

UNIVERSIDAD NACIONAL DE AGRICULTURA

**ACOMPañAMIENTO EN INVESTIGACIÓN DE LAS PLANTAS
ACUMULADORAS DE METALES PESADOS, CON FINES DE
FITORREMEDIACIÓN, EN LA UCLM, CIUDAD REAL, ESPAÑA.**

POR:

MARÍA ALEJANDRA BENÍTEZ

**PRESENTADO A LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE AGRICULTURA COMO
REQUISITO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AGRÓNOMO.**



CATACAMAS

OLANCHO

MAYO DEL 2024

UNIVERSIDAD NACIONAL DE AGRICULTURA

**ACOMPañAMIENTO EN INVESTIGACIÓN DE LAS PLANTAS
ACUMULADORAS DE METALES PESADOS, CON FINES DE
FITORREMEDIACIÓN, EN LA UCLM, CIUDAD REAL, ESPAÑA.**

POR:

MARÍA ALEJANDRA BENÍTEZ

DR. SANTIAGO MARADIAGA

Asesor Principal

PRÁCTICA PROFESIONAL SUPERVISADA (PPS)

**INFORME FINAL PRESENTADO A LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE
AGRICULTURA, COMO REQUISITO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO AGRÓNOMO.**

CATACAMAS

OLANCHO

MAYO DEL 2024

DEDICATORIA

A **Dios** por sobre todas las cosas, ya que ha sido y será esa fuente de perseverancia y acompañamiento a lograr mi sueño y durante este proceso me ha regalado sabiduría, entendimiento y sobre todo mucha salud, él me ha guiado al cumplimiento de mi sueño tan anhelado en mi vida dándome la fuerza necesaria en todo este proceso.

A **mi madre: Martina Benítez**, por su gran amor cariño y comprensión, por estar siempre apoyándome económica y emocionalmente, para poder lograr mi sueño y objetivos que día con día me planteo.

A la fundación: **Nuestros Pequeños Hermanos**, por su apoyo incondicional durante toda mi carrera universitaria, ya que, sin la ayuda médica, monetaria y emocional, no podría haber llevado a cabo el cumplimiento de este gran sueño.

A **mis amigos del Itquima**: Patricia, Hassay, Adrián, Carlos, Álvaro, Agustina, Jorge, Fátima, Lucia, Sacchin, Julio, Maite y Noelia, por brindarme su amistad durante mi estadía en la UCLM, por acogerme de una manera tan especial e incluirme siempre como uno de ellos en este proceso, también doy gracias al Prof: Javier Bellido por invitarme a formar parte de sus líneas de investigación y ayudarme a obtener nuevos conocimientos en la agricultura.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a **Dios**, por darme la vida, la salud y también por cuidar de mí en todo momento y estar de mi lado en todos los momentos más difíciles que he pasado, por regalarme la sabiduría, fuerza, gracia, dedicación y paciencia para poder cumplir esta gran meta que tanto he anhelado.

Renovación UNAG: ya que es y será mi segunda familia siendo este el lugar que aparte de acercarme más a Jesús me dio la oportunidad de pasar mis mejores momentos de mi vida y conocer personas que me tendieron la mano en los momentos más difíciles de mi proceso.

A mi amada Alma Mater **Universidad Nacional de Agricultura**, por brindar la oportunidad de formar profesionales de excelencia en especial mi formación como profesional en las ciencias agrarias.

También a mis asesores: Santiago Maradiaga, Jorge Erazo, Jorge Calix, por darme la confianza y la oportunidad de asesorarme en mi PPS y apoyarme en los que pude necesitar en mi trabajo profesional supervisado.

A mis compañeros: Luz Cardona, Isaac Moya, Samuel García y Axel Urbina, gracias por ser esa amistad incondicional, por siempre brindarme su apoyo y cariño, durante el transcurso del tiempo compartido en nuestra carrera universitaria.

A la **Universidad de Castilla- La Mancha** (Ciudad Real, España), por darme la oportunidad de realizar mi práctica profesional en sus instalaciones y así cumplir con uno de los requisitos de graduación, por brindarme nuevos conocimientos en el área agronómica.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
I. INTRODUCCIÓN.....	8
II. OBJETIVOS.....	9
2.1 Objetivo general.	9
2.2 Objetivos específicos.....	9
III. REVISIÓN DE LITERATURA	10
3.1 Contaminación metálica	11
3.2 Clasificación de tecnologías de tratamiento de suelos	14
3.3 Fitorremediación de suelos contaminados	16
Figura 1. Mecanismos de limpieza de la fitorremediación.....	17
3.4 Fitorremediación asistida.....	18
3.5 Fitorremediación asistida por electrocinética	19
Figura 2. Representación de los principales mecanismos de transporte electroquímico	21
Figura 3. Representación del proceso de fitorremediación asistida por electrocinética.	21
3.6 Análisis del Ciclo de Vida y Economía Circular	24
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	25
4.1 Área de estudio	25
Figura 4. Foto real de la Mina de San Quintín (área de estudio)	25
4.2 Materiales y equipos.....	26
4.3 Recolección de muestras y pretratamiento	26
Figura 5. Esquema general del sistema de control con sensores (AMBITROL 500).....	27
Figura 6. Invernadero bajo condiciones de control ambiental.....	27
4.3.1 Estudio de fitorremediación asistida por electrocinética	28
Figura 7. Fuente de alimentación de CC y CA utilizada en la experimentación	29
Figura 8. Polímetro de mano utilizado para las medidas de intensidad de corriente.....	29
4.4 Procedimiento de cultivo de la especie vegetal utilizada para el estudio de fitorremediación.....	29
Figura 9. Semillero de cultivos de la especie vegetal <i>Spergularia</i>	30
Figura 10. Semillero de cultivos de la especie vegetal <i>Spergularia</i>	30
4.5 Ensayos de fluorescencia de rayos X.....	31
Figura 11. Aparato de fluorescencia de rayos X.....	31
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32

Tabla 1. Código empleado en el etiquetado de los ensayos	32
Figura 12. Macetas con la especie vegetal trasplantada y utilizada para la prueba de fitorremediación asistida por electrocinética	33
Figura 13. Macetas con la especie vegetal trasplantada y utilizada para la prueba de fitorremediación asistida por electrocinética.	34
VI. CONCLUSIONES	36
VII. RECOMENDACIONES	37
VIII.BIBLIOGRAFÍA	38
IX. ANEXOS	43

RESUMEN

La práctica profesional supervisada fue realizada en la Universidad de Castilla-La Mancha, ubicada en ciudad Real, España, en donde se cumplió con el objetivo de acompañamiento en actividades de investigación en donde se estudió y analizó el potencial de Fitoextracción de la planta autóctona *Spergularia rubra*, para descontaminar el suelo y finalmente recuperar metales (fitominería) de los relaves de la mina (perteneciente a una mina española Pb/Zn abandonada) en la que crece espontáneamente. Para ello, se evaluó la capacidad de esta especie de planta para acumular metales tanto en condiciones naturales como a través de pruebas de fitoextracción simples y asistidas electrocinéticamente utilizando corriente alterna y diferentes combinaciones de gradiente de voltaje ($1/2 \text{ V cm}^{-1}$) y tiempo de aplicación (8 h por día). La duración del ensayo de invernadero fue de 74 días, aunque la corriente alterna se aplicó solo durante los últimos 14 días. Se aplicó diferentes reactivos químicos en el ensayo (agente quelante, Nd y Ce, para ver qué efecto tiene en las plantas de *Spergularia rubra*, es decir, si dicha aplicación interfiere en el crecimiento o desarrollo de las plantas. Las plantas de *Spergularia rubra* establecidas en suelo agrícola común, se desarrollan taxonómicamente, de una manera más natural en comparación a las establecidas en suelos contaminados, aunque en la absorción o acumulación de metales pesados oscilan relativamente similar. Dicho experimento demuestra el impacto e importancia que tiene la fitorremediación y la excepcional eficacia que tiene la especie vegetal, *Spergularia rubra* para la hiperacumulación y el crecimiento en suelos altamente contaminados

Palabras claves: desechos de la minería, fitoextracción asistida por electrocinética, fitominería, hiperacumulado, *Spergularia*, corriente alterna (AC).

