

¿Hacia una ecología de la contaminación industrial?

La protección del medio ambiente se ha convertido en una de las principales preocupaciones. Los efectos descontrolados de las múltiples actividades humanas afectan a la dinámica biológica y a los equilibrios biogeoquímicos. Indicadores confiables del cambio climático, la erosión de la biodiversidad, la contaminación del suelo, los ríos y las aguas subterráneas evidencian la necesidad de desarrollar nuevas estrategias para proteger la biosfera. Las actividades humanas y los residuos generados ya sean domésticos, industriales o agrícolas, contribuyen de manera significativa a la magnitud de la contaminación y al daño ambiental. Todos conocemos ejemplos que demuestran la necesidad de desarrollar estrategias de protección de la naturaleza. Por ejemplo, los biocidas (insecticidas, raticidas, fungicidas, alguicidas, acaricidas o herbicidas) son compuestos químicos con propiedades toxicológicas diseñados para controlar la propagación de plagas (insectos o roedores), algas, plantas invasoras (malezas) u hongos fitopatógenos. Los residuos de productos fitosanitarios, farmacéuticos, disolventes, residuos plásticos, cosméticos, etc., y sus productos de degradación son contaminantes emergentes problemáticos. El mal uso de estos productos provoca su dispersión en el aire, absorción por las plantas o penetración en el suelo, desde donde son transportados al medio acuático por el agua de lluvia; contaminando ríos, aguas subterráneas y zonas costeras.

Además de los contaminantes orgánicos, algunas actividades industriales mineras y metalúrgicas intensivas generan una contaminación igualmente formidable de los suelos y de los sistemas acuáticos en forma de trazas metálicas, conocidos ETM o metales pesados. Este es un tema de gran preocupación porque el suelo desempeña funciones esenciales que determinan en gran medida la producción de alimentos y la calidad del agua. Además, los ETM se encuentran entre los

compuestos más dañinos. No son biodegradables, si no que persisten en organismos y ecosistemas contaminados. Si bien es cierto que algunos ETM son útiles para el organismo (Zn, Fe, Mg, Cu, Ni, Co, Mo, Mn y B) como cofactores enzimáticos, biocatalizadores o componentes de moléculas esenciales para la vida (Mg-clorofila, Fe-hemoglobina), se vuelven tóxicos por encima de un determinado umbral. Otros no tienen actividad biológica, pero son tóxicos incluso en cantidades muy pequeñas (Cd, Pb, Hg, Sn, As, Tl).

Desde un punto de vista general, su toxicidad se debe a su similitud estructural con los elementos esenciales, lo que les permite sustituirlos de forma competitiva. Luego se asocian con los ligandos naturales presentes en las células. Por ejemplo, el plomo puede desplazar el calcio en el tejido óseo. Luego se almacena de manera insidiosa y discreta y se libera masivamente durante una fractura, traumatismo o estrés. Los niños están particularmente en riesgo, porque tienen altas capacidades de absorción digestiva de 6 a 8 veces mayores que las de un adulto, pero menor eliminación renal. Sus cerebros en crecimiento también son más sensibles. En el caso de las sales de cobre, la contaminación es causada por el uso extendido (tuberías de distribución, cables eléctricos, alguicidas, antifúngicos, etc.) y la persistencia de especies metálicas. Además de ser nocivas para los mamíferos, también son muy tóxicas para los organismos marinos [ALL 15].

Por lo tanto, la contaminación metálica presenta riesgos reales para la salud: los daños causados a los sistemas nervioso, renal, pulmonar o de tejido óseo están claramente demostrados. Las consecuencias medioambientales también son considerables. Los altos niveles de oligoelementos metálicos reducen la biodiversidad, la densidad y la actividad de la flora y la fauna, incluso en la escala más pequeña. La fertilidad del suelo se ve afectada; los animales se contaminan por el contacto y la inhalación de polvo metálico, la ingestión de agua y alimentos, etc. Los contaminantes metálicos se propagan a través de la cadena alimentaria.

