

## CAPÍTULO 5

# MEDIDAS CORRECTORAS

### 5.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha tratado de forma extensa las medidas preventivas ha instalar en las estaciones de servicio para controlar y/o evitar las fugas de carburante al subsuelo.

En este capítulo se explicarán los diferentes métodos de corrección y tratamiento del terreno y acuíferos cuando inevitablemente la fuga ya se ha producido y se ha contaminado el subsuelo.

Se hace un repaso a los métodos de recuperación más comunes aunque no todos son de aplicación en el tipo de contaminación que se produce en las gasolineras. Se hace mayor hincapié en aquellos que sí que tienen aplicación, incluso se exponen casos prácticos de descontaminación causada por gasolineras.

## 5.2. MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS [7]

Los métodos físico-químicos descritos en este apartado incluyen tecnologías que pueden ser utilizadas en el reciclado y tratamiento de residuos peligrosos, tanto en depuración de aguas subterráneas como en recuperación de suelos.

### 5.2.1. Stripping por aire

El stripping por aire es un proceso de transferencia de masa que aumenta la volatilización de los componentes del agua mediante el paso de aire a través del agua, mejorándose así la transferencia entre las fases aire y agua. El stripping por aire es uno de los procesos que más comúnmente se utilizan en la depuración de aguas subterráneas contaminadas por Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), tales como solventes. El proceso es especialmente adecuado para bajas concentraciones ( $<200\text{mg/l}$ ). El stripping por aire puede llevarse a cabo utilizando torres empaquetadas, torres de bandeja, sistemas en spray, aireación difusa o aireación mecánica. Generalmente, las torres empaquetadas se utilizan en aplicaciones específicas de depuración de aguas subterráneas.

El proceso consiste en un flujo en contracorriente de agua y aire a través del material de empaquetamiento. Este material proporciona un área superficial alta para la transferencia de los COV desde la fase líquida a la del aire.

El proceso se ilustra en la fig. 27.

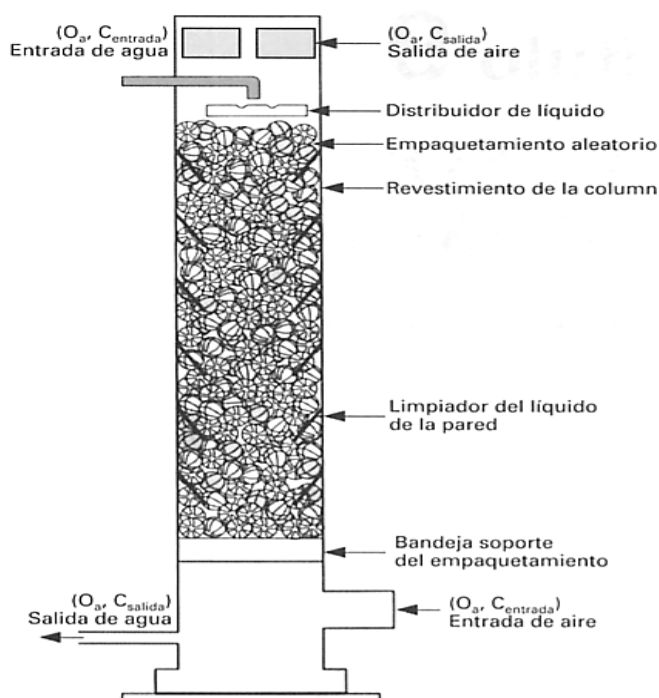


Fig. 27

La corriente de agua contaminada es introducida por la parte superior del stripper y distribuida uniformemente sobre el material del relleno, mientras que el aire entra por la base de la columna. Los materiales típicos de empaquetamiento consisten en estructuras de plástico, las cuales presentan una relación superficie / volumen alta y proporcionan la superficie de transferencia necesaria para permitir el movimiento de los componentes volátiles desde la corriente del líquido a la del aire.

La corriente de aire es evacuada de la columna por la parte superior; el agua, por la parte inferior.

Los sistemas de stripping por aire están limitados a concentraciones de COV menores de unas pocas centenas de mg/l. Compuestos no volátiles (es decir, algunos con  $H' < 0,01$ ) pueden no ser eliminados eficientemente. En cualquier caso, este proceso puede ser aplicado en un amplio rango de COV y es posible la eliminación de contaminantes hasta niveles extremadamente bajos.

### **5.2.2. Extracción por vapor del suelo (EVS)**

La Extracción por Vapor del Suelo (arrastre por vapor) (EVS) es un método de depuración relativamente nuevo. Este método se emplea en la eliminación de COV de la zona vadosa del suelo (zona insaturada situada por encima del nivel freático), o de reservas, suelos excavados. Es el método más utilizado en la recuperación de suelos contaminados por vertido en las estaciones de servicio.

