da lugar a proliferación microbiana

Energía necesaria para la inyección de aire.

La potencia necesaria es:

- Suponiendo compresión isotérmica (PV = kte) $Potencia_t = 3.03 \cdot 10^{-5} P_1 Q_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.18)$

- Suponiendo comp. isentrópica (PV^k = kte) $Potencia_t = \frac{3.03 \cdot 10^{-5} k}{k-1} P_1 Q_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (4.19)$

P_1 = presión inicial
 Q = flujo de aire

P_2 = presión final = presión mínima de inyección
 k = 1.4 (calor específico del gas)

Ej. Se quiere instalar una inyección de aire que echa $5 \text{ m}^3/\text{min}$ de aire, sobre cada una de las tres celdas de inyección. La altura de la columna de agua sobre el punto de inyección es de 10 m. El acuífero es fundamentalmente arena muy gruesa. Las pérdidas de presión por fricción en el sistema es e 1 psi. Determinar la potencia de la bomba.

Dato 1 atm = 14.7 psi.

Stripping con aire

Cuando la presión de vapor de los contaminantes presentes es demasiado baja para proceder a su eliminación mediante las técnicas expuestas en el anterior apartado, puede recurrirse a las técnicas de stripping. La base consiste en conseguir un aumento de las presiones de vapor de las sustancias contaminantes. El aire caliente se inyecta mediante unas barrenas helicoidales que perforan y mezclan el suelo. El aire se propaga a través del migrando hacia la superficie y se perforan unos pozos para extraer el aire mediante succión. Es un procedimiento sólo válido para extraer contaminantes volátiles (cómo mínimo con una presión de vapor de mercurio de 0,5mm) y de bajo peso molecular, como son: xileno, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo, etc.

Tras la extracción de los vapores se ha de proceder a su tratamiento, generalmente formado por una unidad de lavado en contracorriente, un ciclón, un sistema de enfriamiento en tres etapas (en el cual se retiran del flujo de gas, por condensación, el vapor de agua y los compuestos volátiles), un sistema de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles sobre filtros de carbono y, por último, unos compresores, que envían el aire, caliente, a la torre de proceso para ser inyectado de nuevo.

Esta técnica elimina satisfactoriamente una gran parte de los compuestos orgánicos volátiles de un suelo, requiriéndose tiempos de tratamiento mayores para aquellas sustancias con puntos de ebullición más elevados.

La rapidez y eficacia depende de la permeabilidad del suelo. Al disminuir esta se alargan los tiempos del tratamiento, con lo que aumentan los costes. También influye el estado de humedad del suelo. Así cuanto más seco se encuentre más fácilmente será atravesado por el flujo extractante. Los suelos que presentan contenidos moderados de arcilla (baja capacidad de adsorción) pueden ser tratados recurriendo a esta técnica, si bien, a medida que aumenta la cantidad de arcilla presente disminuye la conveniencia económica del proceso.

En algunas ocasiones se ha utilizado una técnica que consiste en inyectar a presión una disolución acuosa espesada, o gelificada, junto a un material granulado (arenas). Al inyectar a gran presión el fluido se producen fracturas que el material rellena y de esta manera se evita que se puedan volver a cerrar la fractura.

Como conclusión, la técnica de stripping con aire caliente es una alternativa muy atractiva, desde el punto de vista económico y de eficacia de proceso, especialmente cuando los tiempos de tratamiento necesarios no tengan que ser muy prolongados.

En general el sistema se puede describir según la Figura 4.5.

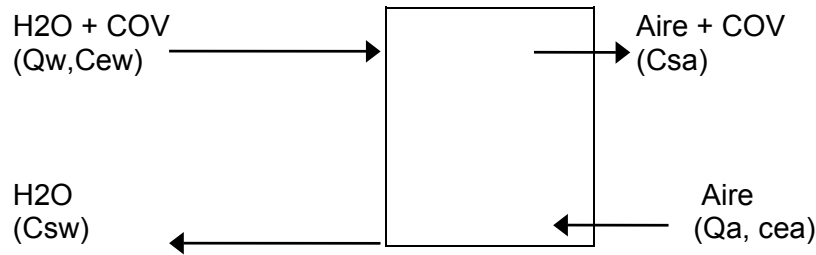


Figura 4.5. Esquema del stripping con aire.

$$Q_w (C_{ew} - C_{sw}) = Q_a (C_{sa} - C_{ea}) \quad (4.20)$$

Suponemos: $C_{sw} = 0$ y $C_{ea} = 0$ con lo cual Rend 100 %.

$$Q_w (C_{ew}) = Q_a (C_{sa}) \quad (4.21)$$

y por la Ley de Henry: $C_{sa} = H (C_{ew})$

con lo cual

$$Q_w (C_{ew}) = Q_a H C_{ew} \quad (4.22)$$

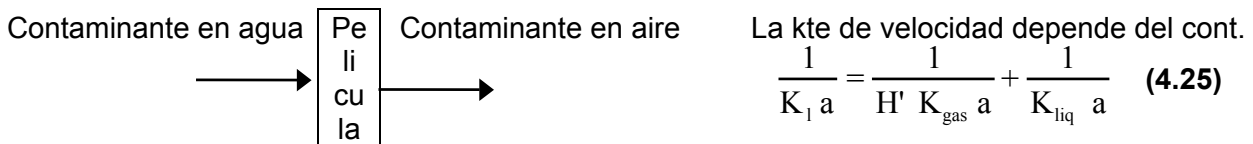
$$H = Q_w / Q_a \quad \text{Eq ideal} \quad (4.23)$$

Se define R (factor de Stripping) como

$$R = H Q_a / Q_w \quad (4.24)$$

y este debe ser > 1 para que exista stripping.

Exponiendo brevemente las transferencias que existen:



K = kte de transf de masa del contaminante

Se supone el aire (a esa T) insoluble en agua.

La velocidad a la Transf. de masas: $M = \frac{Q_w}{B} \left(\frac{dC}{dz} \right)$ $B = \text{area sup cto}$ (4.26)

Por otra parte,

$$M = K_1 a (C - C_{eq}) \quad (4.27)$$

y si consideramos condiciones ideales $C_{eq} = H (C_{ea})$ (4.28)

Por lo tanto,

$$\frac{Q_w}{B} \left(\frac{dC}{dz} \right) = K_1 a (C - C_{eq}) \quad (4.29)$$

si se realiza una similitud a la destilación podemos ver que la profundidad a la que se ha de realizar el proceso depende de:

$$dz = \frac{Q_w}{B K_1 a} \left(\frac{dC}{C - C_{eq}} \right) \quad (4.30)$$

AUT NUT

AUT= Altura de la unidad de transferencia, NUT= Número de unidades de transferencia

Si se hace un balance en cualquier punto:

$$Q_a (C_{0a} - C_{ea}) = Q_w (C_{0w} - C_{sw}) \quad (4.31)$$

y se realizan las mismas suposiciones que antes,
 $C_{ea} = 0$; Rend 100 % y $C_a = C_{eq}$ w H queda que:

$$Q_a H C_{eq} = Q_w (C_{0w} - C_{sw}) \quad (4.32)$$

Por lo tanto, $C_{eq} R = (C - C_{salida})$ y sustituyendo en la ecuación anterior para el cálculo de NUT nos queda:

$$NUT = \int_s^e \frac{dC}{C - \left(\frac{C - C_s}{R} \right)} = \int_s^e \frac{dC}{C(R-1) - C_s} = \left(\frac{R}{R-1} \right) \ln \left(\frac{\left(\frac{C_s}{C_e} \right) (R-1) + 1}{R} \right) \quad (4.33)$$

Ventajas:

- Útil para grandes zonas de contaminación.
- Facilidad de operación.
- Espacio mínimo de ocupación.

Desventajas:

- Necesidad de tratamiento del gas.
- Largos tiempos de operación.
- Costes en calentamiento del aire.

Stripping con vapor

Similar al anterior, pero intentando aumentar aún más la eficacia de depuración, provocando un aumento de las presiones de vapor de las sustancias contaminantes, mediante el calentamiento del suelo que provoca la inyección en el mismo de vapor de agua. Adicionalmente, existe la posibilidad de extraer con el vapor parte de los compuestos contaminantes que sean solubles en agua. Durante la inyección del vapor, se genera en el suelo un frente de condensación dentro del cual el suelo alcanza temperaturas en el entorno de 100°C. La adición de vapor de agua no afecta de manera importante a las propiedades físicas del suelo. Ni el contenido en humedad, ni la densidad total sufren alteraciones significativas. Adicionalmente, las emisiones incontroladas desde el suelo, o en las instalaciones, son muy reducidas.

Los equipos de stripping con vapor de agua tienen dos elementos: una torre de proceso y un tren de proceso. La torre de proceso tiene la misión de descompactar el suelo, inyectar el vapor y recoger los volátiles extraídos. Los contaminantes volátiles, en forma de vapor, y el aire caliente que emergen del suelo, son recogidos bajo una cubierta, desde la cual se conducen al sistema de tratamiento de gases del tren de proceso.

El diseño de estos equipos se realizan igual que si fuera una destilación para la que no se tiene en cuenta la resistencia a la transf. de masa por lo que se puede realizar por el método de McCabe-Thiele.

Si se observa el esquema simple como una columna de destilación (Figura 4.6):

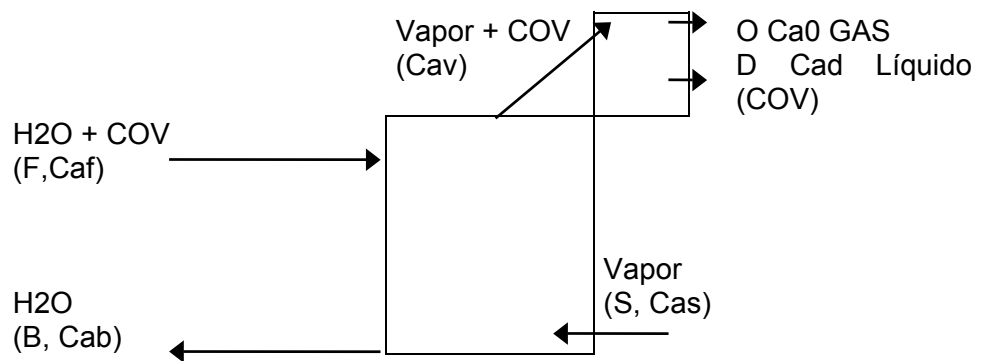


Figura 4.6. Esquema general de la columna de destilación.

Realizando un balance de masas:

$$F \text{ Caf} + S \text{ Cas} = B \text{ Cab} + O \text{ Ca0} + D \text{ Cad} \quad (4.34)$$

Si suponemos: $\text{Cas} = 0$; $\text{Cab} = 0$; $\text{Ca0} = 0$

El balance anterior queda reducido a:

$$F \text{ Caf} = D \text{ Cad} \quad (4.35)$$

Realizando un balance similar para las aguas

$$F (1-\text{Caf}) + S (1-\text{Cas}) = B (1-\text{Cab}) + O (1-\text{Ca0}) + D (1-\text{Cad}) \quad (4.36)$$

Si suponemos: $\text{Caf} = 0$ (Se supone líquido); $\text{Cas} = 0$; $\text{Cab} = 0$; $D = 0$; $O = 0$;

También el balance anterior queda reducido a:

$$F + S = B \quad (4.37)$$

Con lo cual se pueden deducir las cantidades de vapor que hay que añadir en función de la cantidad de contaminante del suelo.

4.3.2. Aireación

Se considera un método para contaminantes volátiles, normalmente orgánicos, en los que se aprovecha su capacidad para la volatilización pasiva. Existen varias técnicas, el suelo se excava y se vierte una fina capa, de unos 20 cm, sobre una superficie impermeable, o se puede favorecer la aireación mediante el arado de la capa superficial del suelo si la contaminación no es de fondo. Otros factores, como las temperaturas elevadas o la existencia de brisas o vientos, favorecen también la eliminación de compuestos orgánicos por volatilización. En ambos casos, para favorecer la volatilización continúa, se procede a la remoción periódica de dicho suelo. El riego también favorece el proceso ya que el agua disuelve los contaminantes y produce su desorción y al evaporarse los arrastra hacia la superficie. Además, la humedad acelera la actividad de los microorganismos. También al extender el suelo se aumenta su temperatura y se expone a la acción de los vientos, con lo que aumenta la volatilización. Su principal ventaja es su bajo presupuesto económico. Se trata de un proceso muy lento y no existe depuración de los contaminantes ya que son vertidos directamente a la atmósfera. No obstante, la mayoría de estos compuestos volátiles tienden a degradarse rápidamente en la atmósfera. Se pueden citar varios ejemplos en este sentido: los hidrocarburos reaccionan fácilmente con los radicales hidroxilo atmosféricos, degradándose en un plazo corto (1 día para el dodecano - 9 días para el benceno); los disolventes clorados industriales se descomponen con gran rapidez mediante un proceso fotolítico debido a las radiaciones ultravioletas. También puede establecerse ciertas técnicas de depuración de estos gases si se coloca sobre el suelo sistemas de recogida de gases para su posterior tratamiento.

