
PROCESOS Y TECNOLOGÍAS EMERGENTES DE REMEDIACIÓN DE AGUAS SUBTERRANEAS CONTAMINADAS CON DISOLVENTES CLORADOS

ORDÓÑEZ SUÁREZ, José Luis

IGME (Oficina de Proyectos de Sevilla) sevilla@igme.es

RESUMEN

Es muy difícil la remediación de las aguas subterráneas contaminadas. El desarrollo de nuevas tecnologías requiere una mejor caracterización de la geología del subsuelo. El método de pump-and-treat contiene las plumas pero no restaura el sistema. Su ineficacia se debe a "zonas fuente" contaminadas que se deben controlar o eliminar. Los muros de lodos, y los controles hidráulicos pueden contener la contaminación, pero su uso debe ser indefinido. La masa contaminante se puede reducir aumentando la tasa de eliminación, o por reacciones químicas o biológicas *in situ*. El pump-and-treat se puede mejorar con enmiendas como surfactantes y cosolventes, que movilizan o solubilizan los contaminantes. El *air sparging* también facilita la eliminación de contaminantes. Los procesos electrocinéticos pueden destruir a los contaminantes *in situ*. La eficacia de la extracción de vapor del terreno (SVE) para la eliminación de los volátiles de la zona vadosa se puede mejorar mediante *desorción térmica* e *inyección de vapor*. Los volúmenes de desechos en la superficie se reducen mediante transformaciones abióticas y bióticas. Se consideran la bioremediación *in situ*, aerobia, anaerobia, o combinaciones, y las transformaciones redox *in situ*: pasivas (barreras reactivas permeables), y activas (permanganato, reactivo de Fenton, ozono). Los métodos abióticos/bióticos de transformación destruyen a los contaminantes *in situ* obviando el problema de su disposición y ulterior tratamiento sobre el terreno.

SUMMARY

The remediation of contaminated groundwater is extremely difficult. For new technologies to be developed the subsurface geology must be much better characterized. The pump-and-treat method contains the contaminated plume but does not restore the system. Its ineffectiveness is due to persistent "source zones" which must be controlled or eliminated.

Slurry walls, and hydraulic controls may contain the contaminants, but both must be indefinitely maintained. The contaminant mass must be reduced in its origin increasing its removal rate, or by *in situ* chemical or biological reactions. The pump-and-treat may be enhanced with chemical amendments such as surfactants and cosolvents to mobilize or solubilize the contaminants. *In situ* air sparging also facilitates contaminant removal. Electrokinetic processes may in cases destroy the contaminants *in situ*. The effectivity of SVE for the removal of volatile contaminants from the vadose zone may be enhanced by thermal desorption or vapor injection. Large volumes of wastes on the surface can be reduced by means of abiotic/biotic transformations.

For the chlorinated solvents, aerobic, anaerobic, or combinations of both, and *in situ* redox transformations: passive (permeable reactive barriers), and active (permanganate, Fenton's reagent, ozone) are described. Abiotic/biotic transformation methods destroy the contaminants *in situ*, obviating their disposal and above ground treatment.

PALABRAS CLAVE: remediación, aguas subterráneas, NAPL, disolventes clorados, zonas fuente, PCE, TCE.

SITIOS CONTAMINADOS POR NAPLS: FACTORES Y PROCESOS

Una gran mayoría (93%) de los sitios Superfondo en Arizona están contaminados por PCE y TCE. Como productos de biotransformación hay otros etenos clorados, como DCE y CV. El pump-and-treat contiene la contaminación, pero no recupera el sistema a su estado original (NRC, 1997) pues siempre quedan "zonas fuente". Se necesitan tecnologías que controlen/eliminen la contaminación en su origen, aunque los pump-and-treat continuarán durante mucho tiempo (Nyer, 1998). Es necesario conocer: 1) la magnitud y variabilidad de K, pH, y poblaciones bacterianas; 2) el tipo, cantidad, y distribución de los contaminantes, y 3) los procesos principales de transporte y destino de los contaminantes. Los métodos de caracterización son insuficientes y se debe acudir a otras tecnologías.

Los procesos de advección, dispersión, sorción/desorción, disolución, evaporación, volatilización y reacciones abióticas y bióticas de transformación afectan a los disolventes clorados. La mera presencia de DNAPL es el factor más crítico para la remediación de un sitio contaminado (NRC, 1994). Tres factores importantes para la remediación de los NAPLs son: las transferencias de masas de líquidos inmiscibles (Brusseau et al., 2000), y las transformaciones bióticas, y abióticas. El desplazamiento de los DNAPL en los poros es mediante altos gradientes hidráulicos. Su eliminación principalmente por disolución en agua o, en la zona vadosa, mediante su evaporación. El líquido residual de baja solubilidad a largo plazo será una fuente de contaminación.