El proceso de EVS consiste en el paso de una corriente de aire a través del suelo, produciéndose así la transferencia de los contaminantes desde la matriz del suelo (o suelo / agua) a la corriente de aire. El procedimiento del sistema consiste en la instalación de pozos de extracción de vapor o tuberías perforadas en la zona de contaminación y en la aplicación de vacío que induce el movimiento de los gases del suelo. Previamente a su evacuación a la atmósfera, se incluye en el sistema una batería de extracción para eliminar la humedad de los gases del suelo y un tratamiento de la fase vapor posterior. Dependiendo de las condiciones del suelo, los radios efectivos de los pozos de extracción variarán desde 6 m hasta mayores de 45 m. También se ha demostrado que los sistemas EVS tienen unas profundidades de 7 m en suelos con una permeabilidad media de  $10^{-4}$  cm/s. Los sistemas EVS pueden ser mejorados mediante la adición de opciones alternativas.

Los ejemplos de estos sistemas opcionales incluyen:

- Instalación de bombas de aguas subterráneas en el interior de los pozos de extracción de vapor, ambos por debajo del nivel freático (y, por lo tanto, ampliando la zona vadosa) y/o como consecuencia, eliminando aguas subterránea contaminada.
- Colocación de barreras impermeables sobre la superficie para minimizar los cortocircuitos del flujo de aire desde la superficie. (Bajo estas condiciones el radio efectivo de los pozos de extracción se extiende a 90 m.

- Instalación de pozos de recarga de aire alrededor de la zona de contaminación para incrementar el movimiento de los gases del suelo a través de la zona contaminada.
- Abastecimiento en los pozos de recarga de un compresor que fuerce la entrada de aire limpio para incrementar el movimiento de los gases del suelo.
- Instalación de pozos dentro de la zona de aguas subterráneas contaminadas e inyección de aire a través de esta agua. El flujo de aire inducido favorece la volatilización de los contaminantes (especialmente los contaminantes con una baja solubilidad en el agua), ocasionando la migración ascendente hacia la zona vadosa donde son captados por el sistema EVS. Debe tomarse la precaución de instalar también controles hidráulicos con el sistema de aire para asegurarse que no se produzca la migración de contaminantes a zonas no contaminadas.

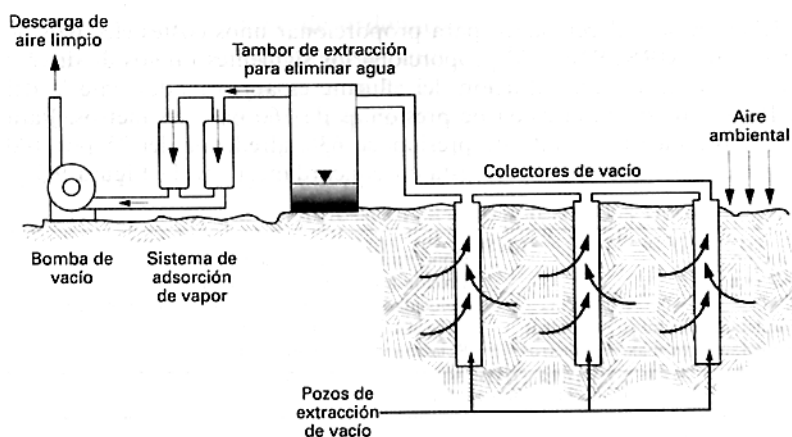


Fig. 28

Los vertidos o fugas de COV en el medio ambiente pueden producir una contaminación en superficie o subterránea. Si la fuga producida es suficientemente grande, la contaminación por compuestos orgánicos volátiles tiende a migrar hacia abajo a través de la zona insaturada dejando glóbulos, películas y pequeñas gotas del material vertido. Los contaminantes con baja solubilidad tenderán a acumularse en la franja de capilaridad o a flotar en la superficie del agua subterránea. Los contaminantes densos (siguiendo el transporte a través de la zona vadosa) tenderán a pasar a través del agua subterránea hasta encontrar un estrato impermeable.

Una fuga de contaminantes producirá una contaminación residual en los poros del suelo. El material residual en la zona insaturada es la contaminación objeto de la limpieza mediante EVS (con la adición de procesos avanzados de sistemas EVS, los contaminantes atrapados en la franja de capilaridad y en la superficie de las aguas subterráneas también pueden ser eliminados). El tipo (baja o alta densidad) de

derrame químico y, por tanto, el lugar de acumulación de contaminantes afectará a la volatilización y movimiento de éstos y al diseño del sistema de depuración.

### **5.2.2.1. Teoría de la aireación del suelo**

Un vertido o escape de COV sobre el suelo puede ser representado utilizando el modelo de tres fases de la zona vadosa, incluyendo: la matriz del suelo (fase sólida), la humedad del suelo localizada entre los huecos y en la superficie de la matriz del suelo (fase líquida), y el gas del suelo que constituye la porción remanente en los huecos existentes entre las partículas del suelo (fase gas).

Después de que el vertido se haya producido, la contaminación por COV en la zona vadosa se distribuirá entre las tres fases. La distribución de la masa del contaminante entre las fases dependerá tanto de las condiciones del suelo (por ejemplo, contenido en agua, contenido orgánico) como de los contaminantes específicos implicados.