Las consecuencias están claramente establecidas:

- la contaminación por metales provoca la erosión del suelo o incluso la fitotoxicidad de los sistemas del suelo;
- la erosión del suelo conduce a la migración de los ETM a los sistemas suelo-agua y a la contaminación de los ríos;
- estos fenómenos reducen la fertilidad del suelo y contaminan los productos agrícolas y alimenticios.

Los efectos acumulativos del cambio climático (sequías, lluvias cortas pero intensas, calentamiento global) y las diversas formas de contaminación mencionadas anteriormente, combinados con el consumo excesivo de agua y de productos

agroalimentarios, hacen temer que los recursos vitales se vuelvan cada vez más escasos a corto plazo.

El impacto en la calidad de los suelos y en las tierras cultivables es preocupante. Se trata de un reto importante para la seguridad alimentaria mundial, la cual está sujeta a limitaciones cada vez mayores [ALL 15]:

– *el reto demográfico*: se espera que el crecimiento de la población mundial alcance los 9.000 millones de habitantes en 2050; con una mayor urbanización de esta población (dos tercios de la población mundial en 2050, frente a la mitad actualmente);

– *el cambio climático/calentamiento global*: con sus consecuencias en los eventos extremos en el clima y el impacto negativo en los rendimientos agrícolas;

– *la globalización del mercado mundial de productos agrícolas y alimentarios*, junto con las tendencias negativas en los hábitos alimentarios;

– *el aumento de la presión en el uso de los recursos*, tanto en cantidad como en calidad: disminución de la disponibilidad de agua potable; acentuada por una distribución desigual, agotamiento de los recursos minerales, disminución de la disponibilidad de tierras cultivables, evolución de los servicios de los ecosistemas, conversión del uso de la tierra y agotamiento de determinados recursos marinos.

La seguridad alimentaria y nutricional se ha convertido en un reto para Europa (Programa Horizonte 2020). Además, la conservación de la calidad del agua, el suelo y el aire se ha convertido en una prioridad. Por lo tanto, existe una necesidad real de desarrollar tecnologías inventivas y eficaces para restaurar los sitios, áreas y ecosistemas contaminados.

En 2002, Isenmann concibió la ecología industrial como una filosofía que tomaba la naturaleza como modelo [DIE 15]. Hoy en día, la conciencia del alcance de los problemas ambientales mencionados está transformando este concepto en cursos de acción concretos. No se trata de considerar la posibilidad de volver a una situación inicial. La falta de datos sobre la caracterización detallada de las interacciones bióticas y abióticas de un ecosistema particular antes de la contaminación industrial, y las perturbaciones fisicoquímicas introducidas por las actividades humanas, impiden el retorno del hábitat natural a una situación preindustrial. Por lo tanto, no se trata de una restauración ecológica en el sentido estricto de su definición. Sin embargo, la presencia y el estudio de organismos que están adaptados a una situación de contaminación industrial permite definir nuevos enfoques remediadores integrados y bioinspirados. Estos forman parte de una ecología global, que abarca diferentes campos de la ecología científica (vegetal, microbiana, molecular, evolutiva, funcional, química), biología, toxicología,

fisicoquímica y química de la vida. Dos escenarios son posibles: estabilizar o remediar los sitios degradados. Estas técnicas de remedio se pueden dividir en dos áreas principales:

- biorremediación;
- fitorremediación.

La biorremediación se basa en la utilización de especies bacterianas específicas adaptadas a la descontaminación de zonas contaminadas en particular por contaminantes orgánicos o radionucleidos.

La fitorremediación está más bien destinada a resolver los problemas ambientales generados por los ETM. Debido a su fitotoxicidad, los suelos metalíferos ejercen una alta presión de selección y generan hábitats particulares para las especies vegetales y los microorganismos asociados. El resultado es un recurso biológico único, llamado metalófito [BAK 10]. Los metalófitos se definen como aquellos capaces de tolerar concentraciones de ETM, sobrevivir y reproducirse en dichos sitios [VAN 13].