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo constituye un problema ambiental significativo que ha sido y sigue siendo de gran importancia durante varios años. La actividad industrial y la explotación de recursos han llevado a la alteración de la calidad del suelo. Existe un amplio marco legal para regular estas actividades y mitigar los riesgos asociados a la contaminación, así como para preservar la salud del suelo. Una regulación destacada que reconoció al suelo como un recurso crítico y no renovable fue la Cumbre de Estocolmo de 1972. [1]

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos (Cu, Pb, Zn entre otros) que presentan una densidad alta, estos contaminantes pueden alcanzar niveles que provocan efectos negativos en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos como ser: reducción del contenido de materia orgánica, disminución de nutrientes, variación del pH generando suelos ácidos, amplias fluctuaciones en la temperatura, la erosión del suelo y la dispersión de los contaminantes hacia zonas y acuíferos adyacentes y, como consecuencia, aumenta la vulnerabilidad de la planta al ataque por insectos, plagas y enfermedades [2].

Es por ello por lo que en el acompañamiento se realizan diversas actividades de investigación en cultivos herbáceos como ser, *Spergularia rubra* una planta nativa de España que se caracteriza por ser una planta hiperacumuladora de metales pesados, donde se establecen diferentes ensayos donde se comparará, la influencia que tiene un suelo contaminado por metales pesados (suelo de mina), con un suelo agrícola común en el desarrollo de las plantas herbáceas o si estas son capaces de tener buena actitud hiperacumuladora.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general.

- Colaborar en el estudio e investigación de las plantas acumuladoras de metales pesados con fines de fitorremediación, en la Universidad de Castilla-La Mancha, España.

2.2 Objetivos específicos.

- Conocer el proceso experimental que conlleva la obtención de plantas hiper-acumuladoras.
- Participar en la recolección de datos en suelos contaminados de metales pesados (pb, Cu, Zn) en especies silvestres con buena actitud hiper- acumuladoras.
- Preparación y establecimiento del ensayo experimental, usando plantas de *Spergularia rubra*.

III. REVISIÓN DE LITERATURA

La contaminación del suelo constituye un problema ambiental significativo que ha sido y sigue siendo de gran importancia durante varios años. La actividad industrial y la explotación de recursos han llevado a la alteración de la calidad del suelo. Existe un amplio marco legal para regular estas actividades y mitigar los riesgos asociados a la contaminación, así como para preservar la salud del suelo. Una regulación destacada que reconoció al suelo como un recurso crítico y no renovable fue la Cumbre de Estocolmo de 1972.

En 1992, en la Cumbre de Río, se subrayó la importancia de proteger el suelo de la contaminación causada por el ser humano, destacando los diversos usos del suelo en el contexto del desarrollo sostenible [1].

Como consecuencia de una gestión inadecuada de los residuos y los daños resultantes, en 2008 se introdujo una directiva europea que incorpora el principio de “quien contamina, paga” como una medida ambiental obligatoria. Todos los países miembros de la Unión Europea están obligados a asumir responsabilidad en este sentido [2].

En la actualidad, la Comisión Europea ha presentado una nueva estrategia sobre el suelo para el año 2030, con un enfoque en la protección integral del suelo con el objetivo de mejorar la biodiversidad [2].

En cuanto al marco regulatorio en nuestro país, hasta 1998 no se estableció ninguna Ley de Residuos, a pesar de la evidente contaminación del suelo. En ese mismo año se promulgó la Ley 10/1998 de Residuos, que establece medidas de protección contra la contaminación del suelo y metodologías para clasificar y caracterizar los diferentes tipos de suelo contaminado. Además, cada Comunidad Autónoma debe declarar y crear un inventario de suelos contaminados [3].

En 2005, se estableció con el Real Decreto 9/2005 una lista de actividades que contaminan los suelos, junto con ciertos criterios y normas para declarar estos suelos como contaminados. En 2006, se introdujo una nueva evaluación de riesgos para la salud humana derivada de la contaminación del suelo, especificando diferentes límites de contaminantes que no pueden superarse para no poner en peligro la salud humana, así como estableciendo objetivos de remediación [3].

No obstante, en 2009 se implementó el Real Decreto 975/2009 para regular la gestión de residuos provenientes de actividades industriales, así como para proteger y rehabilitar áreas afectadas por actividades mineras. En España, aún persisten explotaciones mineras que almacenan grandes cantidades de residuos sin tratar. Estas medidas buscan asegurar un adecuado tratamiento de los residuos mineros, dando prioridad al tratamiento, la recuperación, la reducción y la eliminación de contaminantes, todo ello en consonancia con el principio de desarrollo sostenible [4].

Hace dos años, se promulgó la Ley 7/2022 sobre residuos y suelos contaminados, enfocada en la economía circular. Su propósito es prevenir la generación de residuos, minimizar el impacto ambiental y en la salud, considerando la transición hacia una economía circular con bajas emisiones de carbono. Se promueve el uso de las mejores técnicas disponibles y prácticas ambientales óptimas para garantizar la sostenibilidad y la competitividad a largo plazo [4].

3.1 Contaminación metálica

La contaminación causada por metales representa un importante desafío ambiental a escala global, siendo su origen principalmente atribuido a las actividades humanas, especialmente a las actividades industriales, como, por ejemplo, las relacionadas con la minería [5].

Estas operaciones representan una seria amenaza debido a la dispersión de estos contaminantes en el suelo y, como resultado, en las aguas subterráneas. La preocupación principal con los metales radica en su persistencia a largo plazo, ya que son elementos que se acumulan progresivamente, afectando negativamente las propiedades del suelo, como su fertilidad, lo que a su vez inhibe el crecimiento de los cultivos [6].

Los contaminantes pueden tener diferentes niveles de solubilidad [7]:

- Disueltos en la solución del suelo
- Intercambiables con componentes orgánicos e inorgánicos
- Incorporados en componentes de la red del suelo
- Precipitados e insolubles junto con otros constituyentes del suelo.

En suelos contaminados, es común encontrar una amplia gama de elementos, incluyendo plomo (Pb), mercurio (Hg), cromo (Cr), zinc (Zn), cadmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu) y elementos de tierras raras (REE). Estos últimos se presentan en cantidades muy reducidas en comparación con los demás. Sin embargo, algunos de ellos son indispensables para el buen desarrollo, salud y crecimiento de las plantas, ya que forman parte de los micronutrientes, aunque en cantidades mínimas [8].

-Plomo (Pb)

La mayor concentración de este metal se encuentra en rocas como basalto y granito, y se libera principalmente en entornos con pH ácidos. En las plantas, el plomo (Pb) tiende a acumularse en las raíces, donde es principalmente inmóvil debido a la presencia de células endodérmicas que actúan como barrera, limitando su entrada al interior de la planta. La presencia de este elemento inhibe la producción de ATP, lo que resulta en daño al ADN de la planta, afectando su desarrollo, incluyendo el alargamiento de las raíces, la germinación de semillas, la producción de clorofila, entre otros aspectos [9].

Este elemento tiene un alto tiempo de residencia y con el tiempo causa problemas adversos para la salud humana como pueden ser daños gastrointestinales, esterilidad, anemia y disminución de cociente intelectual y de memoria en niños [9].

-Cadmio (Cd)

Al igual que el plomo, la liberación de cadmio se ve favorecida en condiciones ácidas. Sin embargo, este metal presenta una alta movilidad y generalmente se encuentra en forma divalente en disolución acuosa (Cd^{2+}) o en el suelo como complejo soluble (CdCl^+ o $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$) [10].

En condiciones ácidas, el cadmio precipita como sulfuro. Este metal es transportado por la planta a través de los aminoácidos presentes en la savia del xilema, este puede acumularse tanto en las raíces como en los brotes de la planta [10]. Se trata de un elemento que se encuentra en concentraciones muy bajas, pero es altamente tóxico. Su acumulación puede ser perjudicial para el metabolismo de la planta, causando marchitamiento prematuro y reducción en su tasa de crecimiento normal [10].

-Zinc (Zn)

El Zn pertenece al grupo de los micronutrientes esenciales para las funciones metabólicas de la planta, siendo uno de los oligoelementos presentes en el suelo. Se encuentra principalmente en forma de mineral (Zn). El aumento del pH en el suelo puede disminuir su solubilidad. [11]. Sin embargo, si se encuentran altas concentraciones, puede causar daños en las funciones reproductivas de la planta (fitotoxicidad) y provocar fallos en el crecimiento [11].

-Cobre (Cu)

El cobre es un metal que se encuentra en el suelo debido a la contaminación causada por las actividades industriales como la minería, la refinería, emisiones del tráfico y el uso de fertilizantes, entre otras [12].

Este metal sufre fácilmente el fenómeno de quimisorción en minerales presentes en el suelo, además, su estabilidad esta influenciada por el pH, siendo menos estable en condiciones ácidas [12].