El movimiento de los contaminantes a través de varias fases de la zona vadosa se prolonga con el movimiento del sistema de aguas subterráneas hacia las condiciones de equilibrio. La eliminación de los COV de la zona vadosa puede ser modelizada. Los compuestos volátiles abandonan la superficie de las partículas del suelo, transfiriéndose al agua del suelo (humedad de la zona vadosa) y volatilizándose, incorporándose al gas del suelo. Posteriormente, el gas del suelo migra a través de los espacios vacíos hasta alcanzar la superficie del suelo y se libera finalmente a la atmósfera. Se supone que la localización del equilibrio (es decir, la concentración de los compuestos volátiles en el gas del suelo en cualquier punto del sistema, en equilibrio con la concentración química de la fase estacionaria) puede dirigir una distribución de masa discordante. Sin embargo, las condiciones de equilibrio están distribuidas en una amplia escala de áreas para facilitar un diseño del tratamiento correctivo.

El movimiento de los contaminantes en el gas del suelo a través del mismo puede ser descrito mediante dos procesos: advección y difusión. La advección es el movimiento con la masa del flujo de aire del contaminante en fase vapor a través del medio del suelo. En suelos permeables, la advección es el camino dominante en la zona insaturada del flujo de aire. La difusión es el movimiento de los contaminantes a través del medio del suelo mediante el gradiente de concentraciones. La difusión tiende a dominar en suelos con baja permeabilidad.

Un sistema de EVS elimina la contaminación orgánica volátil mediante la evaluación de los gases del suelo, incrementando los movimientos de los contaminantes desde la fase sólida y líquida a la fase gas. Por tanto el éxito de los sistemas de depuración EVS (costes y realización) se basará en la eficacia del movimiento de los gases del suelo a través de la zona contaminada. Antes de que los compuestos orgánicos puedan ser conducidos mediante el flujo advectivo del tratamiento de los EVS, los contaminantes tienen que discurrir por difusión desde suelos con baja permeabilidad a zonas con alta permeabilidad. Por lo tanto, la difusión puede ser un paso limitante

de velocidad para la transferencia de masa. Se ha estimado que el 40 al 60 por 100 de eliminación de contaminantes está controlado por el flujo advectivo, mientras que el resto está controlado por la difusión.

El transporte de contaminantes entre las diferentes fases está influenciado por los aspectos físicos, el medio ambiente y por las propiedades químicas. Las propiedades físicas que controlan la realización de los SEV (Sistemas de Extracción de Vapor) incluyen: contenido de humedad del suelo en la zona vadosa, contenido orgánico del suelo, distribución del tamaño de los granos del suelo y porosidad del suelo en la zona vadosa. Las propiedades medioambientales que afectan a la realización de los sistemas EVS incluyen: el área de precipitación, temperatura del aire y la cubierta del terreno. Las propiedades químicas que influyen en la ejecución de los SEV son : la volatilidad del contaminante (tendencia de los contaminantes a transferirse de la fase líquida a la fase gas), la polaridad relativa entre el contaminante y las partículas del suelo, la densidad y viscosidad de la fase contaminante líquida. Las últimas propiedades mencionadas controlan el lugar del subsuelo en el cual se va a acumular la fase contaminante líquida. Por ejemplo, cuando se trata de Líquidos Densos en Fase No Acuosa (LDFNA), éstos descenderán a través de las aguas subterráneas.

#### **5.2.2.2. Consideraciones del diseño**

La ventaja principal del SEV es que es una herramienta de tratamiento in situ para la eliminación de los COV de la zona vadosa del suelo. Para su utilización como sistema de tratamiento in situ, tanto los costes de excavación y disposición como la alteración del terreno, que puede estar asociado con las actividades de excavación a gran escala, son minimizados. También se eliminarán los inconvenientes a largo plazo debidos a la disposición de los suelos contaminados retirados. Los SEV pueden ser utilizados para la limpieza de suelos bajo estructuras; no requieren reactivos y emplean personal, equipos y materiales convencionales.

Los SEV no son una alternativa correctiva aplicable en todas las localizaciones. Las aplicaciones estarán limitadas a lugares con suelos de baja permeabilidad, donde están presentes contaminantes con bajas presiones de vapor (y bajos valores de la constante de Henry), y en zonas donde los niveles freáticos están cerca de la superficie. Además, debido al número de incertidumbres inherentes a la limpieza in situ, el tiempo requerido para alcanzar los niveles de descontaminación es impredecible. Sin embargo, a través de la recogida de información de zonas específicas, la efectividad de los SEV puede ser evaluada anticipadamente.

#### **5.2.3. Adsorción por carbón**

No es un tratamiento convencional en el tipo de contaminación que nosotros estudiamos por lo que realizaremos una breve descripción del proceso.