En el campo los NAPLs tienen concentraciones inferiores a sus solubilidades en agua (Mercer y Cohen, 1990). Además de la transferencia de masas a escala local esto se debe

a: 1) contacto irregular entre el agua advectiva y el líquido inmiscible, con flujo del agua alrededor de "charcos" muy saturados de NAPLs con baja permeabilidad relativa; 2) líquido inmiscible en zonas de más baja permeabilidad en las que la disolución sólo ocurre en su periferia, dando concentraciones en agua inferiores a las de equilibrio; 3) dilución, en zonas fuente discretas, sin contaminantes a su alrededor (influye el muestreo); 4) presencia de multi-componentes. Los NAPLs pueden ser múltiples en origen o transformarse. La partición en equilibrio de los componentes de una mezcla NAPL, asumiendo que sea ideal, es según la Ley de Raoult, válida para soluciones diluidas, pero las mezclas con multicomponentes pueden ser no ideales; 5) la tasa de disolución es otro factor. Si la fracción molar de un componente en la mezcla de NAPL es pequeña la velocidad puede limitarse por difusión hacia la fase acuosa del mismo, lejos de la interfaz NAPL-agua. Inversamente un componente muy hidrofóbico puede difundirse hacia la interfase. En las aguas subterráneas se disuelven los componentes más solubles y su concentración en la mezcla de NAPL disminuye limitando la tasa de transferencia de masas. Al decrecer la molaridad en una mezcla y ser menos ideal, su coeficiente de actividad puede aumentar y lo mismo su solubilidad en equilibrio, contrarrestando la limitación de velocidad.

PROCESOS BIÓTICOS

El PCE y TCE pueden biotransformarse en productos no nocivos por cometabolismo, cosubstratos orgánicos y/o donantes de electrones añadidos, o ya presentes de forma natural. En la degradación anaerobia del PCE y TCE a DCE, eteno, y CV, se produce una descloración por reducción vía cometabolismo con bacterias metanógenas o acetógenas, que no se benefician del proceso.

Otro tipo de degradación anaerobia del PCE y TCE es la halorespiración. En ella los etilenos clorados actúan como receptores de electrones para la oxidación anaerobia de substratos donantes de electrones (H_2 , lactato, etanol, acetato) por bacterias halorespirantes que si obtienen energía del proceso para su crecimiento. Al principio con la descloración reductora más rápida se acumulan DCE y CV que luego se degradan anóxicamente con consorcios microbianos reductores, humus, Fe(III), sulfatos, a CO_2 .

El TCE se cooxida rápidamente con substratos primarios (metano, tolueno, fenol, naftaleno y amoniaco). La oxidación efectiva la realizan oxigenasas que oxidan de paso al TCE al oxidar al substrato primario. Se forman ácidos orgánicos simples después metabolizados por bacterias aerobias a CO_2 .

Al descender el número de átomos de cloro aumenta la tendencia a la degradación aerobia. Esto se ve muy bien en el eteno menos clorado CV.

Las tasas de biotransformación están afectadas por: 1) poblaciones microbianas capaces de degradar a los contaminantes; 2) biodisponibilidad del contaminante; 3) factores ambientales (pH, temperatura, disponibilidad de nutriente/receptor de electrones). La

biodisponibilidad limita el uso de la bioremediación *in situ* (EPA, 1991; NRC, 1993). Las bajas solubilidades acuosas y las tasas de disolución bajas de los constituyentes de los NAPLs reducen la biodegradación. La biodegradación puede afectarse por NAPL de componentes múltiples y toxicidad variable. La toxicidad suele asociarse a los componentes menos biodisponibles, menos solubles y más fácilmente sorbidos, y más resistentes a la remediación. El sistema puede permanecer tóxico aun tras la eliminación de muchos contaminantes.

PROCESOS ABIÓTICOS

Las sustituciones nucleofílicas sin transferencia de electrones de iones haluros son favorables cinéticamente para disolventes clorados poco halogenados. Las reacciones de deshidrohalogenación no son muy apropiadas para los etenos clorados pues sus vidas medias para reacciones de sustitución no catalizadas son de siglos. Por la disponibilidad del agua la reacción de sustitución más común para los NAPLs es la hidrólisis, catalizada a valores altos/bajos de pH: $RX + H_2O \Rightarrow ROH + HX$

En la práctica son más importantes las transformaciones de los disolventes clorados con transferencia de electrones. Para las deshalogenaciones reductoras la vía principal es la hidrogenólisis: $RX + H^+ + 2e^- \Rightarrow RH + X^-$. La reducción de los disolventes clorados depende del grado de halogenación. A su vez son peor oxidados los compuestos con más halógenos sustituidos. Estos compuestos se oxidan pero sólo con fuertes oxidantes como O_3 o radicales hidroxilos.

FACTORES FÍSICO-QUÍMICOS (Fetter, 1999)

Una estrategia de remediación requiere primero conocer la distribución de los contaminantes entre las fases móvil e inmóvil. Se usan el K_{ow} , coeficiente de partición octanol-agua; el coeficiente de sorción normalizada del carbón orgánico (K_{oc}); la constante de la Ley de Henry (H), y la solubilidad acuosa (S). K_{oc} es proporcional a K_{ow} , para muchos compuestos hidrofóbicos. La partición de los contaminantes orgánicos en la fase sólida está dominada por la absorción en la materia orgánica. El K_d (coeficiente de distribución del suelo) se define como:

$$K_d \text{ (mL/g)} \equiv \frac{\text{masa de contaminante sorbido (mg/g)}}{\text{masa contaminante en fase acuosa (mg/mL)}}$$

entonces: $K_d = K_{oc} f_{oc}$, donde f_{oc} es la fracción (en peso) de materia orgánica en el suelo. Los valores de f_{oc} son muy variables y son un factor determinante del retardo de los contaminantes cuando se usan el pump-and-treat o el SVE para desplazar físicamente a los contaminantes químicos. En general los contaminantes químicos con elevados K_{ow} se separan difícilmente de los sedimentos utilizando el pump-and-treat, y lo mejor es aislarlos de su entorno, mediante recubrimiento o encapsulación.