Aunque el cobre es un nutriente esencial para las plantas, en concentraciones elevadas puede tener efectos perjudiciales tanto para las plantas como para el ser humano, como puede ser la degeneración de neuronas e inducir crisis nerviosas [12].

a. Elementos de tierras raras (REE)

La presencia de estos elementos en el suelo está estrechamente relacionada con la actividad minera y son elementos claves utilizados en dispositivos electrónicos [13].

Dentro de estos elementos tenemos dos categorías:

- Ligeros: Lantano (La), Cerio (Ce), Neodimio (Nd), etc.
- Pesados: Lutecio (L), Itrio (Y), Erblio (Er), Escandio (Sc), etc. [13]

Una propiedad notable de estos elementos es su radio iónico, este disminuye a medida que el número atómico aumenta, lo que significa que tendrá mayor facilidad para entrar en la vía biológica de las plantas y acumularse en ellas [13].

3.2 Clasificación de tecnologías de tratamiento de suelos

Para la remediación de suelos se han empleado diversas técnicas adaptadas a las características específicas del suelo afectado, como las concentraciones de los contaminantes, los tipos presentes y el futuro uso previsto del suelo.

Las tecnologías de remediación de suelos se dividen en dos grupos principales:

- In-situ: La remediación del suelo se lleva a cabo en el lugar donde se encuentra contaminado, sin necesidad de extraerlo a otra zona.
- Ex-situ: La remediación del suelo contaminado requiere su excavación y reubicación en otro lugar para el tratamiento, generando así preocupaciones en el ámbito económico, técnico y ambiental [14].

Dentro de las tecnologías de remediación se incluyen una amplia variedad de procesos físicos, químicos y biológicos para mejorar, eliminar y disminuir los problemas ambientales asociados a la presencia de estos metales.

Dentro de la remediación in-situ tenemos un subgrupo de métodos, entre ellos:

- Contención y aislamiento físico
 - Encapsulación: Consiste en confinar el suelo contaminado dentro de un pozo que contiene un sistema de barrera diseñado específicamente. Este sistema de barrera incluye tapones que controlan la permeabilidad del flujo. La encapsulación es relativamente fácil de instalar, segura y se utiliza con frecuencia. Sin embargo, su aplicación está limitada a zonas pequeñas con contaminación superficial, y puede resultar costosa [14].
- Eléctrico
 - Electrocínética: Este método implica la movilización de los metales presentes en suelos contaminados mediante la aplicación de un campo eléctrico generado por un par de electrodos. Es altamente efectivo para la eliminación de contaminantes y es aplicable en suelos de grano fino con baja permeabilidad [14].

- Químico
 - Lavado de suelo: Consiste en pasar un fluido de extracción a través del suelo para eliminar los contaminantes presentes, luego se recupera este fluido y se somete a tratamiento para su reutilización. Esta técnica es de instalación sencilla y bajo costo, pero se utiliza mejor en pequeñas áreas de suelo. Es especialmente adecuada para suelos de textura gruesa y alta permeabilidad [14].

- Biológico
 - Fitorremediación: Esta tecnología implica el uso de plantas capaces de extraer metales del suelo contaminado, acumulándolos en sus tejidos vegetales. Es una técnica rentable, fácilmente aplicable y adecuada para grandes áreas, aunque la eficacia puede variar dependiendo de la tolerancia de la planta y la severidad de la contaminación, ya que el tiempo de tratamiento puede ser largo.
 - Biorremediación: Consiste en el uso de microorganismos para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el suelo, ya sea mediante precipitación o volatilización química extracelular. Es una técnica de bajo costo que causa mínima alteración al suelo [14].

En la remediación ex-situ también tenemos un subgrupo de métodos:

- Químico
 - Lavado del suelo: En esta técnica se combinan procesos químicos y físicos para eliminar eficazmente los metales pesados del suelo contaminado. Primero se excava el suelo contaminado, se tritura y se realiza un cribado para eliminar materiales gruesos como residuos de plástico, madera o piedras. Posteriormente se lava con soluciones formuladas para extraer los metales pesados.
 - Solidificación: En este proceso, el suelo contaminado se extrae del sitio, se realiza una criba para eliminar los materiales gruesos y luego se mezcla con un aglutinante, para formar una estructura sólida que encapsula e inmoviliza los contaminantes. Se trata de una técnica con una alta eficiencia, pero un alto coste [14].

- Térmico
 - Vitricación: Implica el uso de altas temperaturas para transformar el suelo contaminado en sólidos similares al vidrio. Se aplica una temperatura muy elevada pudiendo superar los 1500°C. Aunque es altamente eficiente y produce resultados rápidos, tiene un costo muy elevado [14].

3.3 Fitorremediación de suelos contaminados

La técnica de fitorremediación fue utilizada por primera vez en el año 1983 y desde entonces ha sido continuamente probada y mejorada [15]. En esta técnica, se utilizan plantas de una especie específica para tratar los suelos contaminados. Estas plantas deben tener la capacidad de absorber, acumular, metabolizar, volatilizar o estabilizar diferentes compuestos presentes en el suelo, sin causar daño al organismo de la planta. Es importante tener en cuenta que no se debe superar la capacidad de asimilación de la planta [15].

La efectividad de la fitorremediación está estrechamente vinculada a las características de la planta, especialmente a su capacidad de adaptarse a las condiciones altamente tóxicas del suelo. La planta debe mostrar una tolerancia considerable a los contaminantes, un crecimiento vigoroso de tallo, hojas y raíces, y un gran potencial para acumular contaminantes en sus tejidos [15].

En esta técnica se consideran varios mecanismos de limpieza a través de los cuales las plantas contribuyen a la remediación de suelos contaminados:

- a) Fitoestabilización: Reducción la movilidad de los contaminantes dentro del área afectada, acumulándose en las raíces y facilitando con la formación de complejos que se inmovilicen estos elementos [16].
- b) Fitoextracción: Absorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, acumulándose en las raíces y trasladándose a zonas superiores como las hojas o el tallo. Las propiedades físico-químicas del suelo pueden afectar en este proceso [16].
- c) Fitovolatilización: Los contaminantes se absorben y se transforman en formas volátiles, liberándose posteriormente a la atmósfera. El mercurio y el selenio son elementos más propensos a la volatilización [17].

- d) Fitodegradación: Utilización de plantas para degradar compuestos orgánicos presentes en sus tejidos mediante procesos. Las plantas utilizan los contaminantes de descomposición para mejorar el crecimiento [18].
- e) Rizodegradación: Los contaminantes orgánicos altamente tóxicos son descompuestos en formas menos nocivas gracias a la actividad de microorganismos presentes en la rizosfera (rizobacterias), la región del suelo que rodea las raíces de las plantas. Esta descomposición está catalizada por una variedad de microorganismos, como hongos, bacterias y levaduras [19]. En la Figura 1 se presenta un esquema con los distintos mecanismos implicados en las técnicas de fitorremediación.