La adsorción es un proceso mediante el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua por contacto con una superficie sólida (adsorbente). El

adsorbente más ampliamente utilizado en aplicaciones medioambientales es el carbón, el cual es procesado para incrementar significativamente el área superficial interna (carbón activo). De la utilización de diferentes materias primas y técnicas de procesamiento resultan una variedad de tipos de carbón con características de adsorción diferentes. El carbón activo granular (CAG), es frecuentemente el más utilizado para eliminar un amplio rango de compuestos orgánicos tóxicos de las aguas subterráneas y vertidos industriales. El carbón activo en polvo es, a menudo, empleado en sistemas de tratamiento biológico.

#### **5.2.3.1. Descripción del proceso**

El carbón activo se dispone sobre una bandeja plisada. El agua contaminada entra por la parte superior de la columna, poniéndose en contacto con el carbón, y sale por la base a través de un sistema de desagüe inferior. Las aplicaciones comunes requieren sistemas de lavado de aire y retrolavado del carbón para evitar el aumento de la pérdida de carga como consecuencia de la acumulación de partículas sólidas presentes en el influente. Adicionalmente, el sistema tiene que permitir la eliminación del carbón gastado para su regeneración y para la adición de carbón nuevo.

Normalmente, los sistemas de adsorción por carbón son columnas de flujo continuo dispuestas en serie, por lo tanto, la columna final del sistema tiene un efecto de unidad de refinado. Debido a que los lechos de flujo descendente también actúan como unidades de filtración, éstas tienen que ser retrolavadas periódicamente.

Otras modificaciones del proceso incluyen columnas de flujo descendente en paralelo, sistemas en serie de lecho expandido de flujo ascendente y sistemas de lechos móviles donde el carbón nuevo es añadido al sistema continuamente. Los lechos móviles operan en una modalidad a contracorriente, en el cual de manera continua el carbón regenerado es añadido por la parte superior y el carbón gastado es eliminado por la base para su regeneración, mientras el agua contaminada entra por la base y sale por la parte superior.

Los lechos expandidos de flujo ascendente son utilizados cuando el influente contiene cantidades significativas de materia suspendida. La utilización de la modalidad de flujo ascendente elimina la filtración de los sólidos dentro del sistema de carbón, los cuales pueden ser más eficazmente retirados con filtros de arena que con carbón.

La adsorción por carbón activo es una tecnología bien desarrollada capaz de eliminar eficazmente un amplio rango de compuestos orgánicos solubles. Es capaz de producir un efluente de muy alta calidad, y es utilizado tanto en sistemas de agua potable como en el control de contaminación.

#### **5.2.4. Stripping por vapor**

El stripping por vapor es utilizado como tratamiento del agua subterránea y aguas residuales para eliminar compuestos volátiles y, en algunas ocasiones, semivolátiles.

Este proceso es capaz de reducir a concentraciones muy bajas, los compuestos orgánicos volátiles (COV) del agua.

Tanto los stripper por aire como los de vapor están basados en la transferencia de los compuestos orgánicos desde la fase líquida a la gaseosa. Sin embargo en un stripper por vapor concentraciones altas de compuestos orgánicos requieren técnicas de diseño de un proceso más complejo que para el stripper por aire. Las diferencias funcionales entre el stripping a presión y el stripping por aire son:

- Vapor, se utiliza preferentemente el stripping por gas que por aire.
- El stripping por gas, vapor, es infinitamente soluble en la fase líquida, agua.
- Los stripper por vapor operan a temperaturas mucho más altas que los stripper por aire.
- Los compuestos orgánicos del agua son recuperados como una fase líquida separada.

Los stripper por vapor pueden funcionar a presiones elevadas. Debido a que la columna está bajo presión, la temperatura de operación del stripper será más alta que el punto de ebullición normal del agua. El funcionamiento de un stripper por vapor presurizado es relativamente común en refinerías de petróleo donde el sulfuro de hidrógeno y el amonio se eliminan de las aguas residuales mediante este tratamiento, antes de su descarga en la planta de tratamiento biológico de aguas residuales. Sin embargo, la utilización del stripping por vapor presurizado no es una práctica normal fuera de la industria de refinado de petróleo debido a que las altas presiones dificultan el funcionamiento del stripper por vapor.

### 5.2.5. Oxidación química

En general, el objetivo de la oxidación química es la detoxificación de los residuos por la transformación química de los componentes de los residuos mediante la adición de un agente oxidante. Por ejemplo, una molécula orgánica puede ser transformada en dióxido de carbono y agua o en un producto intermedio que puede ser menos tóxico que el original. Los intermediarios podrán ser susceptibles de ser tratados posteriormente mediante métodos biológicos.

La oxidación química de los residuos es una tecnología bien conocida, capaz de destruir un amplio rango de moléculas orgánicas, incluyendo COV clorados, mercaptanos y fenoles, y moléculas inorgánicas, tales como cianuro.