La ley de Henry gobierna el equilibrio de solutos diluidos o poco solubles entre las fases acuosa y gaseosa de la zona vadosa. Los contaminantes con bajas H son difíciles de remover vía SVE o aireación *in situ*.

La formación de los NAPLs está regulada por su límite de solubilidad. Las estrategias de tratamiento que dependen de la movilización de los contaminantes en la fase gaseosa, por ejemplo, SVE, aireación *in situ*, y y bioventilación son más apropiadas para contaminantes con bajos K_{ow} y altos valores de H . Los contaminantes de altos K_{ow} son difíciles de tratar por pump-and-treat al ser relativamente inmóviles se pueden remediar mediante separación de su entorno, por recubrimiento, o encapsulación.

Los contaminantes con bajos K_{ow} y altas H deberían poder eliminarse de la zona vadosa vía SVE, o del agua subterránea vía "air sparging". Si la H es baja se puede aumentar mediante calentamiento del terreno. Por ejemplo la constante H del PCE aumenta mucho al subir la temperatura de 20 a 50 ° C. En el caso del TCE con p.e. de 86 ° C a una atm., al elevar la temperatura del terreno (inyección de vapor, electrocalentamiento), sería posible pasar TCE líquido a gas y luego destruirle.

PROCESOS MICROBIANOS

La viabilidad de la bio-remediación *in situ* intrínseca o ingenieril de un sitio requiere conocer el potencial de biodegradación de los contaminantes, lo que es difícil de cuantificar. Los datos de laboratorio no se pueden aplicar al campo por la heterogeneidad de éste. La biodegradación es muy sensible al tipo y concentración del receptor de electrones dominante, nutrientes, pH, temperatura, y cocontaminantes.

En el campo se pueden monitorizar cambios temporales y espaciales en las concentraciones de parámetros asociados con la biodegradación como CO_2 , O_2 , metabolitos intermedios, y el mismo substrato contaminante. Pero no se correlacionan bien los cambios en estos parámetros con la biodegradación pues interfieren transferencia de masas (sorción, disolución, volatilización) y transformaciones abióticas (hidrólisis, reducción abiótica). Para empezar, casi nunca se conoce la masa inicial contaminante y no es posible un balance de masas y cuantificar la biodegradación. Los análisis de isótopos (NRC, 1993) caracterizan el potencial de biodegradación a escala de campo. Se usan muestras de campo con las limitaciones indicadas, o en el mismo campo "microcosmos (decimétricos) *in situ*", pero muy costoso para un sistema completo.

Experimentos de campo con descarga controlada de contaminantes pueden dar medidas *in situ* de la velocidad, magnitud, y potencial de la biodegradación. Pero es difícil de realizar además de discernir a los contaminantes *in situ* de los añadidos. Se pueden usar bio trazadores reactivos como receptores de electrones (NRC, 1993) u orgánicos substitutivos (Brusseau et al., 1999c).

MÉTODOS DE REMEDIACIÓN

Hay tres grupos de métodos básicos para remediar la contaminación subterránea: 1) separación; 2) contención; y 3) tratamiento. Los primeros eliminan la contaminación del subsuelo, e incluyen los métodos de pump-and-treat, y ventilación del terreno (SVE). Los segundos controlan el movimiento de la contaminación e incluyen barreras físicas como trincheras de lodos y controles hidrodinámicos (campos de pozos). Las tecnologías de tratamiento incluyen la destrucción o transformación de la contaminación mediante reacciones químicas o biológicas, *in situ* y/o *ex situ*, o combinaciones.

TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN

Air sparging. En la aireación *in situ*, se inyecta aire en la zona saturada contaminada volatilizando a los contaminantes volátiles y semivolátiles en burbujas hasta la zona vadosa donde un sistema de SVE captura la corriente de aire contaminada. Es útil para zonas localizadas de contaminación. La aireación *in situ* se limita por: 1) canalizaciones del aire; 2) zonas de baja permeabilidad sobre la masa contaminante que impiden el paso del aire a la zona vadosa, y su captura por el SVE y que de hecho puede hacer difundir a los contaminantes.

Movilización y solubilización mejorada. La baja solubilidad de los componentes de los NAPL se puede mejorar, incrementando la masa de contaminante extraída, con el lavado mediante surfactantes, cosolventes, materia orgánica disuelta y ciclodextrinas (McCray y Brusseau, 1998). Los surfactantes tienen partes hidrofóbicas e hidrofílicas y forman micelas cuando su concentración es mayor que la concentración de micelas crítica. Las micelas tienen un exterior hidrofílico y un interior hidrofóbico en el que los compuestos orgánicos hidrofóbicos (COH) pueden particionarse, aumentando solubilidad aparente de los COH en la fase disuelta, la disolución de los NAPLs atrapados, y la desorción de los contaminantes sorbidos. La solubilidad mejorada de un COH, en presencia de micelas, depende del número de micelas formadas, del coeficiente de partición micela-agua y de la solubilidad acuosa del contaminante.