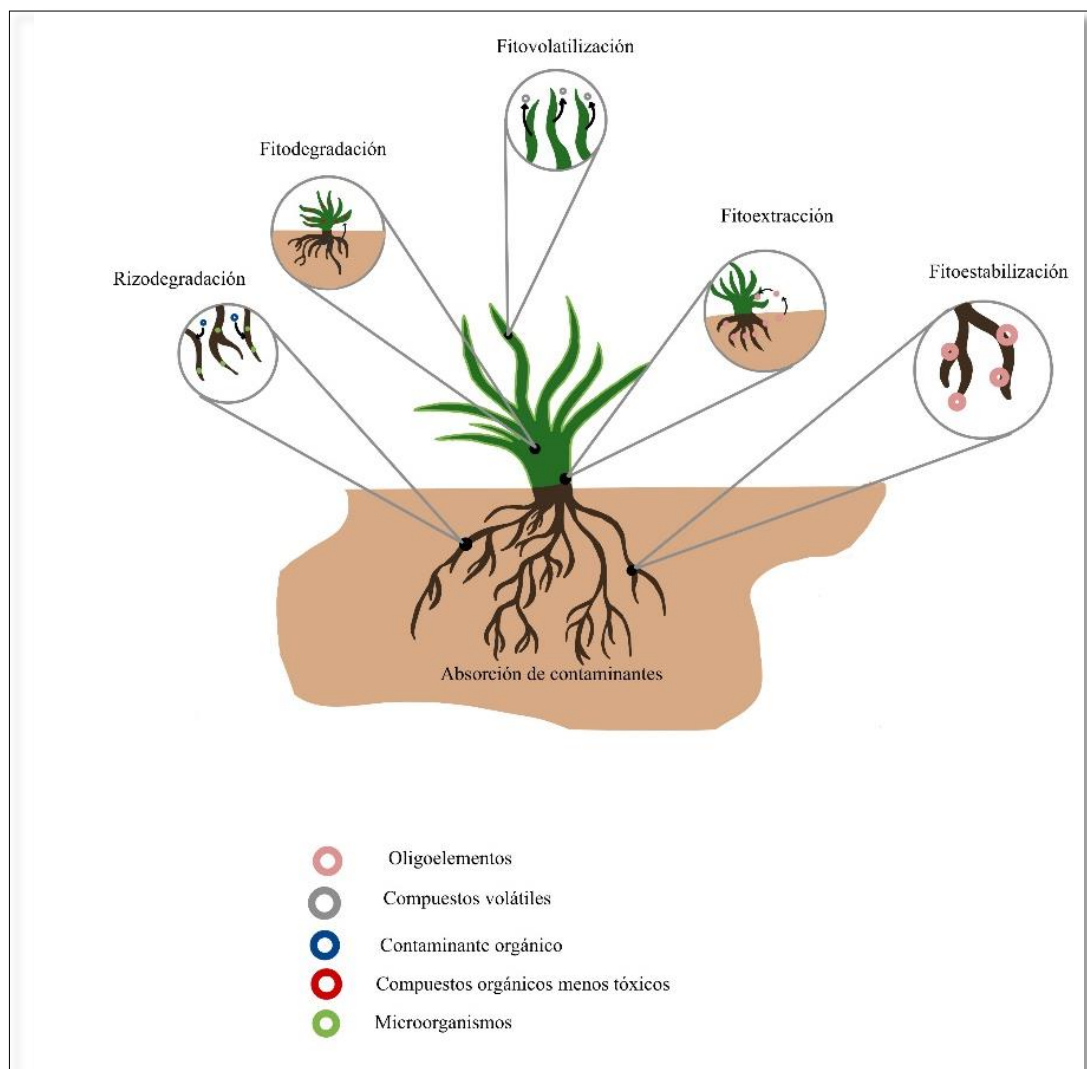


Figura 1. Mecanismos de limpieza de la fitorremediación.

La fitorremediación ha demostrado ser una posible solución prometedora para la preservación de la estructura del suelo, implementándose en la rehabilitación de áreas contaminadas por diversos compuestos, como compuestos orgánicos, solventes clorados, agroquímicos clorados, organofosforados y metales pesados. Esta técnica se destaca por su rentabilidad, ya que utiliza plantas para mejorar las propiedades del suelo, su simplicidad al no requerir equipos excesivamente caros ni personal especializado y su capacidad para reducir el impacto ambiental al mismo tiempo que mejora la calidad estética del paisaje [20].

3.4 Fitorremediación asistida

En el proceso de fitorremediación asistida, el objetivo principal es la acumulación de metales en los tejidos vegetales. Esta acumulación está determinada por la capacidad de fitoextracción de la planta y la movilidad de los oligoelementos presentes en el suelo que se está tratando [21].

La solubilidad de los metales en el suelo está influenciada por las interacciones de los complejos formados, las cuales dependen de factores biológicos, físicos y químicos. Los iones que están débilmente adsorbidos en la superficie de intercambio del suelo poseen un alto nivel de labilidad, lo que los hace altamente biodisponibles. En las plantas, estos iones pueden estar presentes como iones libres o iones complejos, también conocidos como quelatos. La biodisponibilidad de los metales está relacionada con la distribución de los iones en las diferentes fracciones geoquímicas del suelo [22].

Tenemos diferentes tipos de iones:

- A. Metales solubles en agua e intercambiables (iones libres o complejados): la fracción más lábil.
- B. Óxidos de Fe y Mn: fracción reducible
- C. Metales unidos a sulfuros y materia orgánica: liberados en condiciones altamente oxidantes
- D. Metales unidos a silicatos: estables y no disponibles para la absorción [23].

Es importante considerar el tipo de suelo en el que estén presentes, ya que esto afecta a su biodisponibilidad. En el caso de que se encuentren en suelos aireados, es decir, que estén en condiciones de pH ácido, los iones se moverán con facilidad y tendrán mayor biodisponibilidad. Por otro lado, en suelos poco aireados, es decir, que estén en condiciones alcalinas (pH básico), los iones tendrán una inmovilidad significativa y por tanto, tendrá una biodisponibilidad limitada [24].

Para mejorar las condiciones de biodisponibilidad de los metales presentes en el suelo, se pueden utilizar agentes quelantes. Estos compuestos ayudan a liberar los metales pesados retenidos en la matriz del suelo, mejorando su solubilidad y promoviendo formas biodisponibles para las plantas [25]. Un ejemplo común de agente quelante puede ser el EDTA, es uno de los más eficaces y ampliamente utilizado, pero es importante tener en cuenta que puede tener efectos negativos como la inhibición del crecimiento de la planta. [25].

Otro compuesto que podemos utilizar son los modificadores o enmiendas, estos mejoran la inmovilización de metales y nutrientes en la matriz del suelo, ayudando a prevenir la dispersión de la contaminación y modifican las propiedades del suelo para aumentar la fertilidad. Un ejemplo de modificador o enmienda puede ser el biocarbón o el compost, son modificadores orgánicos que aumentan la estructura porosa, aumentando la superficie. Estos compuestos liberan nutrientes esenciales y beneficiosos, mejorando la capacidad de retención de agua y así mejorar las propiedades del suelo para promover mejor el crecimiento de las plantas [26].

3.5 Fitorremediación asistida por electrocinética

Cuando los contaminantes tienen una movilidad muy baja, la aplicación de un campo eléctrico puede resultar beneficiosa, ya que puede modificar el pH y la solubilidad de los contaminantes, además de mejorar el crecimiento de las plantas [27]. Por esta razón, se utiliza la fitorremediación asistida por electrocinética, una técnica de descontaminación ambiental aplicada para la limpieza de zonas contaminadas con metales pesados.

En esta técnica, se aplica un campo eléctrico de baja intensidad (ya sea Corriente Continua (CC) o Corriente Alterna (CA)) mediante un par de electrodos que promueven el flujo de intercambio de electrones. Este intercambio es alimentado por una fuente de energía eléctrica externa. La aplicación de potencial eléctrico estimula diversos mecanismos de transporte que facilitan la movilización de iones [27].

El acoplamiento de la electrocinética presenta varias mejoras [27]:

- Menor tiempo de tratamiento
- Menor tiempo de crecimiento de las plantas
- Mayor biodisponibilidad de los contaminantes
- Mayor transporte de nutrientes.

- **Mecanismos de transporte electroquímico**

Cuando aplicamos un campo eléctrico, los mecanismos son los siguientes:

- Electroforesis: Migración de partículas cargadas de tamaño coloidal junto con contaminantes a través de un flujo inducido por un campo eléctrico externo en dirección opuesta al flujo electroosmótico [28].
- Electromigración: Movimiento de iones cargados en el fluido a través de los poros del suelo hacia el electrodo de carga opuesta (ánodo o cátodo). El movimiento de iones está influenciado por factores como la carga, el coeficiente de difusión y la temperatura. Además, la electromigración también depende de la porosidad del suelo, conductividad, gradiente de pH, potencial aplicado, concentración del ion y la presencia de iones competitivos.
- Electrolisis del agua.
- Electroósmosis: Transporte de agua con iones disueltos y especies no iónicas por los poros del suelo, impulsadas por un campo eléctrico. Normalmente el flujo electroosmótico circula de ánodo a cátodo, es decir, en dirección opuesta al movimiento de los iones, por tanto, se reduce el riesgo de lixiviación de los metales [29].

En la figura 2 se presenta un esquema con los distintos mecanismos de transporte electroquímico. En la figura 3 se presentan los fundamentos del proceso de fitorremediación asistida por electrocinética.