Estas técnicas de descontaminación no suelen ser aconsejables en zonas urbanas o que tengan, de fondo, de antemano, concentraciones elevadas de contaminantes atmosféricos, a no ser que, como se ha mencionado anteriormente, el tratamiento se lleve a cabo en recintos cerrados, donde los vapores pueden ser recogidos y depurados en una unidad móvil adyacente.

En la Tabla 4.2 se enumeran las propiedades que influyen.

Prop. del suelo	Prop. de los contaminantes	Prop medioambientales
Permeabilidad	Constante de Henry	Temperatura
Porosidad	Solubilidad	Humedad
Distrib de aire	Coef de adsorción	Velocidad
Tamaño del grano	Concentración	Radiación
Humedad	Polaridad	Precipitación
pH	Presión vapor	Vegetación
Mat orgánica	Coef de difusión	
Densidad		

Tabla 4.2. Propiedades que influyen en el sistema

El movimiento de los COV es controlado por la difusión. La ley de Fick es la que describe mejor el tipo de transporte del vapor a través del suelo:

$$J = -D_v \frac{dC}{dz} \quad (4.38)$$

J flujo de vapor (mol/cm² s)

$$D_v \text{ Coef. de difusión en la zona vadosa (cm}^2/\text{s)} \quad D_v = \frac{a^{1/3} D}{\phi^2} \quad (4.39)$$

a porción de huecos ocupados por aire (adim)

ϕ Porosidad del suelo (vol huecos/vol total)

D = coef de difusión de la especie química (cm²/s)

C = concentración de vapor en el aire del suelo (mol/ cm³)

Z = distancia en la dirección de la difusión (cm)

El coeficiente de partición del carbón orgánico (K_{OC}), expresa la tendencia a ser absorbido a las partículas del suelo en la matriz del suelo, también se puede definir como la relación entre la cantidad de compuesto químico absorbido por unidad de peso de carbono en el suelo y la concentración de equilibrio del compuesto químico en la fase acuosa

$$K_{OC} = \frac{\mu\text{g absorbidos /g de carbono orgánico}}{\mu\text{g/ ml de solución}} \quad (4.40)$$

El coeficiente de partición para un contaminante en particular (K_p) se define como:

$$K_p = \frac{\text{Conc del contaminante en la superficie del suelo } (\mu\text{g/kg suelo) en el equil.}}{\text{Conc. de contaminante en la fase acuosa } (\mu\text{g/l de solución) en el equil.}} \frac{X}{C} \quad (4.41)$$

Si K_p es alto es más probable que un contaminante permanezca en el suelo

En soluciones diluidas, el equilibrio entre la fase gas y la fase líquida puede ser descrita por la ley de Henry, la de soluciones concentradas por la ley de Raoult.

Si se realiza un balance de masas.

$$CT = d_b Ca + V_w Cl + V_a Cv \quad (4.42)$$

CT= concentración de contaminante

d_b = densidad del suelo seco

Ca = Masa de contaminante absorbido por el suelo = $K_p Cl$ (4.43)

V_w = fracción volumétrica de agua en el suelo

V_a = fracción volumétrica de aire en el suelo

Cl = Concentración de contaminante asociado a la fase líquida

Cv= Concentración de contaminante asociado a la fase vapor = $H' Cl$

H' = Constante de Henry

Por ello si sustituimos

$$C_T = d_b (K_p C_l) + \frac{V_w (C_v)}{H'} + V_a C_v = d_b \frac{(K_p C_v)}{H'} + \frac{(V_w C_v)}{H'} + V_a C_v \quad (4.44)$$

$$C_T = \left[d_b \frac{K_p}{H'} + \frac{V_w}{H'} + V_a \right] C_v = R_v C_v \quad R_v = \text{coef de partición del vapor} \quad (4.45)$$

Para el líquido

$$C_T = d_b (K_p C_1) + (V_w C_1) + V_a H' C_1 = [d_b (K_p) + (V_w) + V_a H'] C_1 \quad (4.46)$$

$$C_T = R_1 C_1 \quad R_1 = \text{coef de partición del líquido}$$

Ventajas:

- Bajo coste.
- Muy bajo nivel tecnológico.

Inconvenientes:

- Sólo para determinado tipo de compuestos.
- Poco control sobre la descontaminación.
- Es necesario la remoción periódica de dicho suelo.
- Proceso muy lento.
- No existe depuración de los contaminantes ya que son vertidos directamente a la atmósfera. No obstante, la mayoría de estos compuestos volátiles tienden a degradarse rápidamente en la atmósfera.

4.4. Técnicas de transformación

Básicamente se utilizan cinco métodos para la recuperación de los suelos contaminados:

- Tratamiento químico
- Tratamiento electroquímico
- Tratamiento térmico
- Tratamiento microbiológico

4.4.1. Tratamiento químico

El objetivo de estos tratamientos es la transformación/degradación de los contaminantes por reacciones químicas. Comúnmente se trata de reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos, compuestos clorados o metales pesados.

4.4.1.1. Oxidación química

El objetivo de estos tratamientos es la detoxificación de los suelos por transformación química de sus componentes mediante la adición de un agente oxidante. Ello se consigue, por ejemplo, transformando los compuestos orgánicos en dióxido de carbono y agua u otro compuesto menos tóxico que el original y los inorgánicos a un estado de oxidación alto. Ello incluye la posibilidad de que la transformación sea hacia otros compuestos intermedios susceptibles de ser tratados por otro proceso posteriormente, por ejemplo, un tratamiento biológico.

La oxidación química es un proceso que se viene aplicando a un amplio rango de productos: moléculas orgánicas del tipo de C.O.V. clorados, mercaptanos y fenoles y compuestos inorgánicos como el cianuro.

Los agentes oxidantes más utilizados son el oxígeno y el agua oxigenada como componentes unitarios o combinados. En ambos casos se utiliza junto con rayos UV en la etapa final de recuperación de contaminantes de las aguas residuales (activa la formación de radicales hidroxilos).

Es un método utilizado fundamentalmente en suelos contaminados con aldehidos, ácidos orgánicos, fenoles, cianuros y plaguicidas organoclorados. Es una técnica utilizada preferentemente in situ, inyectando el agente depurador a zonas profundas mediante barrenas huecas, o a veces, simplemente mediante un laboreo apropiado del terreno.

La oxidación química es un proceso que no tendrá interés desde el punto de vista económico si hay presentes otras sustancias reductoras (generalmente orgánicas) que consuman al agente oxidante o que originan productos de reacción indeseados con el oxidante en vez de destruirse.

A la hora de llevarla a la práctica, la oxidación química ex situ es un proceso que puede realizarse en tanques mixtos o en reactores de flujo pistón con la inyección y salida del efluente y del oxidante en contracorriente, o bien se dosifica el oxidante en el interior del agua contaminada. En cualquier caso habrá que conseguir una mezcla completa del efluente líquido residual con el agente oxidante mediante:

- Oxidación mecánica
- Caída de presión
- Burbujeo dentro del tanque

La existencia de una mezcla completa en el reactor impide la aparición de zonas de oxidación incompleta en el tanque y minimiza así el tiempo de contacto y con ello reduce también la dosis requerida de oxidante para una concentración dada del contaminante en el efluente.

Los oxidantes más utilizados son, como decimos, el aire, el oxígeno y el H_2O_2 . Si se utiliza O_3 , lo que se hace es pasar O_2 (aire) por un arco eléctrico donde se generan dos radicales $\text{O}\cdot$ que se recombinan con O_2 para dar O_3 . El ozono debe utilizarse inmediatamente dada su inestabilidad en condiciones ambientales normales.

Existe una serie de parámetros que deben tenerse en cuenta para la aplicación de técnicas de oxidación química, que por otro lado, son los habituales de las reacciones redox: la energía libre de las reacciones, potenciales de oxidación-reducción, temperatura, pH, catalizadores, presencia de otras sustancias que afecten al equilibrio redox. Todo habrá de tenerse en cuenta a la hora de establecer la relación coste/rendimiento.

El H_2O_2 funciona de forma similar al O_3 generando un radical $\cdot\text{OH}$: $\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$, que pueden reaccionar con el peróxido y producir más radicales: $\cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{ROH}$. Existe numerosa bibliografía sobre la aplicación del H_2O_2 a suelos y efluentes líquidos que se pueden tratar como ejemplos en trabajos para clase y que no entraremos aquí, y también con el uso o no de metales como catalizadores (hierro fundamentalmente como Fe^{2+}).

La efectividad del H_2O_2 puede mejorarse mucho utilizando radiación UV, aunque depende mucho de los componentes orgánicos a destruir.

Los reactivos se inyectan y mezclan mediante bombas, los productos se recogen en las aguas residuales

Se supone reacción de primer orden y que sigue la ley de Arrhenius

$$\frac{C_s}{C_e} = e^{-k t} = e^{-k(V/Q)} \quad (4.47)$$

C = concent. de contaminante

t = tiempo de reacción

k = cte de reacción

V = vol de suelo a oxidar

Q = flujo de agua obtenido

Ej. Se utiliza un equipo H_2O_2 para eliminar TCE de un suelo (400 ppb). En una planta piloto se observó que en 2 minutos, que es el tiempo en el que tarda en recorrer el volumen requerido, se pasó de 400 a 16 ppb. Pero para que un suelo se considere descontaminado ha de estar por debajo de los 3,2 ppb. Suponiendo que el sistema se comporta como un reactor ideal de flujo pistón y la reacción es de primer orden. ¿Cuántas veces habrá que añadir el oxidante para conseguirlo?

Ventajas:

- Tratamiento ex situ o in situ.
- Idealmente (en exceso de oxidante) el proceso de oxidación transforma compuestos orgánicos en dióxido de carbono, agua e iones cloro si es organoclorado.
- Posibilidad de transformación hacia otros compuestos intermedios susceptibles de ser tratados por otro proceso, por ejemplo, un tratamiento biológico.
- Pueden tratarse contaminantes con baja solubilidad.
- Utilización en suelos con baja conductividad ($<10^{-5}$ cm/s).

Inconvenientes:

- Inviabiles si hay presentes otras sustancias reductoras (generalmente orgánicas) que consuman al agente oxidante o que originan productos de reacción indeseados con el oxidante en vez de destruirse.
- Coste alto.
- Requiere alto contacto reactivo-contaminante.
- Puede existir precipitación durante la oxidación que baja la permeabilidad del suelo.
- Generación de calor.
- Se necesitan grandes cantidades de oxidantes.
- Posibilidad de oxidaciones incompletas con intermedios muy contaminantes.

4.4.1.2. Descloración con APEG

Una de los contaminantes más peligrosos son los compuestos orgánicos clorados. Para evitar la formación de este tipo de compuestos se procede a la deshalogenación de los suelos. El proceso consiste en quitar el halógeno del resto de contaminante a través de una reacción química. Una de las tecnologías de deshalogenación es con polietilenglicol. Consiste en la aspersión de polietilenglicol, viscoso y difícilmente miscible con el suelo, con el objeto de desclorar zonas superficialmente contaminadas con vertidos de hidrocarburos en los que existan PCBs. El PEG

tiene mayor eficacia si la temperatura del suelo es elevada. La gran ventaja de esta técnica y su aplicabilidad proviene de la posibilidad de emplearse en combinación con otros tratamientos. Esta en estudio un proceso innovador con polietilenglicolato de potasio (KPEG).

El proceso de tratamiento se produce en dos etapas. Durante la primera etapa el suelo y los reactivos son mezclados formándose una lechada en el suelo. La mezcla homogénea alcanza temperaturas de hasta 150°C por lo que se descomponen los compuestos orgánicos y el cloro se une al polietileno produciéndose su estabilización. El tiempo de reacción puede estar en todo lugar de 1 para 5 horas dependiendo de la concentración y capacidad de adsorción del suelo.

Ventajas:

- Posibilidad de emplearse en combinación con otros tratamientos.
- Estabilización y extracción de los Cl.

Inconvenientes:

- El PEG tiene mayor eficacia si la temperatura del suelo es elevada.
- Dificultad en buena transferencia suelo-PEG.

4.4.1.3. Descloración por adición de CaO

Esta técnica, suele emplearse para desclorar suelos contaminados por PCBs. La base consiste en someter al suelo a un pH 9-11 y calentarlo lo que provoca una descloración de los PCBs presentes. Para ello se inyecta o mezcla CaO (también puede utilizarse Ca(OH)₂ o NaOH, pero aportan menos calor) al suelo. En general ocurre un proceso de volatilización, debido al calor suministrado. El porcentaje real de degradación de PCBs es muy bajo, afectando tan sólo a los PCBs con un grado de cloración intermedio.

Ventajas:

- Más económico que el anterior
- Mejor transferencia de masas

Inconvenientes:

- Bajo porcentaje de degradación de PCBs
- Contaminación del aire

4.4.2. Tratamiento electroquímico

Esta técnica está basada en el movimiento de iones en una disolución acuosa, en el suelo, cuando se les somete a un campo eléctrico. Por lo que el desplazamiento de los contaminantes se logra mediante la creación de campos eléctricos.

Es un procedimiento a realizar in situ. La técnica consiste en la introducción de los electrodos, de grafito (más eficaces que los metálicos debido a la problemática de corrosión de éstos).