Los surfactantes se acumulan en la interfase NAPL/agua, reducen la tensión interfacial y movilizan los ganglios de NAPL. La movilización y formación de emulsiones pueden separar masas de NAPL. Los DNAPLs movilizados se pueden escapar al control hidráulico por gravedad empeorando la contaminación. Se deben escoger surfactantes y cosolventes escogidos con un mínimo de movilización y emulsificación para mejorar la solubilidad. Los cosolventes aumentan la solubilidad de los compuestos hidrofóbicos. Los reactivos serán específicos para cada sitio y será crítica la facilidad de reciclaje de los reactivos. En ensayos piloto a escala de campo se ha visto que los métodos de solubilización/movilización pueden favorecer la eliminación de masas de contaminantes en zonas fuente.

Desorción térmica. La desorción térmica (100 a 650 ° C), para zonas limitadas de suelos contaminados, implica la extracción y tratamiento de grandes volúmenes de terrenos. Se

vieron eficacias del 93 al 99,98% para el TCE y PCE en suelos a 250 ° C. La inyección de aire caliente es cara, capaz de tratar suelos contaminados hasta los 30 metros. Se ha probado a 100 ° C como medio de tratamiento *in situ* de terrenos con disolventes clorados, con enmiendas de limaduras de hierro, permanganato potásico, o mediante extracción con SVE se alcanzaron eficiencias de hasta un 98%.

Extracción de vapor. Esta tecnología implica la inyección de vapor para facilitar la volatilización del TCE y PCE. El proceso se facilita mediante mezcla mecánica del terreno hasta profundidades de unos 7 metros con ayuda de barrenas. El vapor se inyecta a 150 ° C hasta que el suelo se calienta a unos 60 ° C. Los gases emitidos recogidos en un envoltorio de la columna de la barrena. La vida media de la biotransformación del TCE, se redujo en más de un orden de magnitud tras inundación con vapor. Se han citado reducciones de concentraciones de TCE tras 24 meses de tratamiento, desde 45000 µg/L hasta 500 µg/L a profundidades de 18 a 27 metros.

Técnicas electrocinéticas. Necesitan por lo menos un par de electrodos alrededor del área a tratar, y una corriente DC, de 50 a 150V. El tratamiento electrocinético consta de varios procesos: electromigración, electroósmosis y electroforesis, que movilizan a los contaminantes y electrolisis que los degrada. Sólo la electroósmosis, movimiento del agua en respuesta a un gradiente eléctrico, opera en especies sin carga como TCE y PCE. Por ello, los procesos electrocinéticos se usan para la movilización de metales, radionucleidos, o residuos mixtos (EPA, 1997). Un proceso llamado LASAGNA combina el transporte electroosmótico con la captura de los contaminantes por adsorbentes. Este proceso se aplicó en el campo en un sitio contaminado por TCE con una eficacia del 99 por ciento (NRC, 1999). No se piensa que estas técnicas se apliquen sistemáticamente en el futuro por no conocerse el mecanismo de transporte de los NAPLs por electroósmosis y a la inercia de los compuestos orgánicos tóxicos a la electrolisis.

TECNOLOGÍAS DE AISLAMIENTO

Barreras Impermeables. Las barreras impermeables, para las zonas saturada y vadosa, pueden impedir la migración de los NAPLs. Son tecnologías probadas. Su misión es confinar pequeñas bolsas de NAPLs que pueden contaminar el agua subterránea. Hay barreras verticales, coberteras superficiales, barreras horizontales, y combinaciones de ellas. La configuración va de barreras verticales simples, coberteras a muros que rodean la zona contaminada. La configuración depende de la movilidad del contaminante, agua de percolación, velocidad y dirección del flujo del agua. Las barreras verticales pueden llegar a 70 metros de altura excepto sobre rocas duras.

Vitrificación/Encapsulación. Las técnicas de solidificación, estabilización, vitrificación e inmovilización tienen el objeto de inmovilizar los contaminantes subterráneos, fijándolos en una matriz sólida, e impermeable. Se utilizan mas bien para la recuperación de sitios contaminados con residuos mixtos. En la solidificación y estabilización se mezclan los

terrenos con un cemento o polímero que forman una cápsula. Su costo muy alto y su durabilidad dudosa. Sólo la vitrificación *in situ* es aplicable a los etilenos clorados. El calor, 1600 ° C a 2000 ° C, generado al paso de la electricidad por unos electrodos, funde el terreno (hasta 7 m de profundidad), y al enfriar se forma un monolito vítreo. Los contaminantes orgánicos se volatilizan o incineran en los bordes del fundido y los vapores capturados en la superficie. Por su costo energético solo se utiliza en contaminantes difíciles de tratar por otros medios.