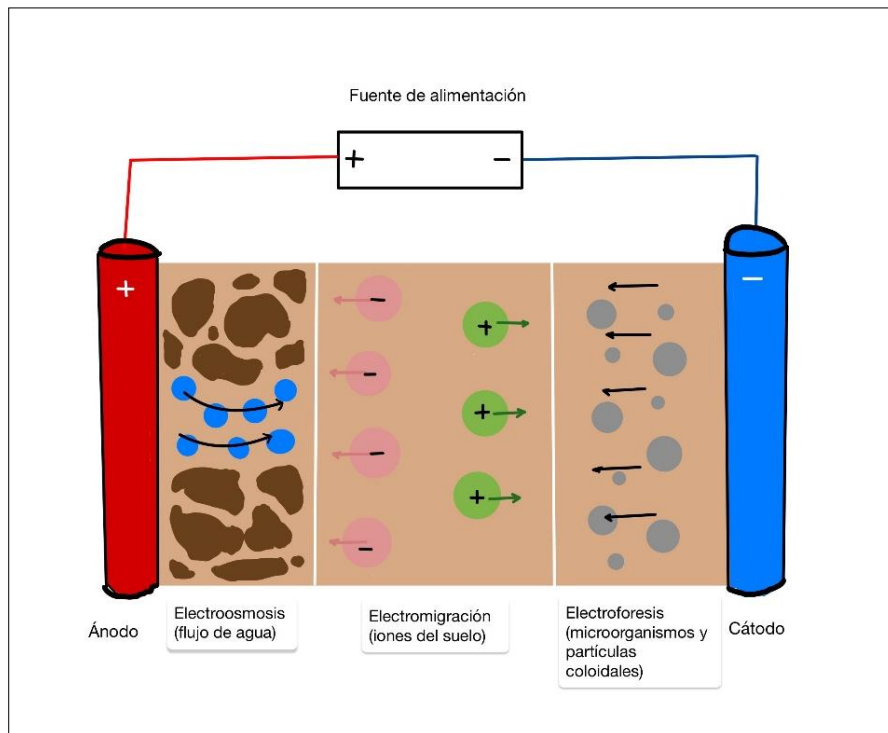


Figura 2. Representación de los principales mecanismos de transporte electroquímico

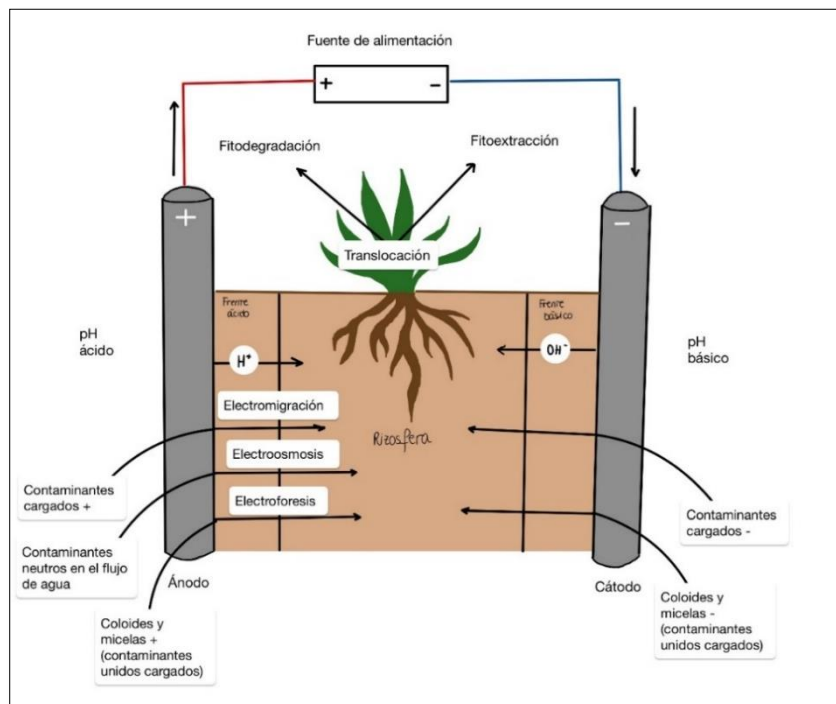
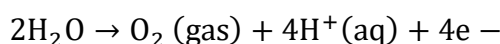


Figura 3. Representación del proceso de fitorremediación asistida por electrocinética.

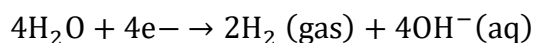
- **Reacciones electroquímicas presentes en la fitorremediación asistida por electrocinética**

Dentro de las reacciones que ocurren en este proceso electrocinético la electrolisis del agua es la principal reacción. Esta tiene lugar en la superficie del electrodo, con la reacción de oxidación ocurriendo en el ánodo, generando protones y oxígeno gaseoso. La reacción de reducción, por otro lado, ocurre en el cátodo, produciendo iones hidroxilo e hidrógeno gas:

Reacción de oxidación



Reacción de reducción



La reacción de electrolisis influye significativamente en la migración de iones y en la eliminación de metales en el tratamiento electroquímico, ya que presenta una estrecha relación con el pH. Las condiciones de pH muy bajo se promueven en el ánodo y las condiciones de pH muy alto en el cátodo. Las condiciones ácidas mejoran la desorción y la disolución de iones metálicos, es decir, se solubilizan mejor en estas condiciones. Por otro lado, en condiciones de pH alcalino, los metales pueden formar complejos con varios ligandos y en consecuencia precipitarse dichos metales [30].

- **Factores prácticos significativos**

Hay ciertos factores que influyen en el transporte de contaminantes y en consecuencia la remediación del suelo contaminado. Los más significativos son:

a) Material de los electrodos

La selección del material de los electrodos está directamente relacionada con propiedades como la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y la estabilidad térmica. Entre los materiales más utilizados para electrodos se encuentran el grafito, el titanio recubierto con platino y el acero inoxidable. Los electrodos de grafito son de gran interés ya que es un material barato, un material de buena estabilidad y con un gran rendimiento dentro de los procesos electroquímicos [31].

b) Colocación de los electrodos

La disposición y el espaciado entre electrodos tiene una gran influencia en la eliminación de contaminantes y en la distribución del campo eléctrico. Existen diversas configuraciones que afectan de manera distinta en la acumulación de metales dentro de la planta [31].

c) Tipo de campo eléctrico

En la electrofitorremediación, podemos aplicar dos tipos distintos de corrientes:

- Corriente Continua (DC): La aplicación de una corriente unidireccional provoca alteraciones significativas en el pH y en la conductividad. Si se invierte la polaridad del electrodo, se eliminan las condiciones desfavorables como el exceso de acidificación en el ánodo y se mejora la dispersión de los iones y agua en la matriz del suelo [32].

Estos cambios en el suelo pueden causar estrés en las plantas y afectar al crecimiento de las plantas, es decir, al metabolismo de las mismas. Se ha establecido un rango de pH que oscila entre 6,5 y 7,5, es decir, ligeramente ácido y ligeramente alcalino, para favorecer la disponibilidad de nutrientes y con ello el desarrollo de las plantas se ve favorecido [32].

- Corriente Alterna (AC): La movilización iónica cíclica inducida por una alta frecuencia hace que los iones no estén dirigidos en una dirección única. En este caso, se mejora el transporte de iones hacia la zona de las raíces y facilita el contacto entre nutrientes y metales. Como resultado, se incrementa la biodisponibilidad de nutrientes, lo que promueve un mayor desarrollo de la planta y con ello una mayor producción de biomasa [33].

d) Elección de la caída de potencial

La elección de la caída de potencial es fundamental para optimizar tanto el crecimiento de las plantas como la eficiencia en la eliminación de los contaminantes. Una caída de potencial baja conduce a un movimiento reducido de los contaminantes, lo que resulta en una menor fracción de contaminantes biodisponibles en el agua que se encuentra en los poros del suelo. Por el contrario, una caída alta de potencial aumenta la biodisponibilidad de los contaminantes, teniendo una mayor absorción de contaminantes por parte de la planta y consecuentemente un aumento del estrés de la misma. Los valores de potencial oscilan aproximadamente entre $1\text{-}4\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ [33].

3.6 Análisis del Ciclo de Vida y Economía Circular

Los minerales procedentes de actividades industriales como la minería podrían ser una fuente muy importante de metales valiosos, pudiendo generar grandes beneficios económicos y ambientales mediante el tratamiento de este tipo de residuos. Por lo general, estos residuos se almacenan en malas condiciones, es decir, en montones en minas abandonadas. Los principales metales como cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn), plomo (Pb) o plata (Ag), pueden recuperarse a partir de residuos mineros reciclados, y los elementos de tierras raras (REE) también deben considerarse, ya que, aunque son materias primas de difícil extracción, son considerados de gran importancia en la industria electrónica [34].

El concepto de economía circular ofrece un enfoque prometedor que implica un menor uso de recursos básicos, un aumento de efectos ambientales positivos y un aumento en la prevención de las consecuencias negativas que suponen las actividades antropogénicas [34].