Las reacciones de oxidación y reducción se producen en parejas, constituyendo una reacción redox global. Para el tratamiento de residuos peligrosos mediante la oxidación química es añadido un agente oxidante para oxidar los componentes de interés de los residuos, los cuales actúan como agentes reductores. Los agentes oxidantes son no-específicos y reaccionarán con cualquier agente reductor presente en la corriente residual. Por lo tanto, cuando otros compuestos orgánicos diferentes al de interés están en bajas concentraciones, estos procesos son los más económicos. Por ejemplo, en la oxidación de cianuros, la presencia de grandes cantidades de otras moléculas orgánicas requerirá la utilización de cantidades



excesivas de agente oxidante. Adicionalmente, las reacciones entre algunos agentes oxidantes (es decir, cloruros) y algunas moléculas orgánicas (es decir, hidrocarburos) pueden producir, preferentemente, la sustitución del cloruro antes que la destrucción del compuesto orgánico. El hidrocarburo clorado puede ser más tóxico que el residuo inicial.

Aunque típicamente la oxidación química se aplica en residuos peligrosos líquidos y aguas subterráneas contaminadas, también los suelos pueden ser susceptibles de estos procesos. Los suelos contaminados pueden ser excavados y tratados en forma de lechada en contenedores de reacción. Sin embargo debido a que la excavación es un proceso caro, la tendencia de la tecnología de limpieza de suelos es la de la utilización de procesos in situ. La posibilidad de la oxidación química in situ depende más de la capacidad de contacto del reactivo con el contaminante, el cual es una función más de las propiedades del suelo que de un proceso químico. En las tecnologías de limpieza de suelos in situ que emplean la adición de ozono o peróxido de hidrógeno (dos de los agentes oxidantes más comunes en el tratamiento de residuos peligrosos), éstos actúan antes mejorando la volatilización de contaminantes y la actividad biológica de microorganismos autóctonos (ambos mecanismos primarios de recuperación) que sobre la oxidación química. Por lo tanto, la aireación in situ de suelos y la recuperación biológica tienen que ser desarrolladas y aplicadas más ampliamente en la limpieza de terrenos.

#### **5.2.6. Procesos de membrana**

La aplicación de las membranas para la separación de contaminantes del agua es una tecnología establecida en la industria. Por ejemplo, en la producción de semiconductores se utiliza un proceso de membrana (ósmosis inversa) para producir un agua industrial de una calidad extremadamente alta, ya que el contenido de minerales del agua potable es demasiado alto. Normalmente, el término membrana se refiere a una barrera para el flujo, la cual permite el paso del agua, iones o moléculas pequeñas (membranas semipermeables). Sin embargo, los procesos de membrana no funcionan como un proceso convencional de filtración. En la mayoría de las aplicaciones, la solución fluye paralelamente a la membrana y la transferencia del soluto o del solvente se realiza mediante la aplicación directa en la solución de corriente eléctrica (electrodialisis) o de altas presiones (ósmosis inversa y ultrafiltración). La membrana puede estar realizada de una matriz sólida o de un gel.

Las membranas utilizadas en los procesos industriales están expuestas a incrustaciones biológicas y degradación, lo cual limitan su aplicabilidad en muchas situaciones de tratamiento de residuos. La aplicación de estos procesos en la gestión de los residuos peligrosos está generalmente limitada a tratamientos donde los materiales extremadamente tóxicos no pueden ser eliminados mediante tecnologías más rentables. Es por ello que no se utiliza en la descontaminación de suelos de estaciones de servicio. Las investigaciones están siendo conducidas para producir membranas resistentes a las incrustaciones biológicas o a los nuevos procedimientos de limpieza que se utilizan para prevenirla.

### 5.3. MÉTODOS BIOLÓGICOS [7]

#### 5.3.1. Biorrecuperación in situ

El concepto de biorrecuperación in situ fue desarrollado en los años 70 por una empresa subsidiaria de Sun Oil Company para el tratamiento de gasolina, diesel y otros hidrocarburos minerales. Se habían realizado pocas aplicaciones hasta mediados de los 80 cuando los avances tecnológicos y el elevado interés impulsaron un mayor nivel de actividad. A partir del año 1987 fueron descritas en la literatura más de 30 aplicaciones de biorrecuperación in situ. Se han publicado velocidades de degradación de primer orden tan altas como 10 mg/kg/día en proyectos dedicados fundamentalmente a la recuperación de hidrocarburos simples del petróleo.

La biorrecuperación in situ es el método para tratar el agua subterránea contaminada y el subsuelo que contiene los contaminantes sin excavación del terreno. Este es, en esencia, el tratamiento que, en definitiva, tiene lugar en el subsuelo. Los contaminantes que han migrado al subsuelo, existen en tres fases: 1) producto libre; 2) adsorbido o unido de otra manera a las partículas del suelo y a los espacios intersticiales de la matriz geológica (fase de sorción), y 3) disueltos en el agua subterránea (fase de soluto). La cantidad en cualquier fase varía dependiendo de las características coeficiente de partición suelo-agua y el de adsorción. En la mayoría de los casos, la masa en la fase de soluto es muy pequeña comparada con la masa en la fase sorbida o libre; sin embargo, la fase de soluto afecta a un volumen mayor del subsuelo debido a la movilidad del agua subterránea. En la biorrecuperación in situ se pueden degradar directamente los contaminantes en las tres fases.