Los contaminantes fluyen desde un electrodo a otro siguiendo las líneas del campo eléctrico. Para favorecer el movimiento se puede añadir una fase acuosa. El soluto se desplazará desde el ánodo hacia el cátodo, debido a su carga neta positiva, creándose un frente ácido en el ánodo. Los aniones (CN⁻, CrO₄⁻², Cr₂O₇⁻², etc.) se moverán en dirección al ánodo. Se trata de un transporte

masivo a través de los poros grandes y pequeños, a diferencia de lo que ocurre con los métodos de lavado y arrastre que apenas actúan sobre los microporos.

El agua cercana al cátodo es bombeada junto con los iones disueltos, mientras que en el ánodo se infiltra agua con electrolitos en disolución (HCl, NaCl) con objeto de reponer los iones retirados y evitar un desequilibrio químico.

Se sitúan sistemas de electrodos instalados en el suelo en una formación cuadrangular y conectada a un sistema de suministro de corriente. Cada sistema de electrodos contiene una bomba de inyección de agua, un electrodo, y diversos controladores y sensores. Los electrodos se recubren exteriormente, la cubierta exterior de cerámica porosa por el que pasan tanto la electricidad como los contaminantes. Posteriormente se provoca un vacío cercano que hace que el agua saturada fluya hacia este punto. Los iones son entonces bombeados a la superficie. Este sistema tiene como dificultad que la tierra cerca del ánodo se seca ya que la mayor parte fluye hacia el cátodo. Esto puede retrasar el proceso provocando periodos mucho más largos de tiempo para descontaminar. Para evitar esto se añaden ciertas cantidades de agua en zonas cercanas al ánodo. Un problema importante son los objetos de metal enterrados ya que son capaces de desviar las corrientes de flujo. Otra limitación puede surgir si las concentraciones de contaminantes son demasiado bajas ya que las cantidades de energía son progresivamente mayores. Entre las ventajas del proceso está el que es un proceso in situ que permite tratar pequeñas parcelas siendo fácilmente escalable. Se necesitan energías comparables a las necesarias para la excavación y transporte del terreno.

Esta técnica ha resultado útil en suelos contaminados con metales pesados, fundamentalmente con Cu, Zn, Pb y As.

La movilización de los contaminantes es debida a los fenómenos de: migración, electroósmosis y electroforesis.

- **Migración:** Se trata de una movilización en forma iónica de los contaminantes a través del campo eléctrico. Representa el movimiento de las partículas en disolución con comportamiento iónico.
- **Electroósmosis:** Movimiento del líquido en relación a las superficies sólidas del campo eléctrico. Se produce la movilización del líquido en masa como consecuencia de la interacción con las paredes de los poros. En las superficies desequilibradas de las partículas del suelo predominan las cargas negativas y atraen al líquido hacia el cátodo que se comporta como si fuese un gran catión. Es este el efecto más importante.
- **Electroforesis:** Representa el desplazamiento de una partícula coloidal cargada en suspensión en un líquido. Es el que tiene menor efecto en el desplazamiento de los contaminantes.

El conjunto de estos mecanismos provoca que los contaminantes se desplacen en el campo eléctrico.

Este procedimiento tiene la ventaja que, al estar regido el movimiento del fluido por campos eléctricos, apenas si influye en la depuración la textura ni la permeabilidad (parámetros limitantes

de muchos de los otros tratamientos) por lo que puede ser aplicada en la mayor parte de los tipos de suelo, incluidos los arcillosos.

También puede ser usada en combinación con la remediación biológica en casos en donde los contaminantes orgánicos son demasiado insolubles o tienen una relación de masa/carga demasiado grande. El problema clásico para la biorremediación de suelos ha sido la falta de oxígeno y nutrientes, así como la necesidad de temperaturas un tanto más elevadas que la ambiente. El calentamiento del suelo debido al paso de la corriente eléctrica, aunado a la promoción del movimiento de microorganismos en un campo eléctrico (después de todo, los microorganismos también poseen una cierta carga superficial) y a la posibilidad de proveerlos de nutrientes y de oxígeno mediante el líquido añadido en el tratamiento electroquímico, hacen que esta tecnología pueda combinarse bien con la remediación biológica. Asimismo, la corriente eléctrica impuesta puede dirigir el movimiento de los microorganismos para efectuar localizadamente su acción de remediación.

Los inconvenientes principales son:

- Los metales enterrados hacen desviar las líneas de flujo.
- Necesita gran nivel de seguridad.
- La tierra cerca del ánodo se seca ya que la mayor parte fluye hacia el cátodo (lentitud del proceso).
- Si las concentraciones de contaminantes son demasiado bajas las cantidades de energía son progresivamente mayores.
- Aunque el gran inconveniente es que se trata de una técnica cara.

4.4.3. Tratamiento térmico

El procesamiento térmico puede definirse como la conversión de los componentes del suelo contaminado en productos de conversión gaseosos, líquidos y sólidos, con la simultánea o subsiguiente adición de energía en forma de calor. La conversión térmica no es un método de eliminación total porque la mayoría de los materiales sólidos provocan cenizas residuales.

4.4.3.1. Incineración

Los sistemas de procesamiento térmico pueden clasificarse en base a sus requisitos de oxígeno: combustión con aire en exceso (Incineración), gasificación, pirólisis. En tratamiento de suelos el sistema más utilizado es el de incineración.

Los objetivos del tratamiento térmico pueden ser los siguientes:

- Reducción de volumen/destrucción de componentes peligrosos: Dependiendo de su composición la incineración reduce el volumen del residuo aproximadamente en un 30%. Esto conlleva ventajas ambientales y económicas puesto que requiere menos demanda de espacio de depósito de seguridad o eliminación final.
- Estabilización del suelo: las cenizas del incinerador son considerablemente más inertes que el material de entrada, debido a la oxidación de los componentes orgánicos del residuo. Esto implica una reducción de las exigencias de gestión final.

- Desinfección de residuos: la incineración asegura la destrucción de patógenos previa a la eliminación final.

Se trata de un tratamiento ex situ. En la incineración la combustión de los contaminantes se consigue sometiendo al suelo a altas temperaturas (alrededor de 1000°C). Los residuos podrán tener o no el poder calorífico suficiente para mantener la combustión a una temperatura específica. Los cálculos del sistema de incineración deben comenzar con una determinación del poder calorífico. El equipo más común usado para determinar el poder calorífico de una muestra de material es la bomba calorimétrica de oxígeno.

Los parámetros básicos en la incineración son:

- Temperatura del incinerador.
- Ratio alimentación del residuo.
- Concentración componentes orgánicos peligrosos.
- Ratio de flujo de aire en la combustión.
- Ratio de alimentación del combustible auxiliar.
- Contenido de cloro, compuestos corrosivos y cenizas.
- Pérdida de carga del lavador.
- Tiempo de residencia de los residuos en el horno
- Tiempo de residencia de los gases y escorias

Cuando los productos de combustión de un proceso de incineración contienen componentes indeseables, se requiere un tratamiento secundario tal como: cámara de post-combustión, lavadores, filtros, etc., para disminuir las concentraciones a niveles aceptables antes de lanzarlos a la atmósfera. Los efluentes sólidos y líquidos procedentes del tratamiento secundario requerirán ocasionalmente un tratamiento previo a su eliminación final.

El tratamiento se desarrolla en dos fases. En una primera se oxidan la mayor parte de los contaminantes. El proceso se completa en la segunda fase en la que se mantiene al suelo a altas temperaturas durante el tiempo necesario para conseguir la destrucción completa de los contaminantes y se eliminan todos los gases. Para depurar los gases residuales se incorpora un sistema de limpieza.

Las transformaciones de los componentes en el proceso de incineración se presentan en la Tabla 4.3.

Componentes en el residuo	Subproducto	Estado
Carbono	Cenizas	S
Oxígeno	CO ₂	G
Hidrógeno	Vapor agua	G
Halógenos	Acidos halogenados/Br ₂ /Cl ₂	G
Azufre	Oxidos de azufre	G
Nitrógeno	Oxidos de nitrógeno	G
Fósforo	Pentóxido de fósforo	G
Metales	Oxidos metálicos	S
Metales alcalinos	Hidróxidos	S
Inquemados		G

Tabla 4.3. Reacciones en el proceso de incineración.

En la práctica es necesario utilizar oxígeno adicional para aumentar la mezcla y las turbulencias, asegurando que el aire pueda llegar a todas las partes del residuo. La relación entre el aire real introducido y la cantidad teóricamente necesaria se denomina coeficiente en exceso de aire (combustión con exceso de aire); para una instalación de incineración su valor varía entre 1,5-2,5. Asimismo, el aire en exceso afecta a la temperatura y composición de los productos de la combustión: gases de chimenea. Al aumentar el porcentaje de aire la temperatura de combustión disminuye, y la temperatura de los gases a la salida afecta a la composición y olores.

Los cuatro subsistemas que componen el sistema de incineración de residuos son:

- (1) Preparación y alimentación
- (2) Cámara de combustión
- (3) Control de la contaminación
- (4) Manejo de residuos y cenizas

Preparación del residuo y alimentación

Para incinerar suelos en los que el poder calorífico es bajo normalmente se requiere un combustible suplementario también se puede mezclar con otro residuo de alto poder calorífico. El mezclado puede realizarse mezclando los residuos antes de ser alimentados a la cámara de combustión. El mezclado supone un mejor control de la combustión y limita el potencial para la formación periódica de compuestos nocivos en los gases de combustión. Los componentes son alimentados al incinerador mediante diversos dispositivos mecánicos, tales como espolones hidráulicos o pistones aunque la mayor parte de los mismos se alimentan almacenados en tambores.

Cámaras de combustión

Las más utilizadas en suelos son las incineradoras tipo:

a) *Incinerador de hogar fijo*. Los incineradores de hogar fijo, también llamados de aire controlado o incineradores pirolíticos son la tercera tecnología en uso para incineración. Estas unidades emplean un proceso de combustión en dos fases: en la primera el residuo es bombeado a la cámara primaria y quemado con defecto de aire del 50 al 80% del estequiométrico, esta condición hace que la mayoría de la fracción volátil del residuo sea vaporizado por el calor endotérmico provisto por la oxidación de la fracción de carbono fijo. El humo resultante y los productos pirolíticos consisten fundamentalmente en metano, etano, y otros hidrocarburos, CO y productos de combustión pasan a la cámara secundaria. En esta cámara se inyecta aire adicional para completar la combustión, que puede ocurrir espontáneamente o a través de la adición de combustible suplementario. La adición de aire secundario, exceso total de aire para incineradores de hogar fijo, está en el rango de 100 a 200%.

b) *Horno rotatorio*. Los incineradores de horno rotatorio son más versátiles en el sentido de que son aplicables a la destrucción de varios tipos de residuos. El horno rotatorio es un cilindro horizontal con una cubierta refractaria. La rotación provoca el transporte de los residuos y realza la mezcla. El suelo puede moverse en contracorriente o en co-corriente con el flujo de gas. El tiempo de residencia de los suelos en el horno es generalmente de 0.5 a 1.5 horas. Esto es controlado por la velocidad de rotación del horno (típicamente 0.5 a 1 rpm), la velocidad de alimentación, y en algunos casos, la inclusión de presas internas para retardar la velocidad de movimiento del residuo a través del horno.

4.4.3.2. Desorción térmica

El objetivo de la técnica es aumentar la volatilidad de los contaminantes mediante su calentamiento. Esta técnica está basada en el mismo principio que el microondas, en un campo eléctrico alterno, los dipolos irán orientándose alternativamente en la dirección del campo. Pero si las frecuencias de trabajo están en un cierto rango de las ondas de radio, los dipolos no son capaces de alinearse del todo con la dirección cambiante del campo, y resuenan en un punto próximo produciendo un desprendimiento de calor. Además, se produce una disipación adicional de energía debida a la resistencia óhmica. Normalmente, el dipolo que se agita, es la molécula de agua. Cuando el suelo está seco, el fenómeno que actúa es la resistencia óhmica.

Ambos, las altas frecuencias y la resistencia eléctrica provocan un aumento de la temperatura del suelo que hacen muy efectiva la desorción de los compuestos orgánicos, fundamentalmente en zonas de baja permeabilidad y zonas muy arcillosas. Mediante estas técnicas se provoca: Un incremento en la presión de vapor y la difusividad, un incremento en la permeabilidad efectiva entre el vapor de agua y el contaminante y la posterior desorción del vapor de agua generado junto el contaminante extraído.

Normalmente se selecciona una radiofrecuencia capaz de excitar las moléculas presentes y producir calor. Este calor es el que es capaz de volatilizar los compuestos orgánicos volátiles. Normalmente se utiliza una radiofrecuencia de 6,78 MHz. En el proceso se liberan gases que se recogen en una cubierta dispuesta sobre toda la instalación para su posterior depuración. Con estas instalaciones pueden alcanzarse temperaturas en el suelo de hasta 400°C.

Ventajas:

- Muy efectiva para contaminantes orgánicos.
- Requiere menos energía que incineración.
- Menor deterioro del suelo que en incineración.
- Puede ser utilizada en combinación con otras técnicas, como la aireación o volatilización in situ.

Inconvenientes

- No efectiva para metales.
- La humedad del suelo puede ser limitante.
- Necesidad de trat. de gases.
- Pueden existir interferencias con limos y arcillas para la desorción.