Una herramienta clave que relaciona este concepto con el conocimiento de los diferentes procesos de extracción de materias primas es el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). Este análisis evalúa los impactos medioambientales, las entradas y salidas implicadas a lo largo del proceso de tratamiento, teniendo como objetivo la reducción de la generación de contaminantes y emisiones, además de lograr la implementación de un sistema eficiente para la gestión medioambiental. Se exploran diferentes escenarios de la fitorremediación para alcanzar una tecnología más sostenible [34].

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Área de estudio

La zona de estudio es un yacimiento minero que se encuentra en la provincia de Ciudad Real, conocido como “San Quintín”. Situado en la zona centro-Sur de España coordenadas UTM 30S 389484, 4297643; coordenadas geográficas: 38° 49' 14"N 4° 16'23"W), con una temperatura promedio de 12-29 °C, un pH de 5-6.5 y HR de 40-60%. Esta explotación minera se centró en la extracción galena (PbS) y esfalerita (ZnS). Se observa una acumulación significativa de residuos mineros abandonados que contienen una gran proporción de pirita, jugando un papel crucial en la generación de drenaje ácido de la mina. Este fenómeno se produce cuando la pirita se oxida, lo que facilita la movilización de metales a partir de los sulfuros presentes en el suelo. Como resultado de este drenaje ácido de mina, el suelo adquiere un tono anaranjado característico, ver Figura 4.



Figura 4. Foto real de la Mina de San Quintín (área de estudio)

4.2 Materiales y equipos

- a) Computadora
- b) Libreta
- c) Lápiz
- d) Pipetas
- e) Vaso de precipitado (beaker)
- f) Agua destilada
- g) Polímetro manual
- h) Electrodo
- i) Fuente de alimentación AC
- j) Macetas
- k) Bandejas
- l) Molino de centrifugación.

4.3 Recolección de muestras y pretratamiento

Se realizaron muestreos de suelo contaminado en diversos puntos de la zona minera, extrayendo muestras de una profundidad aproximada de 40-50 cm. Estas muestras fueron transportadas al laboratorio en bolsas de plástico o tela, donde posteriormente se llevó a cabo un proceso de secado, tamizado y etiquetado meticoloso para su posterior análisis.

En cuanto al pretratamiento, se comenzó disgregando manualmente las muestras, luego se esparció sobre papel de filtro en un área ventilada a temperatura ambiente durante varios días para su secado. Una vez completado este paso, se procede al tamizado utilizando tamices de 2 mm, un tamaño ideal para evaluar las propiedades físicas y químicas del suelo. Posteriormente, una vez tamizadas las muestras se almacenan en bolsas herméticas, que finalmente se etiquetaron adecuadamente.

Todo el proceso de secado se llevó a cabo en un invernadero controlado por un dispositivo denominado AMBITROL 500, ver figura 5 y Figura 6. Se trata de un sistema eléctrico diseñado para regular de manera automática los parámetros ambientales en espacios cerrados, como es este caso el invernadero. Este sistema consta de entradas (analógicas y digitales) y salidas (analógicas y de relé) que a través de un programa específico se pueden personalizar los requisitos específicos, que en este caso queremos controlar la temperatura, la humedad, la luz, la refrigeración y los calentadores según sea necesario.



Figura 5. Esquema general del sistema de control con sensores (AMBITROL 500)



Figura 6. Invernadero bajo condiciones de control ambiental

4.3.1 Estudio de fitorremediación asistida por electrocinética

Como se ha explicado anteriormente, uno de los desafíos de la fitorremediación es la menor eficacia del método debido a la baja disponibilidad de metales en suelos contaminados envejecidos, como los presentes en zonas abandonas, lo que prolonga el tiempo de descontaminación. Para abordar este problema, la forma más utilizada para aumentar la biodisponibilidad de estos metales es la adición de agentes quelantes, como el diacetato de glutamato tetrasodico (GLDA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que generan complejos metálicos con mayor biodisponibilidad. Sin embargo, el uso de estos agentes puede aumentar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas debido a la lixiviación de metales.

Una alternativa interesante para incrementar la disponibilidad de los metales y reducir los tiempos de remediación es la aplicación de corriente eléctrica, ya sea en forma de corriente continua o corriente alterna. Se ha demostrado que la corriente continua puede tener efectos perjudiciales sobre el crecimiento de las plantas, por lo que, se optó invertir la polaridad o aplicar corriente alterna para evitar este problema.

Utilizando la corriente alterna se demuestra que la movilización de metales no afecta al crecimiento de las plantas, aunque todavía no se dispone de un numero alto de estudios.

Así, en este experimento se realizaron pruebas de fitorremediación asistida por electrocinética utilizando *Spergularia* como especie vegetal, relaves de la mina abandonada de San Quintín como sustrato de crecimiento, macetas de plástico y dos tipos de campo eléctrico, es decir, corriente alterna y corriente continua con inversión de polaridad, donde se utilizarán fuentes de alimentación de CC y CA y un polímetro de mano para visualizar las mediciones de intensidad de corriente, como podemos ver en las Figuras 7 y 8.



Figura 7. Fuente de alimentación de CC y CA utilizada en la experimentación

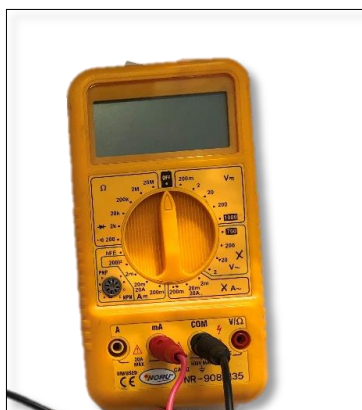


Figura 8. Polímetro de mano utilizado para las medidas de intensidad de corriente

4.4 Procedimiento de cultivo de la especie vegetal utilizada para el estudio de fitorremediación

Para el cultivo de la especie vegetal, que en este caso es *Spergularia*, utilizamos diferentes semilleros donde utilizamos como sustrato de crecimiento diferentes tipos de suelo, uno de ellos el suelo de la mina de San Quintín, suelo de Sierra Morena y suelo agrícola.

Durante un periodo de aproximadamente de 60-70 días, se regó diariamente cada semillero con una cantidad determinada de agua, alternando ocasionalmente con solución nutritiva según fuera necesario. Estos cultivos se mantuvieron en un invernadero con condiciones controladas de temperatura, con rangos de 22-29°C durante el día y 11-14°C durante la noche.

Pasado este periodo, las plántulas de *Spergularia* fueron trasplantadas a macetas, ver figuras 9 y 10, cada una rellena con el suelo correspondiente, con el objetivo de realizar los posteriores ensayos.

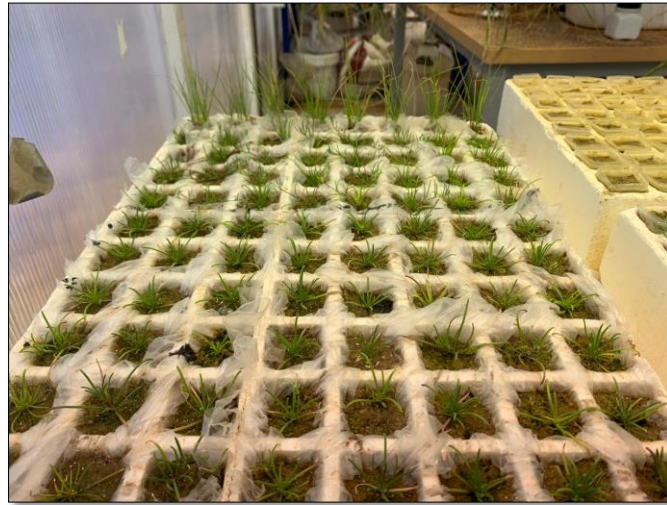


Figura 9. Semillero de cultivos de la especie vegetal *Spergularia*



Figura 10. Semillero de cultivos de la especie vegetal *Spergularia*

Se utilizaron macetas de plástico con una bolsa de plástico encima (el peso de la maceta y el plástico es de 5,5g) donde se compacto ligeramente cada suelo, hasta alcanzar una cierta altura que no sobrepasara la maceta, en total pesamos 1,5 kg de suelo en las macetas de suelo S15 y S16 (balsa norte y zona baja de la mina respectivamente) y 1,4 kg en las macetas de suelo agrícola. La capacidad de agua en cada envase fue entre 2000 mL y 1900 mL dependiendo del tipo de suelo (suelo S15-16 y suelo agrícola respectivamente).

Posteriormente se sumergieron los electrodos de grafito verticalmente hacia el fondo, cada uno de estos electrodos tienen un peso de 38 gr cada uno, con una separación de 10 cm entre electrodos aproximadamente, para conseguir un target de aproximado de 1 V/cm en los ensayos.