Varios procesos de fitorremediación son posibles:

- *fitoextracción*: los contaminantes son extraídos por las plantas y almacenados en sus tejidos (hojas o raíces);
- *fitoestabilización*: consiste en cubrir el suelo con especies vegetales capaces de inmovilizar la contaminación;
- *fitoestimulación*: los exudados radiculares favorecen el desarrollo de microorganismos (bacterias y hongos) capaces de biodegradar contaminantes;
- *fitodecomposición*: los contaminantes se transforman en compuestos menos tóxicos;
- *fitovolatilización*: los contaminantes volátiles se eliminan por evapotranspiración;
- *rizofiltración*: el proceso de fitoextracción se realiza en el medio acuático a nivel de la rizosfera.

La fitorremediación es una de las pocas soluciones interesantes para la rehabilitación sostenible de suelos degradados o contaminados por ETM. Las fitotecnologías más estudiadas son la fitoestabilización y la fitoextracción [MEN 10; MEN 09; VAN 09; VER 09].

Experimentos anteriores han demostrado que la fitoestabilización permite inmovilizar los contaminantes y contribuir al crecimiento de la vegetación en áreas

hostiles. Por otro lado, favorece la aparición espontánea de plantas que a veces llegan a ser capaces de acumular ETM. Por lo tanto, la evolución de las parcelas revegetadas plantea el delicado problema de controlar los riesgos a lo largo del tiempo.

La fitoextracción (figura 1) es una ecotecnología para el remedio parcial de suelos y sedimentos por acumulación de ETM en las partes aéreas de plantas hiperacumuladoras (por ejemplo, *A. murale*, *N. caerulescens* o *P. gabriellae*). Estudios recientes que evalúan el rendimiento adaptativo de estas plantas han demostrado la presencia de especies de leguminosas hiperacumuladoras, aumentando el valor de la fitoextracción en los programas de restauración ecológica [VID 09; GRI 14b].

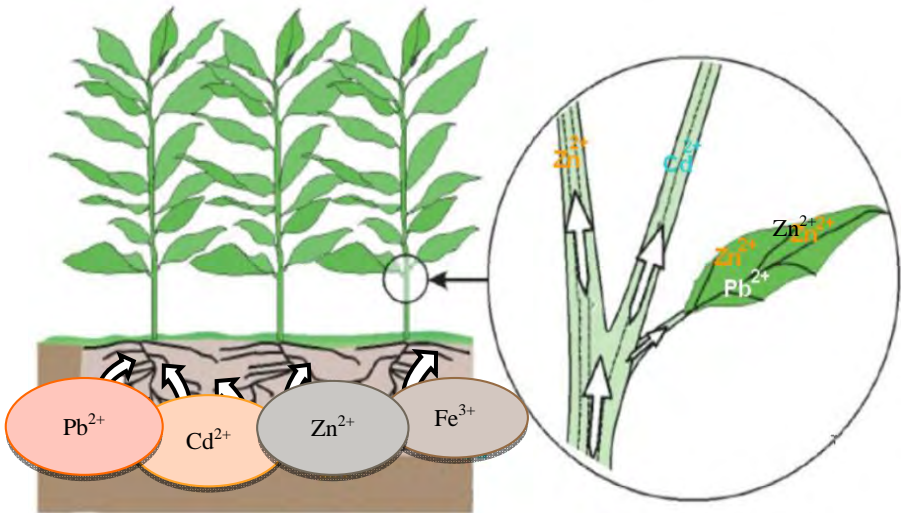


Figura 1. Representación esquemática del principio de fitoextracción. Se muestra la ampliación de una hoja que grafica el transporte y la acumulación de ETM en las hojas

Sin embargo, su desarrollo sigue estando limitado por la falta de valorización de la biomasa contaminada. Sin una salida creíble, las partes aéreas de las plantas hiperacumuladoras se consideran desechos contaminados. Además, el fenómeno de extracción de ETM por el sistema radicular aumenta la fracción de elementos solubles. El desarrollo de la fitoextracción está totalmente ligado a la valorización de la biomasa generada.