#### Caso práctico 1. Distribución por fases del carburante en el subsuelo.

*Una fuga lenta en un tanque de diesel ha contaminado un emplazamiento, tanto el suelo de debajo como el acuífero subyacente. Después de eliminar el producto libre, los ensayos muestran la siguiente información:*

- *Volumen de suelo contaminado en el foco (fase de sorción): 10 x 25 x 3*
- *Área de la contaminación del agua subterránea (fase de soluto): 100 (ancho máximo) x 300 (largo) a 5 de profundidad.*
- *Concentración media de diesel: disuelto en agua subterránea 6 mg/l; adsorbido al suelo en el foco 4000 mg/kg*
- *Características del suelo: tipo: arena limosa; densidad: 1800 kg/m<sup>3</sup>*
- *Características acuífero: profundidad contaminada con fuel: 5 m; porosidad efectiva: 30%; gradiente hidráulico: 0.0042; permeabilidad: 0.02 cm/s.*

*Basándose en esta información y asumiendo que el penacho de contaminación del agua subterránea adopta la forma de una elipsoide truncada achatada, ¿cuál es la distribución por fases del carburante?*

**Solución.** El volumen de agua subterránea contaminada se asemeja a una pirámide de base 5 x 100 y una altura de 300 m. El 30% de este volumen es de huecos que pueden contener agua subterránea.

Volumen de agua subterránea contaminada =  $1/3 (100 \times 300 \times 5)(0.3) = 15000 \text{ m}^3$ .  
 Masa de fuel en la fase de soluto =  $15000 \text{ m}^3 \times 6 \text{ mg/l} \times 10^3 \text{ l/m}^3 \times 10^{-6} \text{ kg/mg} = 90 \text{ kg}$ .

Masa de suelo contaminado en el foco =  $(10 \text{ m} \times 25 \text{ m} \times 3 \text{ m})(1.88 \text{ kg/m}^3) = 1.35 \times 10^6 \text{ kg}$ .

Masa de carburante en la fase de sorción =  $1.35 \times 10^6 \text{ kg} \times 4000 \text{ mg/kg} = 5400 \text{ kg}$ .

Por tanto, la masa de contaminante en la fase de sorción es 60 veces mayor que la disuelta en el agua subterránea.

### 5.3.1.1. Alternativas de recuperación

En algunos casos (por ejemplo, productos derivados del petróleo), el producto libre flota sobre el nivel freático y se puede eliminar. Tal eliminación depende entre otros, de una serie de parámetros hidrogeológicos, permaneciendo todavía una cantidad significativa en la fase de sorción. Esto representa un origen continuo y a largo plazo de contaminación del agua subterránea debido a la desorción por infiltración de la precipitación y al movimiento estacional horizontal y vertical del agua subterránea.

El agua subterránea contaminada se puede interceptar cerca del punto de desorción, bombear a la superficie y tratar. El tiempo de la desorción natural y de las operaciones de bombear y tratar para reducir la contaminación a bajos niveles puede ser muy elevado debido a la lenta liberación de los contaminantes desde las fases de producto libre y de sorción. Incluso cuando los contaminantes son solubles, actúan otros parámetros para retardar su liberación. Por ejemplo, en el caso frecuente de contaminación por tanques enterrados de carburante, los compuestos peligrosos de mayor interés (es decir, benceno, tolueno y etil benceno) son, relativamente, solubles pero generalmente están contenidos en la masa de la fase inmisible del fuel. Otra situación es la de los líquidos de la fase no acuosa con mayor densidad que el agua (LDFNA). Los LDFNA son particularmente difíciles, si no imposibles, de recuperar debido a su propensión de acumularse en "bolsas" aisladas pero concentradas en las partes profundas de un acuífero.

Existen numerosos informes que documentan el excesivo tiempo implicado en la desorción. Por ejemplo, un estudio de suelos contaminados con gasolina mostró que la infiltración de 46 volúmenes de poros de agua (que tardaría años en algunos acuíferos) eliminó únicamente 1,6 por 100 de la fracción absorbida. Un análisis de la EPA mostró que las operaciones de bombear y tratar disminuían rápidamente la concentración inicial de la contaminación del agua subterránea entre un 10 a un 50 por 100, pero en poco tiempo se alcanzaba una contaminación con una concentración residual que permanecía claramente constante en los sucesivos bombeos durante mucho tiempo. Los expertos de agua subterránea pronostican que para disminuir la concentración de los contaminantes del agua subterránea en un