Con estas técnicas se puede tratar la contaminación producida por compuestos orgánicos volátiles (con un peso molecular no muy elevado, como los lubricantes, aceites minerales, gasolinas, etc) y determinados metales pesados volátiles como es el caso del mercurio. Con esta técnica hay que controlar el paso de los contaminantes a la fase gaseosa, por ejemplo se pueden eliminar en una cámara de combustión o fijarlos sobre carbono activado.

Estos métodos presentan el inconveniente de que el suelo queda completamente transformado, sin materia orgánica, sin microorganismos, sin disoluciones.

4.4.4. Tratamientos microbiológicos

Consiste en potenciar el desarrollo de microorganismos (biorremediación) o plantas (fitorremediación) con capacidad de degradación de contaminantes. Para favorecer las acciones bióticas se pueden mejorar determinadas condiciones edáficas, añadiendo nutrientes, agua, oxígeno y modificando el pH.

4.4.4.1. Biorremediación

Se puede o favorecer la actividad de los microorganismos presentes o introducir nuevas especies. En general, la mayoría de los contaminantes orgánicos se degradan en condiciones aerobias. Sin embargo hay determinados compuestos, como los alifáticos clorados que resisten bien en condiciones aerobias pero son fácilmente degradados en las anaerobias. Otros como de los PBCs, se degradan primero en condiciones anaerobias, produciéndose la descloración de manera rápida, y luego la degradación prosigue bajo condiciones aerobias. Estos métodos son adecuados para la remediación de contaminantes orgánicos, tales como hidrocarburos, al hacer uso de la facultad de diferentes microorganismos de degradar sustancias orgánicas al aprovecharlas como fuente de energía.

Los sistemas básicos de tratamiento biológico pueden ser de los tres tipos:

In situ: Por este sistema se adicionan y mezclan los microorganismos al suelo y, a la vez, se le añaden los nutrientes necesarios para mantener el equilibrio químico. Periódicamente se le añade aire, bien mediante arado si la contaminación es superficial o mediante inyección de aire al subsuelo y volatilización posterior de este. El tratamiento in situ se usa en suelos permeables cuando la contaminación afecta a los horizontes subsuperficiales. Se perforan unos pozos por los que se inyectan el agua con los microorganismos y los nutrientes. Se bombea el agua contaminada hacia la superficie, se depura y se vuelve a iniciar el ciclo.

On site: Son las llamadas biopilas. Se extrae el suelo y se dispone en pilas las cuales se voltean o se le añaden aire mediante bombas realizándose un proceso similar al del compostaje de residuos aunque con menor velocidad debido a la menor concentración de nutrientes. También el suelo puede ser excavado y depositado sobre unas piscinas con fondo arenoso y revestidas de un material impermeable, como por ejemplo, una capa plástica, y con un sistema de drenaje del agua. La superficie se riega con una solución enriquecida en nutrientes, a las que se le habrán añadido los microorganismos.

Ex situ: Es donde se obtienen los mejores resultados. Según esta técnica el suelo contaminado es llevado a unos fermentadores, grandes cilindros que giran sobre su eje para agitar el suelo. Durante el tratamiento se añade oxígeno y nutrientes, en condiciones de temperatura controlada.

La velocidad de descomposición por los organismos va a depender de la estabilidad del contaminante. Por otra parte, como los microorganismos son los agentes responsables de las transformaciones que tienen lugar durante el proceso de degradación biológica del suelo contaminado, todos los parámetros que afecten a la evolución de los microorganismos afectarán también al proceso de degradación biológica del suelo contaminado.

Los parámetros que afectan a sistemas biológicos son muchos pero los más importantes son: temperatura, humedad, pH, aireación, y otros relativos a la naturaleza del sustrato. Todos estos

parámetros están influenciados por las condiciones ambientales, el tipo de residuo a tratar y por el sistema de degradación biológica del suelo contaminado elegido.

Los parámetros fundamentales del proceso son:

Temperatura: Si las condiciones son las adecuadas, comienza la actividad microbiana. Con el crecimiento de los microorganismos, aumenta el calor generado por éstos aumentando la temperatura. El síntoma más claro de la incidencia de esta actividad es el incremento de la temperatura en la masa del suelo. La temperatura es el parámetro que mejor puede representar el proceso en su conjunto ya que se ha comprobado que pequeñas variaciones de temperatura afectan más a la actividad microbiana que pequeños cambios en humedad, pH o C/N. Cada especie de microorganismo tiene un intervalo de temperatura óptima en el que la actividad es mayor y más efectiva, (15-40 °C para los organismos mesófilos; 40-70 °C para los termófilos). Los organismos que resulten beneficiados a una temperatura concreta son los que mayormente descompondrán la materia orgánica del residuo produciéndose un desprendimiento de calor. La frecuencia con la que se produce la adición de aire a la biopila o al subsuelo (ya sea con volteos o inyección de aire a presión) afecta a la temperatura de la misma, por lo que hay que buscar el número de adiciones idóneas para que la masa adquiera la temperatura adecuada para la maximización de la actividad microbiana.

Humedad: La humedad ha sido calificada como el más importante criterio de optimación del proceso de degradación biológica del suelo contaminado. Siendo este un proceso biológico de descomposición de la materia orgánica, la presencia de agua es imprescindible para las necesidades fisiológicas de los microorganismos, ya que es el medio de transporte de las sustancias solubles que sirven de alimento a las células y de los productos de deshecho de la reacción. La humedad (contenido en agua) de la masa de degradación biológica del suelo contaminado debe ser tal que el agua no llegue a ocupar totalmente los poros de dicha masa y permita la circulación tanto del oxígeno (ya que el proceso debe desarrollarse en condiciones aerobias), como de otros gases producidos en la reacción. La humedad óptima para el crecimiento microbiano están entre 50-70%; la actividad biológica decrece mucho cuando la humedad está por debajo del 30%; por encima del 70% el agua desplaza al aire en los espacios libres existentes entre las partículas, se reduce por tanto la transferencia de oxígeno, produciéndose una anaerobiosis. Cuando las condiciones se hacen anaerobias, se originan malos olores y disminuye la velocidad del proceso. El exceso de humedad puede ser reducido con una mayor aireación. A su vez, con un buen control de la humedad y de la aireación, puede llevarse a cabo el control de la temperatura. Esto es debido a que durante el proceso de degradación biológica del suelo contaminado se debe llegar a un equilibrio entre los huecos entre partículas (de tamaño variable) que pueden llenarse de aire o de agua. Se ha establecido que el proceso de degradación biológica del suelo contaminado ocurre con mayor rapidez (mayor consumo de oxígeno) cuando el valor del espacio del aire libre era 30-35%, independientemente de la naturaleza del suelo.

pH: El pH tiene una influencia directa en el proceso de degradación debido a su acción sobre la dinámica de los procesos microbianos. En muchos trabajos se usa este parámetro para estudiar la evolución en procesos de degradación biológica sin embargo su medida, que se realiza en el laboratorio sobre el extracto acuoso de las muestras tomadas en las pilas, es sólo una aproximación del pH in situ. Es conveniente seguir la evolución del pH del proceso, ya que si en algún momento del proceso se crean condiciones anaeróbicas, hay una liberación de ácidos

orgánicos de cadena corta que provocan su descenso, por lo tanto el seguimiento del pH ofrece una medida indirecta de la aireación de la mezcla.

Oxígeno: Para el correcto desarrollo del proceso de degradación biológica del suelo contaminado es necesario asegurar la presencia de oxígeno, ya que los microorganismos que en él intervienen son aeróbicos. Tanto la degradación en biopilas como en el propio suelo, presentan porcentajes variables de oxígeno en la atmósfera de sus espacios libres: la parte más externa contiene casi tanto oxígeno como el aire (18-20%); hacia el interior el contenido de oxígeno va disminuyendo mientras que el de dióxido de carbono va aumentando, hasta el punto de que a una profundidad mayor de 60 cm, el contenido de oxígeno puede estar entre 0,5 y 2%. Para conseguir que las diferentes etapas se desarrollen en condiciones aeróbicas, los microorganismos existentes deben tener oxígeno suficiente, ya que una aireación insuficiente provoca una sustitución de los microorganismos aeróbicos por los anaerobios con el consiguiente retardo en la descomposición, la aparición de H₂S y la producción de malos olores. El exceso de ventilación podría provocar el enfriamiento de la masa y una alta desecación con la consiguiente reducción de la actividad metabólica de los microorganismos. La cantidad de aire que habría que adicionar a una pila es dependiente de la concentración de oxígeno en la masa. La medida de la concentración de oxígeno requiere equipos costosos, pero puede también realizarse de una manera indirecta mediante las medidas de temperatura y humedad.

Tamaño: El tamaño inicial de las partículas del suelo que componen la masa de la biopila es un importante parámetro para la optimización del proceso, ya que cuanto mayor sea la superficie expuesta al ataque microbiano por unidad de masa, más rápida y completa será la reacción. Por lo tanto el desmenuzamiento del material facilita el ataque de los microorganismos y aumenta la velocidad del proceso. Un pequeño tamaño de partícula inicial provoca una gran superficie de contacto para el ataque microbiano pero reduce el espacio entre partículas y aumenta las fuerzas de fricción. Esto limita la difusión de oxígeno hacia el interior y de dióxido de carbono hacia el exterior, lo cual restringe la proliferación microbiana, y puede dar lugar a un colapso microbiano al ser imposible la aireación por convección natural. En la práctica, un producto muy fino no es aconsejable por riesgos de compactación. Este proceso, no es viable en el caso de degradación in situ. Las dimensiones consideradas óptimas son distintas según el criterio de distintos autores: entre 1-5 cm.

Relación C/N: Para una correcta degradación en el que se aproveche y retenga la mayor parte del C y del N, la relación C/N del material de partida debe ser la adecuada. Teniendo en cuenta que los microorganismos utilizan 30 partes de C por cada una de N, la relación C/N óptima es 30 aunque según algunos autores puede oscilar entre 26 y 35. En la práctica, no todos los componentes peligrosos tienen la misma biodegradabilidad, por lo que, en procesos a gran escala, se tiende a bajar los valores de C/N hasta 25. La relación C/N decrece durante el proceso debido, por una parte, a la degradación de la materia orgánica y, por otra, a la pérdida de N en forma amoniacal. La relación C/N es un importante factor que influye en la velocidad del proceso y en la pérdida de amonio durante el proceso. Si la relación C/N es mayor de 40 la actividad biológica disminuye y los microorganismos deben oxidar el exceso de carbono con la consiguiente ralentización del proceso debido a la deficiente disponibilidad de N para la síntesis proteica de los microorganismos. Para eliminar el exceso de carbono (en forma de CO₂) es necesaria la aparición sucesiva de diversas especies microbianas. Al morir estos microorganismos el nitrógeno contenido en su biomasa se recicla y la relación C/N tiende a disminuir.

Nutrientes: El fósforo es el nutriente más importante tras el C y el N, por lo que también debe estar presente en unas cantidades mínimas para que el proceso se lleve a cabo correctamente. Una buena relación entre los principales nutrientes provoca una buena capacidad para la proliferación microbiana al tener todos los nutrientes principales, en unas cantidades óptimas y en la forma más disponible para la síntesis microbiana. La relación C/P es óptima entre 75 y 150, mientras que la relación N/P debe estar entre 5 y 20.

Los microorganismos sólo pueden aprovechar compuestos simples, y por esta razón, las moléculas más complejas se rompen en otra más sencillas (por ejemplo las proteínas en aminoácidos y estos en amoníaco) y pudiendo así ser asimiladas. Entre los elementos que componen el sustrato destacan: C, N, y P, macronutrientes que son fundamentales para el desarrollo microbiano. Los micronutrientes tienen un importante papel en la síntesis de las enzimas, en el metabolismo de los microorganismos y en los mecanismos de transporte intra y extracelular.

CE: La CE tiende, generalmente, a aumentar durante el proceso de degradación biológica del suelo contaminado debido a la mineralización de la materia orgánica, hecho que produce una mayor concentración de nutrientes. Ocurre, a veces, un descenso de la CE durante el proceso, hecho que puede deberse a fenómenos de lixiviación en la masa provocado por una humectación excesiva de la masa.

Las principales técnicas de biorremediación pueden ser observadas en la figura 4.7.

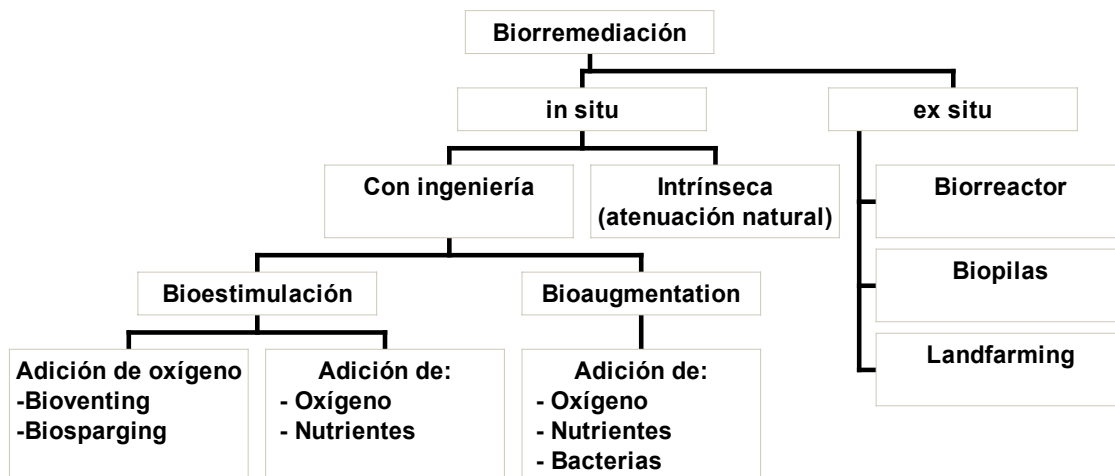


Figura 4.7. Técnicas más utilizadas en biorremediación.