Las dos estrategias más importantes para el reciclaje de las plantas hiperacumuladoras de ETM se basan en dos sectores clásicos e independientes:

– el sector inspirado en el procesamiento de la biomasa: la bioenergía y, en particular, el sector de la dendroenergía [BER 09a, BER 09b, DEL 13];

– el sector inspirado en la transformación de minerales: hidrometalurgia adaptada a los metales de origen vegetal o fitoextracción minera (*fitomejoramiento* [CHA 98]).

En el caso del sector de la dendroenergía, dos de los problemas no resueltos se refieren al destino de los residuos de combustión (y su posible toxicidad), así como a la generación de especies metálicas durante la combustión [BER 09a, BER 09b, DEL 13]. Por lo tanto, quedan muchas cuestiones pendientes.

La transposición de las técnicas hidrometalúrgicas a la fitoextracción minera ha sido objeto de investigación avanzada. Las pruebas más avanzadas fueron realizadas en Estados Unidos por Chaney utilizando hiperacumuladores de níquel de origen europeo como el *Alyssum*. Fueron desarrolladas en suelos serpenteantes de California. Este enfoque se ha denominado *fitominería* [CHA 98; LI 03; CHA 05; CHA 00]. Li *et al.* estudiaron en profundidad la optimización de los cultivos y las capacidades fitoextractivas del *Alyssum murale*. Si bien se han realizado progresos significativos en la eficacia del fenómeno de la fitoextracción, el coste global del proceso se ve afectado por los delicados y costosos tratamientos de biomasa inherentes a la aplicación específica (formación de metales a oxidación cero utilizando sales de níquel cuyas partículas deben ser de un tamaño y morfología precisos). Por lo tanto, la rentabilidad del proceso sigue siendo vulnerable y muy expuesta a las fluctuaciones de los precios del níquel. Los autores concluyeron que es difícil producir un proceso metalúrgico económicamente viable. La incapacidad de las empresas emergentes estadounidenses para desarrollar biomasa cargada con níquel mediante la *fitominería* ilustra la dificultad del problema.

El Laboratorio de Química Bioinspirada e Innovaciones Ecológicas (FRE 3673 Chim-Eco CNRS-Université de Montpellier-Stratoz) ha propuesto recientemente un nuevo concepto de valorización de la fitoextracción y la rizofiltración: la ecocatálisis. Los residuos vegetales generados se valorizan mediante un innovador concepto de reciclaje ecológico. Aprovechando la notable capacidad de adaptación de algunas plantas para la hiperacumulación de metales, la ecocatálisis se basa en el novedoso uso de especies metálicas de origen vegetal como reactivos y catalizadores para reacciones químicas orgánicas finas. Esto hace posible la preparación de biomoléculas según un enfoque ecoresponsable y bioinspirado [GRI 09; LOS 11; GRI 12a; GRI 13a; GRI 12c; GRI 12e].

Ecología y química bioinspirada: condición de sostenibilidad



Figura 2. Representación del enfoque de ecocatálisis, de izquierda a derecha: las tecnologías de fitoextracción y rizofiltración generan una biomasa cargada con ETM, que se transforma en ecocatalizadores, cuya estructura es polimetálica. Permiten la síntesis catalítica de moléculas de alto valor añadido con un enfoque ecoresponsable

El concepto de ecocatálisis fue concebido a partir de un análisis profundo del fracaso económico e industrial del enfoque estadounidense de Chaney de *fitominería*:

- cada experimento de fitoextracción utiliza únicamente plantas autóctonas y respeta escrupulosamente la biodiversidad local;

- no se reduce el grado de oxidación del catión metálico ni la purificación del catalizador polimetálico generado. Por el contrario, la presencia de todas las especies catiónicas es útil y proporciona efectos de sinergia sin precedentes entre las especies [LOS 12a; LOS 12b; LOS 12c]. Por lo tanto, el proceso de recuperación es menos costoso y beneficioso para el medio ambiente;

- la metodología no requiere grandes cantidades de plantas “metalófitas”, ya que se basa en los principios de la catálisis;

- los mercados destinatarios no son los de la producción en serie y no pretenden competir con la metalurgia o los catalizadores que se derivan de ella. Sin embargo, este enfoque de ecocatálisis pretende crear un nuevo e importante mercado para la “química verde” utilizando “catalizadores ácidos de nueva generación Lewis”; “oxidantes y reductores verdes” y “agentes de acoplamiento sostenibles” en la

síntesis orgánica. Los objetivos son resolver delicados problemas de síntesis, encontrar reactivos alternos a los prohibidos por la legislación europea REACH y desarrollar síntesis innovadoras bioinspiradas, capaces de reducir el impacto medioambiental de los procesos implementados.