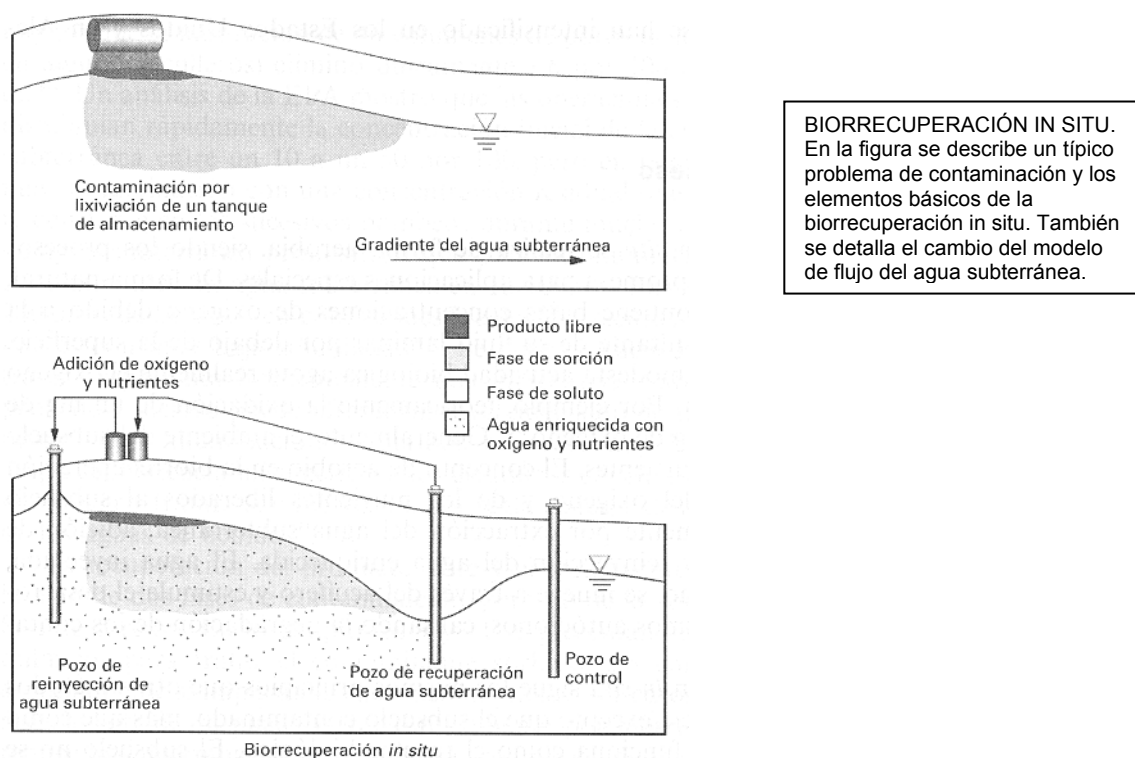
100, por 100 se necesitarían de 100 a 200 años de bombeo en condiciones ideales y cientos de años para contaminantes con muy baja solubilidad. Se debería hacer notar que bombear y tratar representa frecuentemente una alternativa viable para el control del penacho e incluso puede ofrecer un nivel adecuado de tratamiento cuando los niveles de contaminación requeridos no sean muy bajos. Sin embargo, la amplia experiencia ha sugerido a los científicos concluir que las operaciones de bombear y tratar son incapaces, por regla general, de alcanzar los estándares de las aguas de bebida.

La recuperación del producto libre y el tratamiento del agua subterránea hablan de dos fases de contaminación, pero no de la continua liberación de la fase de sorción. Como alternativa a los métodos de tratamiento de contaminante explicados, la fase de sorción se puede tratar directamente por biorrecuperación in situ que reduce la contaminación, en algunos casos, a niveles aceptables en tiempos tan cortos como uno o dos años. El concepto es simple, el método se basa en la biodegradación natural espontánea que tiene lugar en el subsuelo. La diferencia es que la biorrecuperación in situ acelera el proceso a través de la estimulación y mantenimiento de las poblaciones microbianas del subsuelo. Sin embargo, su implantación con éxito requiere cuidadosas consideraciones de una complicada serie de parámetros que involucran no solamente la microbiología, sino también hidrogeología e ingeniería.

### **5.3.1.2. Descripción del proceso**

La biorrecuperación in situ se realiza de forma aerobia, siendo los procesos anaerobios una futura promesa para aplicaciones especiales. De forma natural, el agua subterránea contiene bajas concentraciones de oxígeno debido a la mínima reaireación resultante de su flujo laminar por debajo de la superficie. Por tanto, incluso una modesta actividad biológica agota realmente el oxígeno en el agua subterránea. Por ejemplo, teóricamente la oxidación de un mg de gasolina necesita 2,5 mg de oxígeno (*caso práctico 2*). Generalmente, el ambiente del subsuelo es también escaso en nutrientes. El concepto de aerobio en la biorrecuperación depende, por tanto, del oxígeno y de los nutrientes liberados al subsuelo contaminado, generalmente por extracción del agua subterránea, adición de oxígeno y nutrientes y reinyección del agua enriquecida. El agua inyectada, con nutrientes y oxígeno, se mueve a través del acuífero y estimula el desarrollo de los microorganismos autóctonos, causando la degradación de los contaminantes.