4.5 Ensayos de fluorescencia de rayos X

Teniendo las muestras ya trituradas y la muestra madre que trituramos de una de las plantas cuando se realizó el muestreo, se realizan a continuación los ensayos de fluorescencia de rayos X y de digestión ácida. Estos métodos se utilizan para realizar un análisis foliar, se trata de una herramienta esencial para el diagnóstico nutricional de plantas. Consiste en medir el contenido total de los nutrientes presentes en la especie vegetal a través de procedimientos químicos específicos. Actualmente se considera una referencia indispensable para determinar tanto las necesidades de fertilización de las plantaciones como los estados carenciales de nutrientes. Estos análisis dan una indicación precisa de la absorción de los diferentes elementos por la planta, ya que las hojas son muy sensibles a los cambios de composición del medio nutritivo.



Figura 11. Aparato de fluorescencia de rayos X

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el ensayo principal, se ha desarrollado un ensayo doble factorial en bloques con 3 repeticiones. Como factor principal tenemos dos tratamientos:

- Spergularia como especie vegetal cultivada en el suelo de San Quintín (Phyto)
- Suelo desnudo (Soil)

Como factor secundario tenemos 4 tratamientos:

- Fitorremediación o nada (Control)
- Corriente alterna ($1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) (EK)
- Utilización de agente quelante (CHL)
- Corriente alterna con agente quelante (EK-CHL)

Como tenemos dos tratamientos como factor principal y 4 como factor secundario y 3 repeticiones, tendremos unas 24 macetas en las que realizaremos los ensayos. Para tener un orden se realizó el código que se presenta en la Tabla 1 para el etiquetado:

Tabla 1. Código empleado en el etiquetado de los ensayos

Número	Código de maceta		
		13	Soil/Control/R2
1	Phyto/Control/R1	14	Soil/EK/R2
2	Phyto/EK/R1	15	Soil/CHL/R2
3	Phyto/CHL/R1	16	Soil/EK-CHL/R2
4	Phyto/EK-CHL/R1	17	Phyto/Control/R3
5	Soil/Control/R1	18	Phyto/EK/R3
6	Soil/EK/R1	19	Phyto/CHL/R3
7	Soil/CHL/R1	20	Phyto/EK-CHL/R3
8	Soil/EK-CHL/R1	21	Soil/Control/R3
9	Phyto/Control/R2	22	Soil/EK/R3
10	Phyto/EK/R2	23	Soil/CHL/R3
11	Phyto/CHL/R2	24	Soil/EK-CHL/R3
12	Phyto/EK-CHL/R2		

También se llevará a cabo otras 3 repeticiones con plantas de *Spergularia* cultivadas en el suelo de Sierra Morena:

- S15: Suelo procedente de la Balsa Norte de las minas de San Quintín.

Tabla 1. Código empleado en el etiquetado de las plantas de *Spergularia* cultivadas en el suelo de Sierra Morena.

Número	Código de maceta
25	Sperg.SM/S15/R1
26	Sperg.SM/S15/R2
27	Sperg.SM/S15/R3

(Dibujo diseño experimental y fotos montaje invernadero)

En las Figuras 12 y 13 podemos ver el etiquetado de las macetas y el trasplantado de la especie vegetal para proceder al ensayo experimental:



Figura 12. Macetas con la especie vegetal trasplantada y utilizada para la prueba de fitorremediación asistida por electrocinética



Figura 13. Macetas con la especie vegetal trasplantada y utilizada para la prueba de fitorremediación asistida por electrocinética.

Finalmente, como los desechos mineros de minerales metálicos pueden ser una gran fuente para recuperar REEs, se han realizado unos ensayos de fitorremediación asistida por electrocinética ya que se trata de una alternativa ambientalmente sostenible, rentable y prometedora para la rehabilitación de sitios mineros abandonados. En este ensayo, las especies vegetales han crecido en suelos contaminados como el suelo de San Quintín o Sierra Morena, pero se introducirán en suelo agrícola.

- Spergularia cultivada en San Quintín (Sperg.SQ)
- Spergularia cultivada en Sierra Morena (Sperg.SM)

Número	Código de maceta
I	Sperg.SQ/agric/R1
II	Sperg.SQ/agric/R2
III	Sperg.SQ/agric/R3
IV	Sperg.SM/agric/R1
V	Sperg.SM/agric/R2
VI	Sperg.SM/agric/R3

Antes de comenzar los ensayos, se realizó la puesta de reactivos necesarios en cada uno de los ensayos:

- GLDA o agente quelante y REE o elemento de tierras raras: se diluye en 100 mL de agua.

Una vez realizados los ensayos de voltaje e intensidad, quitaremos las plantas de cada una de las macetas, se secarán durante un periodo de 48 horas, además de coger una muestra de suelo de cada una de ellas. Una vez secas, se triturarán cada una de las plantas con el molino de centrifugación RETSCH ULTRA ZM 200.



Los resultados obtenidos demostraron la excepcional eficacia de *S. rubra* para la hiperacumulación y el crecimiento de metales sin afectar la toxicidad en los residuos mineros altamente contaminados. Zn fue el metal acumulado en mayor medida en los brotes, alcanzando concentraciones de hasta 17.800 mg kg⁻¹; Pb se acumuló principalmente en las raíces alcanzando una concentración máxima de 8709 mg kg⁻¹. Cu y Cd se acumularon en menor medida, pero los factores de bioconcentración fueron mucho >1.

Se ha demostrado que *S. rubra* es una especie de hiperacumulador para Zn y Cd tanto en condiciones naturales como de invernadero y, muy probablemente, Pb en condiciones silvestres. La aplicación de corriente de CA no aumenta significativamente las concentraciones de metal en el tejido vegetal.

Se logro estudiar y establecer ensayos de diferentes suelos con la misma especie hiperacumuladora y los resultados en cuanto a retención de metales es relativamente similar.

VI. CONCLUSIONES

- Las plantas de *Spergularia rubra* establecidas en suelo agrícola común, se desarrollan taxonómicamente, de una manera más natural en comparación a las establecidas en suelos contaminados.
- La aplicación de tierras raras (Nd y Ce) aumenta la necesidad o demanda de la planta *Spergularia rubra*.
- Las plantas establecidas en suelo agrícola consumen mayor cantidad de agua que las del suelo contaminado (suelo de mina).
- El estudio de Zn, Cu, Pb y Cd en *Spergularia*, nos indica que los suelos de minas con aplicación de algunos reactivos puede ser utilizado, en el caso de que no contemos con suelos comunes como lo es el suelo agrícola no contaminado.

VII. RECOMENDACIONES

- Implementar el estudio de fitorremediación, otros metales presentes en el suelo de mina.
- No adjuntar muestras con suelos sin planta en el estudio de fitorremediación.
- Realizar formatos para la recolección de datos en el ensayo establecido.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vidar, M., 2022. Soil and agriculture governance and food security. *Soil Secur.* 6, 100027. <https://doi.org/10.1016/j.soisec.2021.100027>
- [2] Heuser, D. I. (2022). Soil Governance in current European Union Law and in the European Green Deal. *Soil Security*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.soisec.2022.100053>
- [3] Rodríguez, L., González-Corrochano, B., Medina-Díaz, H. L., López-Bellido, F. J., Fernández-Morales, F. J., & Alonso-Azcárate, J. (2022). Does environmental risk really change in abandoned mining areas in the medium term when no control measures are taken? *Chemosphere*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133129>
- [4] Sodhi, K. K., Mishra, L. C., Singh, C. K., & Kumar, M. (2022). Perspective on the heavy metal pollution and recent remediation strategies. *Current Research in Microbial Sciences*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2022.100166>
- [5] Egendorf, S. P., Groffman, P., Moore, G., & Cheng, Z. (2020). The limits of lead (Pb) phytoextraction and possibilities of phytostabilization in contaminated soil: a critical review. In *International Journal of Phytoremediation*. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1774501>
- [6] Tripathi, D., Oldenburg, D. J., & Bendich, A. J. (2023). Oxidative and Glycation Damage to Mitochondrial DNA and Plastid DNA during Plant Development. In *Antioxidants* (Vol. 12, Issue 4). <https://doi.org/10.3390/antiox12040891>
- [7] Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. In *Applied Geochemistry* (Vol. 108). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- [8] Bi, R., Schlaak, M., Siefert, E., Lord, R., & Connolly, H. (2010). Alternating current electrical field effects on lettuce (*Lactuca sativa*) growing in hydroponic culture with and without cadmium contamination. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6). <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0094-x>