La ecocatálisis ha creado un cambio de paradigma: la biomasa de la fitoextracción ya no es un residuo contaminado, sino un sistema de restauración natural de alto valor añadido. Esta biomasa es un reservorio natural de metales preciosos de transición en síntesis orgánica. En otras palabras, los residuos se han convertido en objetos químicos útiles, innovadores y motivadores.

Esta inusual e inseparable combinación de medio ambiente, ecología y química, validada por 18 patentes, 27 publicaciones científicas y 8 premios a la innovación, ha generado un nuevo eje de investigación en la interfaz entre la química verde y la ingeniería ecológica; se basa en sólidos logros desarrollados en programas de investigación avanzada, que demuestran la validez del concepto [THI 13; GRI 13c; ESC 14a; ESC 14b; ESC 14c; ESC 14e; ESC 14f; ESC 15].

Análisis comparativo de los dos canales:



Figura 3. Comparación de los dos enfoques para la valoración de la fitoextracción: a la izquierda, la tecnología de fitomejoramiento desarrollada en los Estados Unidos por Chaney. La planta exógena se cultiva a gran escala, la biomasa se recupera y se trata como un "biominer" para producir metal de níquel. A la derecha se muestra la tecnología desarrollada por el laboratorio del CNRS: la planta endémica se cultiva in situ, el extracto vegetal se transforma en catalizador mediante procesos sencillos y sin impacto ambiental. El catalizador bio-basado (biosourcing) tiene una alta actividad en síntesis orgánica y baja concentración

Este enfoque global de la ecología científica está conduciendo al desarrollo de un nuevo sector verde de economía circular, que combina socios públicos y privados con campos de aplicación complementarios (restauración ecológica, minería e industrias químicas).

Muchos grupos industriales químicos europeos y asiáticos han expresado su interés en este nuevo proceso, especialmente a través de contratos de investigación y desarrollo conjuntos. Stratoz, una empresa joven e innovadora de química verde, está implementando actualmente las herramientas necesarias para el desarrollo industrial de este nuevo sector verde.

La restauración de los yacimientos mineros afectados por la contaminación metálica y la valorización química de las fitotecnologías desarrolladas por la ecocatálisis permiten integrar a la ecología con la tecnología y la economía. Las actividades económicas no se traducen en costos ambientales, sino en beneficios, que pueden apoyar los esfuerzos de rehabilitación. La ecocatálisis abarca una visión global e integrada de todos los componentes del sistema industrial y su relación sostenible con los sistemas naturales y la biosfera. La ecología de la contaminación industrial ya no es sólo un fenómeno cultural, ni se limita al discurso científico [BOO 00]. Su objetivo es demostrar e implementar las herramientas científicas que ayudarán a promover la transición de un pasado minero e industrial intensivo a una economía verde y sostenible; y a proponer a las autoridades públicas líneas de acción para facilitar la transición de la metalurgia tradicional a nuevas tecnologías sostenibles que sean responsables y capaces de apoyar la restauración ecológica y la reconstrucción social [GRI 14a].

Un canal verde con economía circular

Alentando la recuperación para una fitoextracción sostenible



Figura 4. La ecocatálisis forma parte del concepto virtuoso de economía circular

Por lo tanto, todos los elementos están listos para participar en la renovación industrial prevista [MIN 15], basada en una nueva visión del sector.

El objetivo de este libro es ilustrar cómo una innovación revolucionaria en química ecológica, la ecocatálisis, ha logrado estimular e impulsar el campo de la fitoextracción de sitios degradados por las actividades mineras y comprender mejor las condiciones sociales, ambientales y económicas para el desarrollo sostenible.