TECNOLOGÍAS DE TRANSFORMACIÓN ABIÓTICAS

Los métodos de transformación abiótica pueden ser *in situ* o *ex situ*. Los reactivos de Fenton son aplicables de ambos modos. Las barreras permeables reactivas se aplican sólo en el medio subterráneo, y el método UV/peróxido sobre el terreno después de la extracción. La ventaja de los métodos *in situ* es que destruyen allí mismo al contaminante. Los tratamientos *ex situ* evitan el problema de traslado de los reactivos y posibilitan reacciones fotoquímicas sobre el terreno. Recientemente vienen recibiendo atención las transformaciones químicas (redox) *in situ*: métodos pasivos como barreras reactivas permeables con limaduras de hierro de valencia cero y, activos con inyección de soluciones oxidantes (reactivo de Fenton, permanganato) en la zona contaminada.

OXIDACIÓN QUÍMICA

Con un oxidante adecuado la mayoría de los compuestos orgánicos se oxidan, a CO₂, agua, y otros productos mineralizables. Casi todas las técnicas son variaciones de la oxidación directa, bien por KMnO₄, u O₃, o por un proceso que genere radicales hidroxilo, que se usan para la destrucción de los compuestos. Entre estas están el tratamiento por O₃ a alto pH, O₃ más H₂O₂, H₂O₂ más luz UV, y los reactivos de Fenton.

Entre las técnicas de oxidación directa de los contaminantes orgánicos están la ozonación directa, la cloración y el permanganato potásico. El tratamiento se suele hacer *in situ* en fase líquida (zona saturada, o partes inundadas de la zona vadosa), o por tratamiento *ex situ* de contaminantes gaseosos transferidos a una fase líquida. Como los oxidantes no son selectivos reaccionan con toda la materia orgánica presente. Ocurre que los terrenos y las aguas subterráneas de alto COT poseen una elevada demanda de oxidante, aunque la real del contaminante sea baja. La heterogeneidad del terreno también afecta la eficacia de cualquier estrategia de oxidación *in situ*.

Permanganato potásico. El KMnO₄ es el oxidante más prometedor para los tratamientos *in situ*. Funciona bien para el PCE y TCE. La velocidad de oxidación es relativamente lenta, lo cual beneficia su aplicación *in situ* pues permite su entrada en el medio poroso sin antes reaccionar con la materia orgánica. Típicos subproductos de la destrucción de los compuestos clorados por el permanganato son: CO₂, Cl⁻, Cl₂ (g), que reacciona con agua para formar HClO, HCl, Mn disuelto y MnO₂ precipitado. Debido a la acidez del

subproducto, los suelos con pobre amortiguación pueden bajar el pH del agua. Las limitaciones del uso del permanganato son: su selectividad para los etilenos clorados, producción de óxidos de manganeso que reducen la permeabilidad, y liberación de protones, que solubilizan a algunos metales. En Tucson, Arizona se han realizado ensayos de inyección de permanganato potásico en el sitio Superfondo de la Air Force Plant 44 y los resultados mostraron la eficaz reducción del TCE, sin movilizar metales o variaciones en la permeabilidad o pH. (US AFP 44, 2000). El permanganato es el más atractivo de los oxidantes para su uso subterráneo por ser más soluble en agua que el peróxido de hidrógeno, sin la vida limitada, o dependencia del pH, de éste o del ozono.

El ozono y el permanganato se han utilizado desde tiempo como oxidantes para la desinfección del agua potable. En los sitios contaminados la acción microbiana es útil y por ello la vía de los hidroxilos es mejor. La excepción son aguas subterráneas con elevado COT, carbonatos, o cloruros, que fijan a los hidroxilos, y al ser menor la concentración de los contaminantes a tratar se prefiere la oxidación directa.

Reactivos de Fenton. Se han realizado experimentos en el campo en zonas muy limitadas con destrucción de hasta el 94% de los DNAPL. Con el reactivo de Fenton se produce una descomposición pseudo-catalítica del peróxido de hidrógeno, con generación de radicales hidroxilo que pueden degradar al PCE y TCE. Al abundar el hierro en el terreno la reacción de Fenton es casi siempre espontánea al introducir H_2O_2 .

La reacción de Fenton *in situ*: 1) evita extraer el líquido a la superficie; 2) produce agua y oxígeno, no tóxicos y los orgánicos se mineralizan en agua, dióxido de carbono y sales; 3) usa peróxido de hidrógeno y hierro, baratos y no peligrosos. En el campo no se consigue fácilmente por ser difícil tener un pH ácido. Además no es fácil hacer llegar el peróxido a la zona de contaminación ya que aquel se descompone a muy pocos metros de su inyección, y las burbujas producidas permanecen en los poros retardando más la llegada de los reactivos (NRC, 1999).

Ozono. El ozono es un fuerte oxidante considerado para la oxidación *in situ*. El O_3 se produce *in situ* a partir del oxígeno del aire tras su deshumidificación. Hay dos vías de degradación de los compuestos orgánicos mediante ozono: 1) ozonación directa, y 2) descomposición en radicales hidroxilo. El ozono gas promete como oxidante en la zona vadosa. No obstante su generación es cara y no se espera su uso como oxidante *in situ* por: 1) vida media en agua muy limitada, de segundos a minutos; 2) poca disponibilidad por su pequeña solubilidad en agua; 3) por ser desinfectante retarda la bioremediación intrínseca. Pero puede preferirse el ozono a la vía de radicales hidroxilos: 1) para la oxidación directa *ex situ* si en el agua extraída hay altas concentraciones de fijadores de radicales; 2) al tender el ozono a romper la MON y hacerla más degradable para procesos ulteriores, lo que puede ser útil si el efluente se utiliza posteriormente.