- [9] Kwon, M. J., Boyanov, M. I., Mishra, B., Kemner, K. M., Jeon, S. kyung, Hong, J. K., & Lee, S. (2022). Zn speciation and fate in soils and sediments along the ground transportation route of Zn ore to a smelter. *Journal of Hazardous Materials*, 438. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129422>
- [10] Hosseinniaee, S., Jafari, M., Tavili, A., Zare, S., Cappai, G., & de Giudici, G. (2022). Perspectives for phytoremediation capability of native plants growing on Angouran Pb–Zn mining complex in northwest of Iran. *Journal of Environmental Management*, 315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115184>
- [11] McLeod, C. L., & Shaulis, B. J. (2018). Rare earth elements in planetary crusts: Insights from chemically evolved igneous suites on earth and the moon. *Minerals*, 8(10). <https://doi.org/10.3390/min8100455>
- [12] Liu, W. S., Chen, Y. Y., Huot, H., Liu, C., Guo, M. N., Qiu, R. L., Morel, J. L., & Tang, Y. T. (2020). Phytoextraction of rare earth elements from ion-adsorption mine tailings by *Phytolacca americana*: Effects of organic material and biochar amendment. *Journal of Cleaner Production*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122959>
- [13] Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. In *Soil and Sediment Contamination* (Vol. 28, Issue 4). <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- [14] Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. In *Science of the Total Environment* (Vol. 633). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- [15] Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., & Asghar, H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 174). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
- [16] Teng, Y., Li, Z., Yu, A., Guan, W., Wang, Z., Yu, H., & Zou, L. (2022). Phytoremediation of cadmium-contaminated soils by *Solanum nigrum* L. enhanced with biodegradable chelating agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(37). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19879-4>

- [17] Siyar, R., Ardejani, F. D., Farahbakhsh, M., Yavarzadeh, M., & Maghsoudy, S. (2020). Application of Phytoremediation to Reduce Environmental Pollution of Copper Smelting and Refinery Factories: A Review. *Journal of Mining and Environment*, 11(2). <https://doi.org/10.22044/jme.2020.9109.1800>
- [18] Saxena, G., Purchase, D., Mulla, S. I., Saratale, G. D., & Bharagava, R. N. (2020). Phytoremediation of heavy metal-contaminated sites: Eco-environmental concerns, field studies, sustainability issues, and future prospects. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 249). https://doi.org/10.1007/398_2019_24
- [19] Adamo, P., Agrelli, D., & Zampella, M. (2018). Chemical Speciation to Assess Bioavailability, Bioaccessibility and Geochemical Forms of Potentially Toxic Metals (PTMs) in Polluted Soils. In *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00010-0>
- [20] Kumar, H., Ishtiyag, S., Favas, P. J. C., Varun, M., & Paul, M. S. (2023). Effect of Metal-resistant PGPB on the Metal Uptake, Antioxidative Defense, Physiology, and Growth of *Atriplex lentiformis* (Torr.) S.Wats. in Soil Contaminated with Cadmium and Nickel. *Journal of Plant Growth Regulation*, 42(6). <https://doi.org/10.1007/s00344-022-10853-5>
- [21] Osman, N., Mansor, N. S. S., Zainudin, F. H., Halim, A., & Abu Bakar, A. F. (2022). UNLOCKING THE POTENTIAL OF ELECTROKINETIC (EK)-ASSISTED PHYTOREMEDIATION ON ACIDIC SLOPE SOIL. *Applied Ecology and Environmental Research*, 20(2). https://doi.org/10.15666/aeer/2002_9951008
- [22] Cameselle, C., Gouveia, S., & Urréjola, S. (2019). Benefits of phytoremediation amended with DC electric field. Application to soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.222>
- [23] Hassan, I., Mohamedelhasan, E., Yanful, E. K., & Yuan, Z.-C. (2018). Enhancement of Bioremediation and Phytoremediation Using Electrokinetics. In *Advances in Bioremediation and Phytoremediation*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73202>

- [24] Martins, F. F., & Castro, H. (2020). Raw material depletion and scenario assessment in European Union – A circular economy approach. *Energy Reports*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.082>
- [25] Xavier, L. H., Giese, E. C., Ribeiro-Duthie, A. C., & Lins, F. A. F. (2021). Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Resources Policy*, 74. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101467>
- [26] Lai, X., Chen, Q., Tang, X., Zhou, Y., Gao, F., Guo, Y., Bhagat, R., & Zheng, Y. (2022). Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective. In *eTransportation* (Vol. 12). <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100169>
- [27] Gil-Pacheco, E., Suárez-Navarro, J.A., Fernández-Salegui, A.B., Sánchez-González, S.M., Suarez-Navarro, M.J., García-Sánchez, A., 2021. Factors that influence the absorption of uranium by indigenous plants on the spoil tip of an abandoned mine in western Spain. *Sci. Total Environ.* 759, 143571 <https://doi.org/10.1016/J.>
- [28] Martins, F.F., Castro, H., 2020. Raw material depletion and scenario assessment in European Union – a circular economy approach. *Energy Rep.* 6, 417–422. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.082>.
- [29] Medina-Díaz, H.L.López-Bellido, F.J.Alonso-Azcarate, J., Fernández-Morales, F.J., Rodríguez, L., 2023. Comprehensive study of electrokinetic-assisted phytoextraction of metals from mine tailings by applying direct and alternate current. *Electrochim. Acta* 445. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142051>.
- [30] Medina-Díaz, HL, López-Bellido, FJ, Alonso-Azcárate, J., Fernández-Morales, FJ, & Rodríguez, L. (2024). Una nueva planta hiperacumuladora (*Spergularia rubra*) para la descontaminación de relaves mineros mediante fitoextracción asistida por electrocinética. *Ciencia del Medio Ambiente Total*, 912, 169543. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723081731>

- [31] Miller, J., Henrique, D.M., Isidro, J., Saez, C., Dos, E.V., Manuel, S., 2022. Removal of lindane using electrokinetic soil flushing coupled with air stripping. *J. Appl. Electrochem.* 52, 1317–1326. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01715-9>.
- [32] Rodríguez, L., González-Corrochano, B., Medina-Díaz, H.L., Lo´pez-Bellido, F.J., Fernández-Morales, F.J., Alonso-Azcarate, J., 2022. Does environmental risk really change in abandoned mining areas in the medium term when no control measures are taken? *Chemosphere* 291. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133129>.
- [33] Santa-Cruz, J., Robinson, B., Krutyakov, Y.A., Shapoval, O.A., Peñaloza, P., Yañez, C., Neaman, A., 2023. An assessment of the feasibility of phytoextraction for the stripping of bioavailable metals from contaminated soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 42, 558–565. <https://doi.org/10.1002/etc.5554>.
- [34] Siyar, R., Doulati Ardejani, F., Farahbakhsh, M., Norouzi, P., Yavarzadeh, M., Maghsoudy, S., 2020. Potential of Vetiver grass for the phytoremediation of a real H.L. Medina-Díaz et al. multi-contaminated soil, assisted by electrokinetic. *Chemosphere* 246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125802>.

IX. ANEXOS



foto 1 y 2. Riego constante en plantas de *Spergularia rubra*

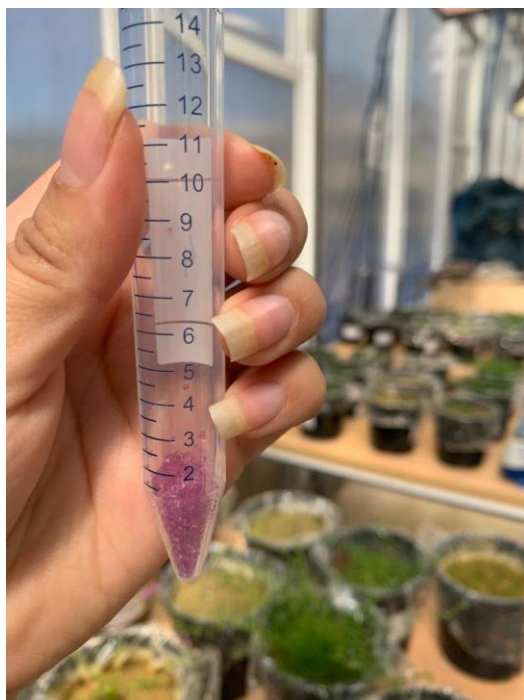


Foto 3. Aplicación de reactivos



Foto 4. Aplicación de electricidad AC