Ventajas:

- Económico.
- Aceptación social.
- Mínima intervención del suelo.
- No genera residuos
- Se pueden tratar grandes cantidades de suelo de una vez
- Puede repetirse el proceso sin coste adicional

Inconvenientes:

- Difícil de controlar ante condiciones atmosféricas variables.

- Tiempos largos para muchos contaminantes.
- Sólo útil para contaminantes degradables.
- Muy lento.
- Dificultad de manejo y puesta en contacto microorganismo-contaminante.
- Puede no ser útil en todo tipo de suelos ni de contaminantes.

4.4.4.2. Bioventing

La técnica del bioventing es un tratamiento de biorrecuperación de tipo “in situ”, que consiste en la ventilación forzada del suelo mediante la inyección a presión de oxígeno (aire, y a veces agua) en la zona no saturada del suelo a través de pozos de inyección. Los contaminantes orgánicos están, a menudo, en la fase no acuosa del suelo, por lo que su comportamiento es complejo y altamente dependiente del tipo de contaminante y el suelo. De acuerdo con esto, el contaminante se repartirá entre las fases y alcanzará un equilibrio donde permanecerá en concentración constante durante mucho tiempo, disminuyendo lentamente conforme se vaya completando el proceso de aireación pasiva y, por otra parte debido al agua de lluvia, que substituye periódicamente el agua saturada por agua no saturada. El proceso de depuración intenta forzar tanto el agua como el aire través del suelo. El proceso de bioventing implica el forzar del aire a través del suelo. Al principio esto provoca una gran reducción en concentraciones del contaminante, debido a que los componentes volátiles del contaminante se van con el aire. También, por otra parte, implica un aumento el metabolismo (o respiración) de microorganismos aerobios. Por lo que también activa el proceso de mineralización de los componentes orgánicos del suelo, es decir, transformarlos en dióxido de carbono y vapor de agua. El organismo también se multiplica y convierte el componente orgánico en biomasa. Existe un proceso análogo a la extracción del vapor del suelo con una transferencia de masa neta del suelo al aire más la activación de microorganismos con lo que la degradación es mayor. Estos microorganismos pueden estar ya presentes en el suelo o inoculados a través del agua que también puede ser añadida para adecuar las condiciones idóneas para el crecimiento microbiano.

Los factores a tener en cuenta en la aplicación del bioventing o inyección de aire natural son:

- Se degradarán más fácilmente las moléculas más pequeñas (hasta C20), siendo más fácilmente biodegradables los compuestos parafinados o de cadena lineal que los compuestos aromáticos. En general, son favorables los compuestos de alta volatilidad (Pv >10 mm).
- Los suelos deben contener bajos contenidos en arcilla y ser lo más homogéneos posible.
- Valor de permeabilidad al aire adecuado (> 10-10 cm²).
- El principal problema es la biodisponibilidad a los microorganismos.
- Los aportes de oxígeno deben ser suficientes, así como la existencia de fuentes de carbono, aceptores de electrones y energía suficientes.
- Deben existir unas condiciones óptimas de pH (6 y 8), de humedad (12-30% en peso), potencial redox mayor de -50 mV, temperatura entre 0 y 40 °C.
- Buena relación de nutrientes del suelo en relación C/N 25/1 yN/P de 10/1.
- Tiempos de actuación cortos (meses).
- Coste medio-alto.

Ventajas:

- Equipamiento ya contrastado.
- Fácil de instalar.

- No provoca cambios en la estructura del suelo.
- Puede ser utilizado en zonas inaccesibles (ej, debajo de edificios).
- Requiere tiempos que oscilan entre 6 meses y dos años.
- Costes inferiores a otros para el mismo grado de contaminación.
- Simultaneable con otras tecnologías.
- No requiere tratamiento del gas de salida.

Inconvenientes:

- La alta concentración de contaminante puede inhibir el crecimiento microbiano.
- No aplicable a ciertos tipos de suelos (baja permeabilidad, presencia de zonas no permeables, altos contenidos en arcillas, etc.).
- No alcanza cotas muy bajas de descontaminación (en un tiempo limitado).
- Generalmente es necesario la inyección de nutrientes.
- Sólo es útil en la zona insaturada.

4.4.4.3. Fitorremediación

La fitorremediación es un proceso de biorremediación en el que se utilizan distintas especies vegetales para transferir, estabilizar y/o destruir distintos contaminantes tanto de suelos como de aguas subterráneas poco profundas. Las técnicas de fitorremediación aprovechan la capacidad de ciertas especies vegetales de extraer del suelo, a través de sus raíces, contaminantes inorgánicos tales como metales pesados y acumularlos en su tejido vegetal. Para aplicar estas técnicas se debe prever la disposición final del material vegetal.

Para implementar esta técnica se necesita prever la disposición final de las plantas y podas, también es aplicable a un gran número de contaminantes orgánicos e inorgánicos y es muy apropiado para grandes volúmenes de suelos y aguas con moderadas concentraciones de contaminantes. Este método es útil para suelos cuyo coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) es alto (>1.5).

Existen diferentes mecanismos para la fitorremediación:

1. Biodegradación en la rizosfera: Por este proceso, la planta aporta nutrientes y condiciones para la degradación biológica en las zonas cercanas a la raíz. Es el microorganismo el encargado de degradar.
2. Fitoestabilización: Los compuestos químicos presentes en el suelo son inmovilizados por la planta y oxidados o retenidos en un estado de oxidación alto.
3. Fitoacumulación: Mediante este proceso la planta absorbe los contaminantes junto con los nutrientes y transportados a distintas partes de estas. Puede existir una acumulación selectiva en ciertos lugares dependiendo del tipo de contaminante. La absorción de los metales pesados por la planta es selectiva y depende de su biodisponibilidad. Metales con alta biodisponibilidad son cadmio, níquel, zinc, arsénico, selenio y cobre. Con biodisponibilidad media se sitúan cobalto, manganeso e hierro. Baja biodisponibilidad, lo cual no hace recomendable su detoxificación mediante estas técnicas, son plomo, cromo y uranio. En ciertos casos para descontaminar suelos con estos metales suelen añadirles agentes complejantes o quelatantes con objeto de mejorar la

biodisponibilidad. Por ejemplo se ha observado una buena mejora de la disponibilidad del uranio si previamente se les adiciona ácido cítrico a la masa del suelo.

4. Rizofiltración: Es similar a la fitoacumulación pero cuando la contaminación proviene de las aguas. Este sistema también puede ser utilizado en tratamientos de aguas ex situ. En este sistema se ha de extraer el agua y posteriormente se bombea al sistema con las plantas en un sistema muy similar al tratamiento hidropónico con un suelo artificial.

5. Fitodegradación: Es el proceso por el cual la planta metaboliza un contaminante y es capaz de oxidarlo hasta su completa mineralización.

6. Fitovolatilización: Mediante este proceso, se produce una degradación de los compuestos orgánicos algunos de los cuales se transforman en compuestos muy volátiles susceptibles de ser eliminados al aire.

7. Control hidráulico: Por este proceso, los árboles ayudan indirectamente a controlar el movimiento de las aguas subterráneas ayudando también al minimizar el movimiento de las sustancias menos solubles.

Las plantas más usadas hasta la fecha son los álamos. Estos han demostrado su eficacia con tricloroetileno, herbicidas, pesticidas, compuestos explosivos (produciendo un descenso en las concentraciones de trinitrotolueno (TNT) al 5% de la concentración original). Los mecanismos más utilizados dependen del tipo de planta y del contaminante. En la tabla 4.4 se hacen referencia a las plantas más usadas clasificadas en función del mecanismo de detoxificación.

Es una técnica muy aceptable socioeconómicamente por las siguientes razones:

- Tecnología in situ que incluye costos bajos, mínima perturbación del suelo y de emisiones al aire.
- Emplea la energía solar disponible y los procesos biológicos, químicos y físicos emanados de las plantas, como es la absorción, transformación, acumulación, extracción, reserva y degradación rizosférica microbiana para lograr la remediación.
- Tiene poca cantidad de residuos finales.
- Aceptada como una tecnología potencialmente elegante y estética.
- Ofrece una solución a varios tipos de contaminantes a la vez (metales tóxicos, materiales orgánicos y radionucleidos) incluyendo una mezcla de efluentes.

Mecanismo	Contaminante	Plantas utilizadas
Biodegradación	Herbicidas (atrazine, alachlor); Aromaticos clorados y alifáticos Explosivos (TNT,RDX)	Árboles (sauce, álamo) Hierbas (centeno, sorgo, fescue) Legumbres (trébol, alfalfa)
Fitoestabilización	Metales(Pb, Cd,Zn, As, Cu, Cr, Se, U) Compuestos orgánicos hidrofóbicos (PAH, PCB, DDT)	Árboles para filtrar grandes cantidades de agua (control hidráulico)
Fitoacumulación	Metales(Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Se, U) con EDTA para Pb y Se	Girasol; mostaza India; plantas serpentinas; ortigas, dientes de león
Fitovolatilización	Herbicidas (atrazine, alachlor); Aromaticos clorados y alifáticos Explosivos (TNT,RDX)	Árboles y arbustos alamo, chopo, algodón, aspen); Hierbas (centeno, sorgo, fescue) Legumbres (trébol, alfalfa, cowpeas)
Estimulación de microorg.	Contaminantes orgánicos (pesticidas, hidrocarburos aromáticos, aromáticos polinucleares)	Disipadores fenólicos (mora, manzana, naranja); Hierbas (centeno, fescue, bermuda);

Tabla 4.4. Mecanismos de la fitorremediación y plantas que lo utilizan.

Como inconvenientes y limitaciones se pueden enumerar:

- La profundidad de la zona a limpiar está limitada a la profundidad de las raíces.
- Proceso muy lento para niveles bajos de descontaminación
- Puede existir transferencia de contaminación a aguas o aire.
- Posibilidad de introducir contaminantes a la cadena alimenticia a través de los animales.
- La disposición final puede ser un problema.
- Si los contaminantes están en altas concentraciones pueden ser tóxicos para las plantas
- La transferencia de masas es un paso limitante haciendo muy lenta la extracción.
- Depende de las condiciones climáticas
- No es solución final ya que pueden transferir la contaminación del suelo al aire.
- Es poco efectiva para los compuestos fuertemente adsorbidos en la matriz del suelo.
- La biodisponibilidad y los productos de degradación aún no están muy estudiados.
- Los productos finales pueden ser bioacumulados en animales.
- Es una solución a largo plazo.
- Las eficacias de descontaminación no son altas.
- Se ha de prever la disposición del material vegetal obtenido.

Este método es útil para suelos cuyo coeficiente de partición n-octanol/agua (K_{ow}) es alto ya que son en los que mejores resultados de descontaminación de suelos se han obtenido. El K_{ow} se relaciona con la absorción y traspaso de materia orgánica en la raíz dentro de las plantas.

Dependiendo del tipo de contaminante, se acumulará en unas zonas u otras de la planta. Como ejemplo sirva citar que compuestos hidrofóbicos como son los hidrocarburos aromáticos polinucleares procedentes de los derrames de petróleo, no son enviados a los tejidos de las plantas arriba del nivel del suelo (brotes y hojas) y se acumulan en las raíces. Dependiendo del grado y tipo de contaminación, la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos así como las características físico-químicas del suelo a remediarse, puede ser conveniente combinar diferentes técnicas de remediación. La combinación de biorremediación con fitorremediación puede producir efectos sinérgicos entre microorganismos y plantas en la rizósfera. En este lugar existe una alta concentración de compuestos orgánicos alrededor de las raíces, producto de los

procesos fisiológicos de la planta que libera estos compuestos orgánicos al asimilar agua y nutrientes del suelo a fin de mantener un equilibrio de presión en las células de la raíz. De esta manera se crea un entorno óptimo para microorganismos del suelo. Esta combinación permite, también, el tratamiento simultáneo de contaminantes orgánicos a través de la acción de los microorganismos y la remoción de contaminantes inorgánicos (especialmente metales pesados) a través de las raíces de las plantas.

4.5. Resumen

A modo de resumen se presentan las tablas 4.5 y 4.6 en las que se exponen las técnicas antes mencionadas y los contaminantes para los que son más adecuadas. La letra B significa que la técnica es buena para ese grupo de contaminantes y la R que es regular. La no existencia de letra significa que no está demostrado o que no es buena.