Oxidación mediante radicales hidroxilos. Los resultados mediante tratamiento con radicales hidroxilos no han sido siempre positivos. Los procedimientos *ex situ* más comunes

para la generación de radicales hidroxilos son: 1) peróxido más radiación UV; 2) ozono más radiación UV; 3) ozono más peróxido; 3) reactivos de Fenton; y 4) peróxido a elevado pH. La elección del proceso depende del sitio y del líquido extraído, de los costes de energía eléctrica en el caso de ozono y UV, mientras que para aguas con altos contenidos en hierro puede ser interesante el tratamiento con los reactivos de Fenton. Los procedimientos de oxidación, algo más caros, tienen la ventaja de destruir los compuestos tóxicos, lo que no ocurre en los tratamientos *ex situ* de adsorción con carbono activado y *air stripping*. La radiación UV tiene la ventaja de acelerar la velocidad de oxidación al impartir calor al agua.

REDUCCIÓN QUÍMICA

Metales de Valencia-Cero. La oxidación de un metal como Fe(0) a Fe(II) está vinculada a la hidrogenolisis mediante: $\text{Fe}(0) + \text{RX} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{RH} + \text{X}^-$. Las velocidades de reacción dependen del grado de halogenación de los compuestos clorados. Las barreras reactivas permeables pueden ser viables comercialmente. Se han construido un número de ellas en sistemas de embudo y puerta en los que la puerta contiene al Fe(0) dentro de una barrera impermeable. Limitan al sistema la profundidad, la corrosión de las superficies de hierro por la deshalogenación, y sobre todo por la producción de hidrógeno a partir del agua que reacciona con Fe(0). La formación de óxidos de hierro, a pH neutro, sobre las limaduras disminuyen la velocidad de las reacciones con los compuestos halogenados. Para mejorar las reacciones en las aguas subterráneas se mezcla pirita con Fe(0) en capas para mantener un pH bajo, para una rápida deshalogenación: $\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$.

Con el paladio como catalizador se ha reducido el TCE mucho mejor que con hierro solo, pero su costo y pérdida de capacidad catalítica son prohibitivos. Sistemas con Fe-Cu y Fe-Ni, aportan metales tóxicos. Espumas de hierro, incrementan la superficie específica y porosidad de las barreras permeables reactivas y se han usado partículas de hierro coloidales para inyectarlas en los acuíferos contaminados.

Hidrodeshalogenación de los compuestos clorados. Se han realizado ensayos en lotes con disolventes clorados con partículas de Pd como catalizador, obteniéndose etano y ácido clorhídrico. Los etilenos clorados con vidas medias de unos 4 minutos son los más reactivos. Los carbonatos desactivan gradualmente al catalizador. La hidrodeshalogenación de contaminantes clorados en fase gas con catalizadores (Pd y Pt) sería un método de destrucción antes de la adsorción con carbono activado u otros sistemas. Se añade $\text{H}_2(\text{g})$ a los flujos de gas procedentes de la SVE o del "air sparging", luego se pasa la mezcla por un medio granular inerte con trazas de los metales catalíticos. El PCE y TCE pueden destruirse en segundos. El catalizador se puede envenenar a bajas temperaturas, al producirse ácido y pérdida de superficie catalítica.

Electrólisis de los disolventes clorados. La reducción en fase acuosa de los disolventes clorados se ha realizado a escala de laboratorio con Cu y Ni como cátodos. Las reacciones en el cátodo son: $\text{RX} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{RH} + \text{Cl}^-$; $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. En el

compartimento del ánodo: $2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ También en el laboratorio se ha realizado la oxidación de los disolventes clorados en fase acuosa. El ánodo es el electrodo de trabajo, con una reacción de 1^{er} orden e independiente del pH.

Tecnologías bióticas

Para los disolventes clorados las tecnologías de bioremediación son: 1) atenuación natural monitorizada (ANM); 2) tratamiento anaerobio *in situ*; 3) tratamiento secuencial anaerobio-aerobio *in situ*; 4) barreras permeables bio-reactivas; 5) tratamiento sobre el terreno; 6) fitoremediación; 7) bioinyección, bioventilación, biofiltración.

Atenuación natural monitorizada (ANM). La ANM es una remediación mediante procesos naturales como biodegradación, reacciones químicas, sorción, dispersión/dilución y evaporación, que impiden el avance de la pluma. Se debe demostrar que es natural y que se recuperará en un tiempo razonable. Para ello se usan: 1) datos históricos de tendencia de disminución del contaminante; 2) datos hidrogeológicos y geoquímicos demostrando que hay procesos activos de AN; 3) estudios de campo o de microcosmos (USEPA, 1999). Para que la AN sea posible se necesitan sustratos donantes de electrones, COT o DBO. El sustrato es un cocontaminante o MON del terreno o acuífero. Los etilenos clorados inferiores, productos de biotransformación anaerobia, son indicativos de AN del PCE/TCE. Dichos compuestos se han hallado en la mitad de los sitios Superfund en Arizona.