EX-SITU	COV (no halog)	COV (halog)	Combust	Comp inorgánic	Comp radiact.	Explosiv
Aireación/Volatilización pasiva	B		B			
Incineración	B	B	B			B
Pirólisis	R	R	R			
Lavado de suelos	R	R	B	B		B
Desorción térmica	B	B	B			B
Stripping con aire	B	B	B			
Compostaje	B	B	B			B
Biopilas	B	B				
Extracc. química	R	R	R	B	R	B
Red / Oxidación	R	R	R	B		
Deshalogenación	R	R				
Separación			B	B		
Destoxic. solar	B	B	B			B
Solid./Estab				B	B	

Tabla 4.5. Técnicas *ex-situ* de descontaminación y contaminantes más adecuados.

IN-SITU	COV (no halog)	COV (halog)	Combust	Comp inorg	Comp radiact.	Explosiv
Técnicas Físicas						
Lavado de suelos				B	R	R
Extracción ácida				B	R	
Extrac.con disolventes	B	B	R	B		
Electrorrecuperación	R	R		B	R	
Lavado a alta presión	B	B	B	B		B
Extracción con ventilación forzada	B	B	B			
Extracción a vacío	B	B	B			
Stripping con vapor de agua	B	B	B			
Stripping con aire	B	B	B			
Fracturación hidráulica	R	R	R	R		R
Desorción a baja temperatura	R	R	R			R
Destoxic. solar	B	R	R			
Técnicas biológicas						
Degradación con hongos	B	B	B			B
Degradac. anaeróbica	B	B	B			B
Compostaje in situ	B	B	B			B
Técnicas químicas						
Descloración con APEQ		B		R		
Descloración por dispersión		B		R		
Solidificación /Estabilización	R	R	R	B	B	R
Red / Oxidación	R	R	R	B		

Tabla 4.6. Técnicas *in-situ* de descontaminación y contaminantes más adecuados.

4.6. Estudio de casos prácticos

4.6.1. Recuperación de suelos contaminados en el Paraje Natural Marismas del Odiel (Huelva)

4.6.1.1. Problemática existente

El Paraje Natural Marismas del Odiel se ubica en el estuario de Huelva a orillas de la ciudad, habiendo recibido en el pasado multitud de agresiones derivadas de las diferentes actividades que se desarrollan en el área.

Durante décadas fueron vertidos sobre los ecosistemas naturales de marisma miles de m³ de sedimentos procedentes de los dragados realizados en el puerto de Huelva para facilitar el acceso de las grandes embarcaciones que se acercaban a los muelles y mantener la navegabilidad del canal del Padre Santo.

Estos sedimentos de textura variada y alto porcentaje de elementos finos presentan unas condiciones muy extremas para el desarrollo de la vegetación, ya que sufren una brusca alteración estructural a lo largo de las estaciones por humedad, en relación con el alto contenido en arcillas expansivas, lo que determina la aparición de un paquete muy compacto. Asimismo, la alta salinidad, bajo pH y gran contenido en metales pesados suponen una gran limitación para el

arraigo de vegetación de forma espontánea, al ser muy pocas las especies capaces de adaptarse a esas condiciones tan extremas, ralentizándose el proceso de sucesión ecológica.

La ausencia de vegetación, determinaba durante el verano la producción de densas nubes de polvo, que el viento de poniente proyectaba sobre Huelva, haciendo en determinados momentos muy peligroso el tránsito por la carretera de las islas.

Todo ello, movió a la Consejería de Medio Ambiente a la realización de proyectos que paliaran esta situación, siguiendo las directrices de la Ley 12/1984 de declaración del Paraje Natural y de la Ley 2/1989 de Inventario de espacios naturales protegidos de Andalucía, así como del Plan Rector de Uso y Gestión del Odiel (Decreto 169/90), en cuyo Plan Forestal se recogen las actuaciones de restauración de ecosistemas degradados.

Paralelamente el Departamento de Ecología de la Universidad de Sevilla, investigando la regeneración de pastizal que prosperaba en algunos puntos del área cubierta por los sedimentos, encontró ciertos indicios de procesos de especiación en el grupo de las *Spergularias*, que presentaban bancos de semillas muy abundantes, lo que manifestaba un nivel de adaptación progresiva de esta vegetación que aconsejaba su conservación y estudio de detalle.

Por todo ello, se planteó la realización del proyecto de recuperación de suelos degradados que se ha basado en la mejora del sustrato en las áreas desprovistas de vegetación, plantando diversas especies autóctonas de arbolado y matorral con un diseño de estructura en mosaico por agregados, siguiendo una marquilla ecológica que traza líneas de plantación según una curva sinusoidal, que permite la utilización de maquinaria para efectuar las labores de mantenimiento, perdiendo el aspecto de plantación una vez se desarrollen los ejemplares plantados y se proceda a una entresaca selectiva.

Para la mejora del sustrato se han dado sucesivas labores en profundidad al sedimento después de realizar enmiendas calizas y orgánicas, que tratan de corregir el pH, el contenido en metales pesados y el grado de humedad y disponibilidad de nutrientes.

La obra persigue recrear un ambiente forestal inmediato a la carretera de las islas, recuperando ecológica y paisajísticamente una zona degradada por vertido de sedimentos, dotando a la margen oriental del Paraje de una orla vegetal que complete la existente hacia poniente, permitiendo en el futuro ofertar a las colonias de cría de la Isla de Enmedio de lugares alternativos de nidificación alejados de la negativa influencia de las mareas. Esta orla vegetal vendría a cubrir el hueco existente en las marismas mareales, en comparación con las continentales del Guadalquivir, de una franja arbolada situada en la zona ecotonal que sirva de área de transición entre los ecosistemas emergidos y el humedal.

4.6.1.2. Datos generales de la obra

- La superficie total de la actuación es de 30 Ha. Esta superficie está dividida en dos parcelas de 5 y 25 Ha, respectivamente, al ser atravesada por la carretera de acceso al Dique Juan Carlos I.
- La totalidad de la superficie de actuación se encuentra dentro del Paraje Natural de Marismas del Odiel.
- Presupuesto Ejecución Material: 27.851.246 ptas. (167.175 euros)
- Año de ejecución: 1.997

4.6.1.3. Objeto de la obra

La ley 2/1989 de 18 de julio, por la que se aprueba el inventario de Espacios Naturales Protegidos de Andalucía y se establecen medidas adicionales para su protección, establece en el capítulo 2, artículo 9 la posibilidad de realizar actuaciones que tengan por finalidad la conservación y si procede la regeneración.

La degradación del Paraje Natural Marismas del Odiel por los fangos degradados de la ría de Huelva y depositados en diferentes lugares de la zona durante los últimos cuarenta años, ha hecho desaparecer la estructura original de la marisma bajo un sedimento de espesor variable, que se estima entre 0,5 y 3 metros, a la vez que impide el drenaje natural de la marisma.

La superficie total afectada por los depósitos de fango es de 123 Has., si bien con el paso del tiempo se ha ido produciendo una colonización, por vegetación espontánea, de una buena parte de dicha extensión.

Con lo anteriormente citado, el objeto del proyecto es la recuperación de parte de estas extensiones contaminadas. Para ello se realizan las siguientes actuaciones:

- Modificación de la estructura del suelo; en la actualidad es una torta compacta con un elevado grado de salinidad y metales pesados.
- Corrección del pH con el fin de favorecer la existencia futura de vida vegetal.
- Revegetación de la zona.

4.6.1.4. Descripción de las actuaciones realizadas

En los trabajos realizados pueden diferenciarse las fases siguientes (Figura 4.8):

A. Preparación del terreno.

A.1- *Roturación.* Consistente en el subsolado a 50 cm de profundidad, de toda la superficie, con el fin de romper la costra existente.

A.2.- *Enmiendas edáficas:*

A.2.1.- Enmienda caliza. Se realiza la enmienda caliza en dos fases, la primera enmienda caliza consistió en el aporte de 677 Tm de carbonato cálcico (CaCO_3) finamente molido. El reparto se hizo con tractor agrícola y abonadora centrífuga de las empleadas comúnmente en labores agrícolas. La segunda enmienda caliza, se efectuó transcurrido 6 meses de la primera. Se aportaron 3.663 Tm. de carbonato cálcico suministrado por E.N.C.E. Después de cada enmienda se efectuó el correspondiente gradeo.

A.2.2.- Enmienda orgánica. Se realizó la enmienda orgánica en una sola fase, entre las dos enmiendas calizas y a los 3 meses de haber llevado a cabo la primera enmienda. Consistió ésta, en el aporte de 730 Tm. de estiércol de oveja y/o cabra y 1.307 Tm de compost procedente de la Planta de Reciclaje de Residuos Sólidos Urbanos ubicada en Villarrasa (Huelva). El reparto en campo se efectuó con tractor agrícola y remolque repartidor de estiércol.

- B. Gradeo-marquilleo. El gradeo se efectúa para uniformar toda la superficie, así mismo se lleva a cabo el marquilleo para una densidad de plantas de 400 ud/Ha.
- C. Plantación. Se repuebla con 400 plantas/Ha., que en 30 Ha. hacen un total de 12.000 plantas. Las especies más destacadas que se utilizaron son:

Pinus pinea	(Pino piñonero)
Olea europaea var sylvestris	(Acebuche)
Tamarix canariensis- T. africana	(Taraje)
Pistacia lentiscus	(Lentisco)
Arbutus unedo	(Madroño)
Retama monosperma	(Retama)
Quercus suber	(Alcornoque)
Ceratonia siliqua	(Algarrobo)
Mirtus communis	(Mirto)
Atriplex halimus	(Orzaga)
Juniperus phoenicea subsp. turbinata	(Sabina)
Corydthymus capitatus	(Tomillo andaluz)
Chamaerops humilis	(Palmito)
Thymus mastichina	(Almoradux)
Cytisus grandiflorus	(Escobón)
Osyris lanceolata	(Bayón)
Rhamnus oleoides subsp.lycioides	(Espino negro)
Pyrus bourgeana	(Piruetano)
Cistus albidus	(Jara blanca)
Lavandula stoechas	(Cantueso)

ESQUEMA OBRA

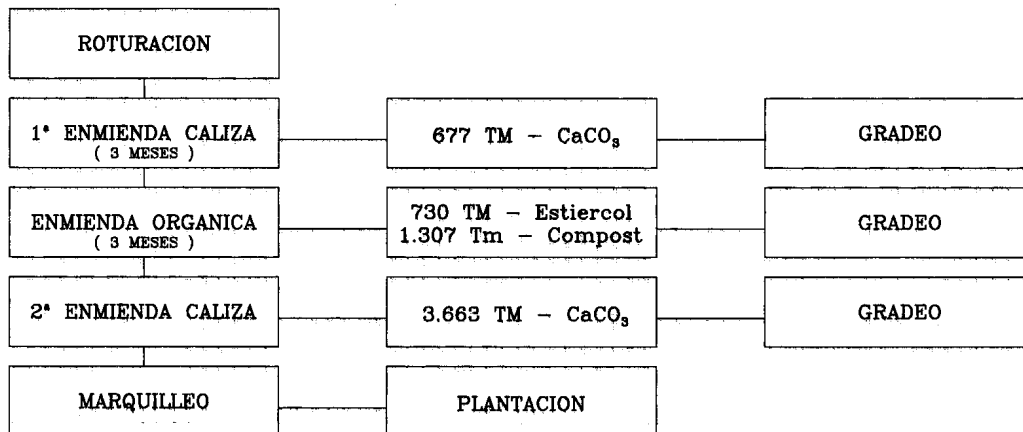


Figura 4.8. Esquema de las actuaciones realizadas.

4.6.1.5. Seguimiento analítico

Como complemento a los trabajos realizados, se ha realizado un seguimiento analítico basado en la fijación de 9 puntos de muestreo, en los cuales se han realizado tomas de muestra y análisis de distintos parámetros. Las muestras de agua se tomaron en la zona de marismas.

Los parámetros analizados fueron los siguientes:

- pH en suelo (en papilla de CIK).
- pH en agua.
- Materia orgánica oxidable.
- Contenido en Cu.
- Contenido en Cr.
- Contenido en Zn.
- Prueba previa de salinidad.

Los análisis se realizaron antes de la ejecución de las actuaciones (en el periodo Septiembre/Octubre de 1996), y después de la terminación de las mismas (en el periodo Diciembre de 1997/Enero de 1998).

4.6.2. Recuperación del emplazamiento contaminado por residuos peligrosos en FESA-San Jerónimo (Sevilla)

4.6.2.1. Problemática existente

En el emplazamiento de la antigua fábrica de fertilizantes FESA-San Jerónimo, en el t.m. de Sevilla, se encontraba un vertedero incontrolado de residuos industriales, que fue incluido en el primer Inventario Nacional de Suelos Contaminados, ya que se encontraron suelos con elevadas concentraciones de As, F, Cd, P, Ca, K, carbonatos y aceites minerales. La actividad industrial realizada en dicho lugar abarcó el periodo 1957-1992, dedicándose a la fabricación de diversos tipos de fertilizantes.

Dada la significativa presencia de residuos peligrosos, y a la vista de que la distancia al núcleo urbano era inferior a 100 m, se determinó como prioritaria la recuperación de este espacio contaminado.

4.6.2.2. Trabajos previos

Una vez decidida la actuación para la recuperación de la zona considerada, se planteó una primera fase, de trabajos previos, con el objeto de cuantificar la existencia, alcance y difusión de la contaminación existente; diagnosticar la situación, evaluar los riesgos y plantear las alternativas de actuación más indicadas. Estos trabajos incluyeron las siguientes actuaciones:

- Estudio del emplazamiento:
 - o Extensión: 24 Ha; zona afectada, 6 Ha.
 - o Situación: Pol. Ind. S. Jerónimo, al N. del casco urbano de Sevilla.
 - o Orografía: Llana, con suave pendiente hacia el río Guadalquivir, situado a 1400 m de las instalaciones.

- Población: Existen tres barriadas, situadas en un radio inferior a 2 Km, que son Pino Montano, El Higuero y San Jerónimo.
 - Planeamiento: Suelo Industrial.
- Estudio del medio físico:
- Climatología: Precipitación, viento, evapotranspiración, etc.
 - Geología: La secuencia de muro a techo es: gravas y arenas, arcillas y rellenos. Se trata de la terraza cuaternaria del río Guadalquivir.
 - Hidrogeología: el emplazamiento se sitúa en la Unidad Hidrogeológica nº 46, “Aluvial Reciente del río Guadalquivir”; se trata de un acuífero libre, con elevada permeabilidad por porosidad, alta transmisividad, y profundidad hasta el agua de unos 9 m.
- Estudio de campo.
- Tomas de muestras: Se tomaron 59 muestras del terreno, y 14 de aguas (11 de aguas subterráneas y 3 de aguas superficiales).
 - Sondeos: Se realizaron sondeos para efectuar ensayos de permeabilidad, y para instalar tubos piezométricos que permitieran la toma de muestras y el control y seguimiento de la intervención.
 - Analíticas: Las determinaciones realizadas revelaron que en el suelo existían elevadas concentraciones de As, Ba, Cd, Cr, Zn, Cu, Pb y Hg, así como aceites minerales; no se encontraron hidrocarburos halogenados. Respecto a las muestras de agua, su análisis reveló contenidos elevados en As, Cd, Cr, Cu, Hg y Zn. En la tabla 4.7 se muestran los resultados de las analíticas realizadas a las muestras de suelo.

METALES (mg/Kg)	1	2	3	4	5	6	7	8	Media
Arsenico	<10	9632	1173	<10	65	12	1129	19	2005
Cadmio	8	69	19	15	51	31	20	39	32
Cromo	46	229	137	454	1053	762	<2	686	481
Cobalto	28			<1	<1	4	29	4	
Cobre	956	1884	384	74	267	121	700	171	570
Mercurio	0,11	204,5	24,2	51	1,5	1,3	4,4	1,9	36
Plomo	<10	21163	2379	36	52	30	2402	43	3729
Molibdeno	<5			<5					
Níquel	28			17					
Zinc	3315	3001	728	226	752	371	1129	476	1250

* En negrita los valores que superan los valores de intervención propuestos en Andalucía para Suelos Industriales

Tabla 4.7. Concentraciones de metales pesados en las muestras de suelos.

- Evaluación de riesgos:
- Riesgo “on-site”: se refiere a la contaminación por los propios residuos depositados en el emplazamiento; considerando el nivel de la fuente de contaminación y el nivel de las afecciones, se calificó este riesgo como “Alto”.

- Riesgo “off-site”: se refiere al riesgo inducido en el entorno por la migración de la contaminación; considerando los niveles de emisión, rutas, fuente y afecciones, se califica el riesgo como “Muy Alto”.
- Soluciones planteadas: Se consideraron tres alternativas de actuación:
 - Estabilización: se basa en la extracción de los terrenos contaminados y su envío a una Planta de Estabilización, y posterior depósito de los residuos inertizados en una instalación adecuada a tal fin.
 - Depósito “on-site”: Plantea la construcción en la zona afectada de un Depósito de Seguridad que acogiera los materiales contaminados extraídos de este emplazamiento, así como otros residuos industriales. Esta posibilidad se rechazó por la proximidad a la población y a la dársena del Guadalquivir.
 - Depósito “off-site”: Plantea la extracción de los materiales contaminados y su envío a un Depósito de Seguridad en explotación, con las consiguientes garantías de gestión.

4.6.2.3. Actuación realizada

Analizando los resultados de los trabajos previos efectuados, se concluyó que la alternativa de actuación más idónea consistía en identificar las áreas de alta contaminación, excavar los suelos y retirar los materiales contaminados existentes en dichas áreas, y trasladar los mismos a un Depósito de Seguridad, en este, caso el de Nerva (Huelva). También se contempló, en función de criterios de eficiencia y disponibilidad de instalaciones, el envío de estos residuos a la Planta de Inertización de Palos de la Frontera (Huelva).

Las distintas actuaciones realizadas pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Acondicionamiento de caminos de acceso al emplazamiento, considerando el volumen de tráfico de camiones y maquinaria pesada.
- Cerramiento perimetral de zonas de trabajo, para evitar nuevos vertidos y por razones de seguridad.
- Retirada de escombros y residuos inertes existentes en la zona, y demolición de edificaciones y elementos diversos de obra civil. Todos los residuos resultantes fueron enviados a un Vertedero Autorizado para escombros, situado a 10 km de la zona de actuación.
- Adecuación de balsas para el lavado de los camiones que transporten residuos peligrosos. Se dispuso una balsa para el agua limpia, y otra para la recogida del agua contaminada y decantación de los sólidos contenidos. Al final de las actuaciones, el sustrato de esta segunda balsa se retiró y se envió al Deposito de Seguridad de Nerva.
- Determinación del alcance y concentración de los residuos peligrosos existentes. Para ello, se efectuaron 23 calicatas, 46 tomas de muestras y las analíticas correspondientes, con objeto de definir las zonas de actuación y la profundidad de extracción en cada zona; esta profundidad osciló entre 0,5 y 4 m.
- Extracción: Delimitadas las zonas de actuación, se realizó la extracción del suelo en capas de 0,5 m. de potencia, acopiándose para su carga en camiones.
- Transporte a instalaciones externas de gestión: Como se ha indicado anteriormente, estas instalaciones han sido el Depósito de Seguridad de Nerva (Huelva) y la Planta

de Inertización de Residuos de Palos de la Frontera (Huelva). Este transporte se realizó adoptando todas las medidas de seguridad necesarias, tales como:

- Colocación de toldos para cubrir la carga, con objeto de evitar la dispersión de partículas contaminantes en el trayecto.
- Lavado de los camiones, previo a su salida de la zona de actuación.
- Cumplimentación del Documento de Control y Seguimiento correspondiente a cada envío, como exige la normativa en materia de Residuos Peligrosos.
- Limpieza de balsas de hidrocarburos y demolición del depósito de fuel; para ello se adoptaron las medidas de seguridad necesarias para garantizar la ausencia de riesgos de incendio y/o explosiones.
- Recuperación morfológica del terreno: una vez finalizadas las tareas de extracción, quedaron huecos de hasta 4 metros de profundidad en el terreno. Con objeto de conseguir una orografía lo más integrada posible en su entorno, se efectuó un relleno con materiales de préstamo y tierra vegetal.
- Resumen de datos de la actuación
 - Inicio: Enero de 1998
 - Final: Noviembre de 1999
 - Presupuesto: 538 millones de pesetas (aprox. 3,233.000 €)
 - Volumen total de residuos peligrosos y materiales contaminados extraídos: 28.000 m³.
 - Profundidad de extracción: entre 0,5 y 4 m.
 - Volumen de escombros y residuos inertes retirados: 34.000 m³.
 - Actuaciones realizadas en las tres balsas de hidrocarburos: extracción y gestión de la tierra contaminada y desmantelamiento del depósito de fuel y de una balsa.

4.6.3. Proyecto de recuperación del emplazamiento contaminado de Los Asperones (Málaga).

4.6.3.1. Problemática existente

Este emplazamiento se encuentra al Oeste del término municipal de Málaga, entre el Puerto de la Torre y Campanilla, en el paraje conocido como “Los Ruices”, junto a la barriada de los Asperones. La superficie ocupada es de unas 25 Ha., y se trata de una ingente acumulación de residuos (básicamente, urbanos), que se dispone sobre el terreno natural formando un cerro alargado de 65 m. de altura y 1.500 m. de longitud. El vertedero se encontraba agotado en su capacidad, tras haberse depositado en él unos 4,5 Mm³ de residuos durante los últimos 20 años.

Los problemas ambientales más significativos eran los siguientes:

- 1) Agotamiento de la capacidad del vertedero (los residuos empezaban a invadir las fincas colindantes) y necesidad de disponer de un vertedero controlado.
- 2) Contaminación de los acuíferos cercanos, debida a la infiltración de lixiviados procedentes del vertedero.
- 3) Alto riesgo potencial para la salud de los habitantes de la barriada de Los Asperones, muchos de los cuales se dedican a la rebusca entre los residuos.
- 4) Riesgo de explosiones, por la generación de gas metano.

4.6.3.2. Estudio del medio físico

Se realizó un estudio del medio físico donde se encuentra el emplazamiento contaminado, resumiéndose en los aspectos siguientes:

- Climatología.
 - Balance hídrico general deficitario.
 - Riesgo de escorrentías entre Noviembre y Marzo, al encontrarse el suelo saturado en ese periodo.
 - Riesgo de retracción de materiales arcillosos desde mediados de Junio a mediados de Septiembre, al existir déficit de agua en ese periodo.
 - Riesgo de heladas circunscrito a Enero y Febrero.
 - Vientos dominantes del NW y SE.

- Vegetación.
 - Zona fuertemente antropizada, con ausencia de interés botánico por la escasez de especies y la degradación del espacio.

- Fauna.
 - Por la razón antes expuesta, el interés faunístico es mínimo, limitándose a determinadas especies avícolas, algunos micromamíferos y reptiles, que en ningún caso forman comunidades de interés.

- Paisaje.
 - La calidad visual es escasa, salvo en dirección N, donde las estribaciones de la Sierra de Mijas confieren una aceptable calidad escénica.

- Geología.
 - El emplazamiento se sitúa en una zona de contacto entre diferentes unidades geológicas:
 - Unidades Maláguides, constituidas por materiales metapelíticos (filitas, grauwacas, etc.)
 - Formación margosa mio-pliocena, constituida por margas y arenas, sobre la cual se depositan la mayor parte de los residuos.
 - Gravas y arenas pliocuaternarias, que se apoyan sobre los materiales infrayacentes, en contacto discordante.
 - Depósitos aluviales y coluviales, localizados en los fondos de valles y laderas, respectivamente, y generados por desmantelamiento de las formaciones anteriores.

- Hidrogeología: El emplazamiento se sitúa sobre materiales miopliocenos incluidos en el Acuífero nº 37, “Detrítico de Málaga”, muy cerca de los términos aluviales de éste. Se han distinguido en la zona las siguientes Unidades:
 - Acuífero mioplioceno, sobre el cual se sitúa el cuerpo principal de vertido. Sus características principales son las siguientes:
 - Baja permeabilidad, aunque en la base de la formación existen niveles más permeables.

- Pese a ello, los análisis realizados a las muestras de agua tomadas en los diferentes sondeos realizados, revelan contaminación orgánica y bacteriológica, debida a los lixiviados procedentes del vertedero.
- Hay que considerar, asimismo, la interferencia de otras dos fuentes de contaminación: el agua de alta salinidad procedente del Canal del Guadalhorce, que se utiliza para recargar los pozos, y las aguas residuales procedentes de la población del Puerto de la Torre.
- Acuífero Pliocuaternario, de permeabilidad mayor que el anterior, aunque sigue siendo un acuífero pobre. Sus características hidroquímicas se encuentran alteradas por las mismas razones indicadas en el caso anterior.
- Acuíferos menores, situados sobre los materiales aluviales y coluviales, que suelen tener gran permeabilidad, pero escasa potencia y extensión. Su importancia se deriva de su funcionamiento como vías de evacuación de lixiviados, a favor de su elevada permeabilidad.

4.6.3.3. Criterios generales para la recuperación

Los criterios considerados para la recuperación del emplazamiento contaminado son los siguientes:

- Cubrición y nivelación de la superficie, con objeto de conseguir los objetivos siguientes:
 - Aislamiento de los residuos, minimizando el contacto con las aguas superficiales y, por tanto, la infiltración.
 - Estabilización de la superficie del vertedero y de sus taludes.
 - Control de arrastres de materiales contaminados al exterior del vertedero.
 - Prevención o minimización de la salida superficial de lixiviados.
 - Disposición del terreno para la revegetación.
- Tratamiento de lixiviados: Dada la imposibilidad de evitar totalmente su generación (al no haberse realizado originalmente la necesaria protección de la superficie receptora del residuo), se tratará de minimizar su producción (mediante las medidas indicadas en el punto anterior) y de canalizar de los lixiviados aflorantes hacia balsas de recogida. Igualmente, se dispondrán barreras subterráneas y medios para la recogida de dichos lixiviados.
- Tratamiento de gases: Los gases generados por la degradación anaerobia de residuos urbanos pueden ser potencialmente tóxicos, inflamables y/o asfixiantes. Su composición media es la siguiente:
 - CH₄: 55-65%
 - CO₂: 35-45%
 - SH₂: 0,5-100 ppm.
 - H₂O: 1-5%
 - Otros HC: 1%.

Hay que considerar el riesgo de explosiones derivados de las mezclas aire-metano (“grisú”). Para acometer una solución a este problema, se plantean las siguientes actuaciones:

- Perforación de pozos para la captación de biogás, dividiendo la superficie en distintas zonas, en función de la cantidad y calidad de biogás generado.