La relación isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) puede demostrar un proceso natural de biodegradación ya que en la degradación del PCE, los microorganismos descloran selectivamente al C^{12} enriqueciéndose el compuesto residual en C^{13} .

Tratamiento anaerobio *in situ*. Si el sitio contaminado con PCE/TCE no tiene suficiente sustrato donante de electrones, se pueden añadir al acuífero sustratos: metanol, benzoato y levaduras, donantes de electrones. Los mejores sustratos son los que liberan H_2 durante su descomposición. El H_2 dona electrones para las bacterias halorespirantes. En teoría 64 mg de DQO descloran un milimol de PCE, pero el efecto contrario de la metanogénesis hace que en la práctica se necesite mucho más. Como la metanogénesis se inhibe en zonas con alta concentración de PCE, es allí donde se dirige el tratamiento *in situ*. El PCE puede así pasar directamente a eteno no tóxico.

El desarrollo de las bacterias halorespirantes es muy lento. Mediante su inoculación, además de sustratos donantes de electrones, se pueden bioaumentar las bacterias en el acuífero para el tratamiento *in situ*. Los sustratos añadidos se mezclan mediante recirculación del agua subterránea. En la bioremediación anaerobia la descloración reductiva del PCE o TCE a DCE y CV suele ser mucho más rápida que la subsiguiente reacción a eteno, acumulándose DCE y CV, tóxicos. El DCE y CV se pueden mineralizar mediante oxidación microbiana con tratamiento secuencial anaerobio-aerobio *in situ*, o bien oxidación del DCE y CV en condiciones anóxicas con Fe(III), sulfatos y humus oxidados, receptores de electrones inyectados gradiente abajo desde zonas activas con descloración reductora.

Tratamiento secuencial anaerobio-aerobio *in situ*. En el tratamiento secuencial anaerobio-aerobio de los hidrocarburos muy clorados se aprovecha el hecho de que las biotransformaciones iniciales se llevan a cabo más rápidamente bajo condiciones anaerobias, al contrario que al final, cuando la degradación es más rápida en condiciones aerobias (Field et al, 1995). En el laboratorio se ha visto la rápida mineralización del PCE a CO₂ y HCl en bioreactores secuenciales anaerobios-aerobios. En los Países Bajos se ha aplicado en el campo, inyectando en el origen metanol, donante de electrones en la fase anaerobia, y fenol y oxígeno gradiente abajo en la fase aerobia.

Tratamiento aerobio *in situ*. El TCE y el PCE se pueden cooxidar. Los experimentos a escala piloto o de campo basados en la co-oxidación suelen utilizar metano, fenol, o tolueno como sustrato primario para apoyar la co-oxidación. La estrategia *in situ* de recirculación del agua subterránea con pozos de inyección y extracción es similar al tratamiento anaerobio. La diferencia es el tipo de cosustratos y nutrientes añadidos y que el agua subterránea se oxigena con aire, oxígeno, o con peróxido de hidrógeno. Cuando se utiliza metano se inyecta junto con el aire.

Barreras bioreactivas permeables. Es posible una barrera bioreactiva basada en reacciones de biotransformación. Una solución ingenieril es aplicar a la barrera bioaumento y liberación lenta y duradera de donantes y receptores de electrones. Una barrera bioreactiva de trincheras rellenas de turba con fangos inoculados es efectiva para el tratamiento de PCE y TCE (Kao y Lei, 2000). Los ensayos de DBO confirmaron la presencia de sustrato disponible en la turba para el suministro de electrones para la descloración microbiana reductora. Las bacterias halorespirantes pueden estimular la descloración reductora del PCE.

Tratamiento sobre el terreno. Los procesos de biotransformación sirven para el tratamiento sobre el terreno del efluente contaminado producido durante las operaciones de ventilación del suelo y del pump-and-treat. Con sustrato de donantes de electrones el PCE puede tratarse en bioreactores anaerobios con biopelículas inmovilizadas. A continuación del bioreactor anaerobio se coloca otro aerobio que recibe cosustrato para la cooxidación del TCE acumulado, DCE y VC a CO₂ (Gerritse et al., 1997).

Fitoremediación. La fitoremediación de los etenos clorados solo es aplicable a emplazamientos superficiales, hasta la zona radicular de las plantas. El TCE es metabolizado por monooxigenasas a tricloroetanol, ácido tricloroacético y residuos no extraíbles, pero sin conversión a CO₂ (Gordon et al., 1998).

Bioaireación, bioventilación, biofiltración. La bioaireación (biosparging) y bioventilación están basadas en la aplicación de aire para extraer volátiles orgánicos y estimular su biodegradación. La biofiltración se utiliza a veces para la limpieza de los gases de emisión de esos tratamientos. Estas tecnologías no son apropiadas para la biodegradación de PCE puesto que esto es sólo posible bajo condiciones anaerobias. Se pueden aplicar, con aplicación de un cosustrato, para la biotransformación del TCE.