- Disposición de la infraestructura e instalaciones necesarias para la captación de biogas: pozos de captación, tuberías de conexión, cabezales de sellado, sistema de captación por depresión, sistemas para evitar la formación de condensados, y estación de bombeo e incineración, con antorcha de combustión.
- Revegetación: Para la recuperación final del emplazamiento, será necesario llevar a cabo la implantación de cobertura vegetal sobre el mismo, siguiendo las pautas habituales en estos casos:
 - Disposición del soporte necesario, constituido por tierra vegetal (~1 m).
 - Disposición de líneas de drenaje, para evitar encharcamientos.
 - Plantación de especies vegetales variadas, mezclando las pioneras con las de crecimiento más lento.

4.6.3.4. Descripción de las obras realizadas

- Impermeabilización del sustrato: Dado que se plantea modificar la morfología del vertedero, es necesario ocupar terrenos anexos al mismo. Estos terrenos son impermeabilizados mediante la colocación de una capa de arcilla de 1 m. de espesor, compactada al 95% del Proctor Normal.
- Redistribución de los residuos: Su objetivo es modificar la morfología del vertedero, para conseguir los siguientes fines:
 - Integración paisajística del emplazamiento, reduciendo su altura y disminuyendo la pendiente de sus taludes.
 - Mejora de la estabilidad de los taludes.
 - Facilitar la disposición de la capa de sellado sobre los taludes.
 - Construcción de un camino de acceso a la zona superior.
 - Facilitar la evacuación de aguas pluviales y lixiviados.

De esta forma, se ha disminuido la altura máxima del emplazamiento, desde 114,3 m. hasta 91,8 m.; se ha reducido la pendiente de los taludes, que oscilaba entre el 50% y 90%, hasta el 35%; se ha abierto una nueva vía de evacuación de aguas pluviales, y se han ocupado algunas zonas anexas al vertedero, previamente impermeabilizadas.

- Desgasificación: Con objeto de evacuar el biogas generado en el vertedero, se han realizado las actuaciones siguientes:
 - Perforación y entubado de 30 pozos de 160 mm de Ø, con profundidades entre 30 y 40 m.
 - Instalación de una red de conducción del biogas, con unos 3000 m de tubería de 90 mm de Ø, y 5 arquetas de captación-conexión, desde donde se transporta el gas a la zona de medición.
 - Instalación de una caseta para ubicar el grupo electrógeno que suministra energía al ventilador empleado en la captación del biogas.
 - Instalación de una antorcha para realizar la combustión del gas, instalación de equipos de medida y control de gases para análisis de su composición, poder energético y posibilidades de utilización.

- Red de Lixiviados: Su objeto es recoger todos los lixiviados del vertedero y conducirlos a balsas de acumulación, de donde se extraen para su transporte. La red consta de 3 tramos y 2 balsas de acumulación. La sección de la red es una zanja de 200x700 cm; situada al pie del talud de residuos, y rellena de grava de 40-60 mm. Sobre esta zanja se coloca un geotextil, para recibir a continuación el material de sellado. Las balsas de acumulación tienen el mismo tratamiento que las zanjas drenantes, con la salvedad de que se sustituye la grava por escollera, para aumentar el volumen de almacenamiento. Su profundidad es de 2,8 m., las superficies ocupadas son 2405 m² y 1022 m², respectivamente, y ambas disponen de arqueta para evacuación de los lixiviados por bombeo.
- Sellado: Se realizó extendiendo una capa de material arcilloso, de 1 m de espesor medio, en tongadas de 0,25 m, regadas y compactadas al 95% del P.N.
- Red de pluviales: Se componen de una serie de cunetas, de distintos tipos (sección, revestimiento, disipadores de energía) en función de su situación.
- Camino: dispuesto sobre la capa de sellado, se construyó un camino de acceso a la parte superior del vertedero.
- Cerramiento: Se realizó un cerramiento perimetral, con valla de 2 m. de altura, con objeto de impedir el acceso de personas y animales. La longitud del cerramiento fue de 2718 m, y el área total vallada de 28 Ha.
- Revegetación: Se ha realizado por fases, según el siguiente programa:
 - A primeros de otoño, introducción de sustrato herbáceo mediante hidrosiembra, empleándose especies rústicas, resistentes a la sequía y aportadoras de nitrógeno.
 - Tras las primeras lluvias otoñales se han plantado especies arbustivas (retama, romero, etc.) a razón de un arbusto por cada 200-300 m² de superficie)

4.6.3.5. Plan de mantenimiento y gestión posterior a la clausura

Se ha diseñado un Plan de Mantenimiento para asegurar la efectividad de los trabajos realizados, incluso después de la finalización de las labores de restauración (Tabla 4.8).

PLAN DE MANTENIMIENTO CUADRO DE ACTIVIDADES AÑO 1			
ACTIVIDAD	PARÁMETROS	RESPONSABLE	PERIODICIDAD
Control aguas subterráneas	PH, DBO, DQO, Metales pesados, bacteriológico	Empresa especializada	Mensual
Plagas	Nivel de población de roedores	Ayto. o Empresa especializada	Mensual
Control de Lixiviados	Cota de llenado de balsa	Ayuntamiento	Mensual
Erosión	Aparición de cárcavas	Ayuntamiento	Mensual
Instalaciones biogas	Según manual de instalador	Ayto. o Empresa especializada	Según empresa Instaladora

PLAN DE MANTENIMIENTO CUADRO DE ACTIVIDADES 2º AÑO Y SIGUIENTES			
ACTIVIDAD	PARÁMETROS	RESPONSABLE	PERIODICIDAD
Control aguas subterráneas	PH, DBO, DQO, Metales pesados, bacteriológico	Empresa especializada	Trimestral
Plagas	Nivel de población de roedores	Ayto. o Empresa especializada	Trimestral
Control de Lixiviados	Cota de llenado de balsa	Ayuntamiento	Trimestral
Erosión	Aparición de cárcavas	Ayuntamiento	Trimestral
Instalaciones biogas	Según manual de instalador	Ayto. o Empresa especializada	Según empresa Instaladora

Tabla 4.8. Programación del Plan de Mantenimiento.

4.7. Bibliografía

- Barth E.F. (1990). *Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes*. Pollution Technology Review. Noyes Data Co. New Jersey.
- Bertoldi de M. Sequi P. Lemmes B. y Papi T. (1996). *The Science of Composting*. Blackie, Londres.
- Blackman N.C. (1996). *Basic Hazardous Waste Management*. CRC Press, N.Y.
- BOE (1995). *Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados*. Resolución de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, BOE 135/1995.
- Bonner T. (1981). *Hazardous Waste Incineration Engineering*. Noyes Data Co. New Jersey.
- Brown R.A. (1995). *Modelling of in Situ Techniques for Treatment of Contaminated Soils*. Technomic, Lancaster.
- Brunner D.R. y Keller D.J. (1972). *Sanitary Landfill Design and Operation*. SW65ts. U.S. Environmental Protection Agency, Washington.
- Bueno J.L. Sastre H. y Lavin A.G. (1997). *Contaminación e Ingeniería Ambiental*. FICYT. Oviedo. Vol. 4. Degradación del Suelo y Tratamiento de Residuos.

- Chang H.O. (2001). *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*. Lewis Publishers, N.Y.
- Cheremisinoff N.P. (1999). *Handbook of Industrial Toxicology and Hazardous Materials*. Marcel Dekker. N.Y.
- Cheremisinoff N.P. y Gigliello K.A. (1983). *Leachate for Hazardous Wastes Sites*. Technomic, Lancaster.
- Cheremisinoff N.P. y Wu Y.C. (1994). *Hazardous Waste Management Handbook: Technology, Perception and Reality*. Prentice Hall.
- Conner J.R. (1990). *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Van Nostrand Reinhold, N.Y.
- Environment Protection Agency (1987). *Combustion control of MSW incinerators to minimize emissions of trace organics*. U.S. Environmental Protection Agency.
- Environment Protection Agency (1997). *Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods*. Integrated Manual. SW846. U.S. Environmental Protection Agency.
- Evans G. y Furlong J.C. (2002). *Environmental Biotechnology: Theory and Application*. John Wiley & Sons, N.Y.
- Fiksel J. (1996). *Environmental Engineering Design. DFE. Design for Environment Creating EcoEfficient Products and Process*. McGrawHill, N.Y.
- Fingerman M. y Nagabhushanam R. (2003). *Bioremediation*. Science Publishers, New Hampshire.
- Freeman H.M. (1989). *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. McGrawHill, N.Y.
- Friskel J. (1996). *Ingeniería de Diseño medioambiental*. McGraw-Hill. Madrid.
- Gilliam T.M. y Wiles C.C. (1992). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. American Society for Testing & Materials. Philadelphia
- González Siso M.I. (1999). *La biotecnología en el tratamiento de residuos industriales*. Servicio de Publicaciones. Universidad de A Coruña.
- Gottlieb Daniel W. (2003). *Environmental technology resources handbook*. Lewis Publishers, Inc. N.Y.
- Morrison S.J. Naftz D.L. Davis J.A. y Fuller C.C. (2002). *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers: applications to radionuclides, trace metals, and nutrients*. Academic Press, Washington.
- Haug R.T. (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publishers, Boca Ratón.

- Hinchee R.E. (1994). *Air Sparging for Site Remediation*. Lewis Publishers, Boca Ratón.
- Hinchee R.E. (1994). *Handbook of Biorremediation*. CRC Press.
- Hinchee R.E. Miller R.N. y Johnson P.C. (1995). *In Situ Aeration: Air Sparging, Bioventing and Related Remediation Processes*. Battelle Press. Columbus.
- Hinchee R.E. Sayles G.D. y Skeen R.S. (1995). *Biological Unit Processes for Hazardous Waste Treatment*. Battelle Press. Ohio.
- Kumar H.D. (2002). *Environmental technology and biosphere management*. Science Publishers, Washington.
- Lagrega M.D. Buckingham P.L. y Evans J.C. (1994). *Hazardous Waste Management*. McGrawHill.
- Levin M. y Gealt M.A. (1997). *Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos*. McGraw-Hill. Madrid.
- Lewandowski G. Armenante P. y Baltzis B. (1989). *Biotechnology Applications in Hazardous Waste Treatment*. United Engineering Trustees. Florida.
- Liberman D.F. (1995). *Biohazards Management Handbook*. Marcel Dekker, N.Y.
- Llamas J.M. (2000). *Recuperación de Suelos Contaminados en Andalucía 1996-1999*. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.
- Ludwig C. Hellweg S. y Stucki S. (2003). *Municipal solid waste management: strategies and technologies for sustainable solutions*. Springer-Verlag.
- Major D.W. y Fitchko J. (1992). *Hazardous Waste Treatment On Site and In Situ*. Butterworth Heineman, Oxford.
- Marañón E. (2000). *Residuos industriales y suelos contaminados*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo.
- Martín A.M. (1991). *Biological Degradation of Wastes*. Elsevier Applied Science. London.
- McCutcheon J. y Schnoor J.L. (2003). *Phytoremediation: Managing Contamination by Organic Compounds*. John Wiley & Sons, N.Y.
- Ministerio de Medio Ambiente (1994). *Plan Nacional de Residuos Peligrosos (1995-2000)*.
- Ministerio de Obras Públicas y Transportes (1991). *Residuos Tóxicos y Peligrosos*. Unidades Temáticas Ambientales de la Secretaría del Estado para las Políticas del Agua y del Medio Ambiente. Madrid.
- Oppenländer T. (2003). *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. Verlag Chemie, GmbH. London.

- Pedersen T.A. y Curtis J.T. (1991). *Soil Vapor Extraction Technology*. Reference Handbook. EPA/540/291/003.
- Rich B. y Cherry K. (1987). *Hazardous Waste Treatment Technologies*. Pudvan Publishing. Northbrook. Illinois.
- Rodríguez J.J. e Irabien A. (1999). *Los Residuos Peligrosos. Caracterización, Tratamiento y Gestión*. Síntesis, Madrid.
- Salvato J.A., Nemerow N.L. y Agardy F.J. (2003). *Environmental engineering*. John Willey & Sons, N.Y.
- Scaron V. Baveye P. y Glaser J.A. (2003). *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination*. Kluwer Academic Pub. Dordrecht.
- Scragg A. (1995). *Biotecnología para ingenieros: Sistemas biológicos en procesos tecnológicos*. Limusa. México.
- Scragg A. (2001). *Biotecnología Medioambiental*. Acribia. Zaragoza.
- Vereda C. (1998). *Descontaminación de Suelos por Extracción e Vapores a Vacío*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga.
- Walter R.N. (1995). *Combustion and Incineration Processes: Applications in Environmental Engineering*. Environmental Science and Pollution Control, 13, Marcel Dekker. N.Y.
- Wheatley A. (1990). *Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology*. Elsevier. Amsterdam.
- Wise D.L. Trantolo D.J. Cichen E.J. Inyang H.I. y Stottneister V. (2000). *Remediation Engineering of contaminated Soils*. Marcel Dekker, N.Y.
- Young L.Y. y Cerniglia C.E. (1989). *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*. Wiley, N.Y.



Universidad
de Huelva

Departamento de Física Aplicada
Campus Universitario de El Carmen
1 Huelva