CONCLUSIONES

Se han expuesto tecnologías emergentes, que en su mayoría están en fase de investigación, para la recuperación de sitios de aguas subterráneas contaminadas, especialmente para eliminar "zonas fuente" persistentes, que reactivan la contaminación de los acuíferos. Pese a que el bombeo-y-tratamiento, SVE, barreras de baja permeabilidad, etc., continuarán durante tiempo, otras tecnologías serán necesarias para controlar las zonas fuente de los NAPL. Aunque este resumen y recopilación, se refiere al caso de Arizona y de los disolventes clorados, análogamente los problemas se podrán trasponer a sitios contaminados de nuestro país. Muchas de las tecnologías expuestas, excepto las indicadas como ya ensayadas a escala de campo, necesitarán ser "probadas", practicadas en el campo y con suficientes diseños disponibles para su aplicación. Un factor muy importante es la insuficiencia de los métodos de caracterización de los sitios y la necesidad de mejorarlos.

En nuestro país no se han analizado sistemáticamente las aguas subterráneas para compuestos orgánicos que pueden ser perjudiciales para la salud. La necesidad obvia de mejorar la calidad de las aguas subterráneas da actualidad a los métodos de recuperación, y antes, de una más exacta caracterización empezando por la necesidad de obtener la información necesaria de los acuíferos y terrenos contaminados.

AGRADECIMIENTOS

Este artículo procede de recopilación, de información y formación recibida, en la unidad Superfund de la Oficina Regional del Sur de ADEQ, Departamento de Calidad Ambiental de Arizona y en la Universidad de Arizona, en Tucson, Arizona, gracias a una estancia combinada de diez meses, Beca Fulbright-Ministerio de Medio Ambiente 2000-2001. Menciono especialmente los cursos de Transporte de Contaminantes en Medios Porosos y Remediación de Contaminantes, impartidos por el profesor Dr. Mark L. Brusseau, de los Departamentos del Terreno, Agua, y Ciencias Medioambientales, y de Hidrología de dicha Universidad de Arizona.

BIBLIOGRAFÍA

- Bedient, P. B., Rifai, H.S. y Newell, C. J. 1999 Ground Water contamination. Transport and Remediation. 2nd edition. Prentice Hall
- Brusseau, M. L., Arnold, R. G., Ela, W,Field, J. Overview of innovative remediation approaches for Chlorinated solvents (informe no publicado) 2001
- Brusseau, M. L., Nelson, N.T., Oostrom, M., Zhang, Z., Johnson, G.W., y Wietsma, T.W. 2000 Influence of Heterogeneity and Sampling Method on Aqueous concentrations Associated with NAPL Dissolution. Environmental Science and Technology, 34(17), 3657-3664
- Brusseau, M.L., Piatt, J., Wang, J., y Hu, M.Q. 1999. A biotracer test for characterizing the in-situ

- Biodegradation potential associated with subsurface systems Ch. 17 in: Innovative subsurface Remediation: Eds. American Chemical Society, Washington, D.C., 1999
- Chapelle, F. H. 2001 Ground-Water Microbiology and Geochemistry 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- EPA. 1991. Summary report: High-Priority research in bioremediation. Bioremediation research needs Workshop, april 15-16, 1991, Washington, D.C.
- EPA. 1997 Electrokinetic Laboratory and field processes applicable to radioactive and hazardous mixed waste in soil and groundwater. EPA 402/R-97/006. Washington, D.C.
- Fetter, C.W. 1999 Contaminant Hydrogeology, 2nd ed. Prentice Hall
- Field, J.A., Stams, J.M., Kato, M. y Schraa, G. 1995 enhanced biodegradation of aromatic pollutants in Cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* 67:47-77
- Kao, C.M. y Lei, S.E. 2000 Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers. *Wat. Res.* 34:835-845
- McCray, J.E. y Brusseau, M. L. 1998. Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of immiscible organic Liquid contamination at the field scale: mass removal effectiveness. *Environ. Sci. Technol.*,32: 1285-1293
- Mercer, J. W. Y Cohen, R. M. 1990. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, Models, remediation and characterization. *J. Contaminant Hydrol.*, 6: 107-163
- NRC. 1999. Groundwater soil cleanup. Improving management of persistent contaminants. *Natl. Acad.Press*, Washington, D.C. pp. 182-188
- NRC. 1993. In situ bioremediation: When does it work? National Academy Press, Washington, D.C.
- NRC. 1994. Alternatives for groundwater cleanup. National Academy Press, Washington, D.C.
- NRC. 1997. Barriers to implementation of innovative groundwater remediation technologies. National Academy Press, Washington, D.C.
- Nyer, Evan K. 1998. Groundwater and soil remediation. Practical methods and strategies. Lewis Publishers, 200 p.
- Smith, L.A., Mearis, A., Chen,B., Alleman, C.C., Chapman, J.S., Tixier, Jr., E., Brauning, A.R., Gavaskar, y Royet, M. D. 1995. Remedial options for metal contaminated sites. Lewis, Publishers Boca Raton, Fl
- US EPA, 1999. Monitored natural attenuation of chlorinated solvents. US EPA Remedial Technology Fact Sheet. EPA/600/F-98/022
- USAirForce Plant 44. 2000. Progress Report. Environmental restoration program. Spring 2000. PAM 00-051
- Wang, X y Brusseau, M.L. 1993 Solubilization of some low-polarity organic compounds by
- Watts, R.J., A.P. Jones, P.H. Chen, y A. Kenny. 1997. Mineral-Catalyzed Fenton-like oxidation of Sorbed chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69: 269-275