La biorrecuperación in situ sigue los mismos principios que otros métodos de tratamiento biológico, excepto que el subsuelo contaminado, más que como un depósito o laguna, funciona como el reactor biológico. El subsuelo no se puede controlar fácilmente; la inyección de agua cambia el modelo de flujo del agua subterránea, que podría extender la contaminación, a menos que la inyección esté acoplada con las extracciones de agua subterránea y con las barreras de contaminantes. La combinación de inyectar agua, gradiente arriba del punto de extracción (fig.29), incrementa la carga hidráulica entre los dos puntos, por lo que acelera la velocidad del flujo del agua enriquecida a través de acuífero.



BIORRECUPERACIÓN IN SITU. En la figura se describe un típico problema de contaminación y los elementos básicos de la biorrecuperación in situ. También se detalla el cambio del modelo de flujo del agua subterránea.

Fig. 29

Existen muchas variantes a este sistema, entre las que se incluyen las siguientes:

1. El agua subterránea recuperada se puede tratar por sistemas convencionales en fase líquida antes de la reinyección.
2. Parte del agua subterránea recuperada se puede descargar en cualquier lugar, si lo permite la Autoridad Competente.
3. Al agua inyectada, generalmente extraída gradiente abajo, se le añade, si es necesario, agua proveniente de otras fuentes.
4. Para condiciones de agua subterránea poco profunda se pueden utilizar zanjas, en lugar de pozos.
5. El oxígeno se puede suministrar aplicando al agua subterránea aire u oxígeno puro o añadiendo peróxido de hidrógeno.
6. Para tratar la fase sorbida en la zona vadosa, el agua subterránea recuperada se puede aplicar a una depresión de infiltración situada sobre la zona vadosa contaminada.

### 5.3.1.3. Teoría

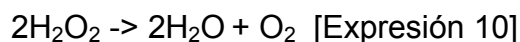
El oxígeno suministrado es, casi siempre, el factor limitante de la velocidad del funcionamiento de un proyecto de biorrecuperación in situ. Por ejemplo, un ensayo realizado sobre suelos contaminados con gasolina mostró la dependencia del crecimiento bacteriano con la disponibilidad de oxígeno. El experimento consistió en

la adición de una cantidad conocida de gasolina a columnas de 50 ml de tierra húmeda, añadiendo nutrientes y manteniendo diferentes niveles de oxígeno durante dos semanas. En las conclusiones se expone la estrecha correlación entre el crecimiento bacteriano y la disponibilidad de oxígeno (es decir, el oxígeno disuelto más el obtenido por la adición del peróxido de hidrógeno).

El ensayo también cuantificó la eliminación de gasolina por biodegradación. La cantidad de gasolina biodegradada también tenía una correlación con el nivel mantenido de oxígeno. La cantidad de gasolina que había sido degradada excedía en gran medida a la que, en un ensayo control, desaparecía debido a disolución.

La presencia incluso de cantidades nominales de contaminantes orgánicos agotarán el oxígeno del subsuelo, creando, por tanto, condiciones anaerobias que no favorecen la degradación de la mayoría de los compuestos tan rápidamente como en condiciones aerobias ininterrumpidas. Por tanto, la biorrecuperación in situ requiere que el subsuelo sea oxigenado artificialmente. Aplicando aire al agua subterránea de debajo de la superficie o aireando el agua inyectada, raramente se puede conseguir que la demanda de oxígeno esté en condiciones biológicamente activa. Aplicando oxígeno puro u ozono se puede incrementar la concentración de oxígeno disuelto a 40 mg/l. Aunque es más elevado que los 8-12 mg/l alcanzados con la aireación, no sirve el mismo ritmo que un sistema biológicamente activo. Por esta razón, se ha intensificado el uso del peróxido de hidrógeno.

En el agua se da la siguiente reacción de disociación del peróxido de hidrógeno:



Las bacterias aerobias producen una enzima denominada catalasa que cataliza esta reacción, por lo que se libera el oxígeno de su enlace químico para sostener la biodegradación aerobia. La presencia de hierro en el subsuelo puede descomponer químicamente la molécula de peróxido de hidrógeno, liberando prematuramente el oxígeno, que se puede perder a la atmósfera. Además, el oxígeno gas liberado puede físicamente inhibir el movimiento del agua subterránea. Sin embargo, la adición de fosfato puede estabilizar la descomposición química del peróxido hasta que sea catalizada por enzimas de la degradación de los microorganismos.

Además de proporcionar el oxígeno para la degradación biológica, la adición del peróxido de hidrógeno también puede oxidar químicamente algo de la contaminación. En el caso de algunos compuestos biológicamente resistentes (por ejemplo, tricloroetileno), el producto de oxidación puede ser biodegradado con mayor facilidad que el compuesto de origen.

Debido a que es posible obtener concentraciones mayores del 1% de peróxido de hidrógeno en agua, éste sirve como un gran reservorio para liberar continuamente el oxígeno del enlace químico. Sin embargo, las soluciones saturadas son inapropiadas porque el peróxido de hidrógeno puede tener, a concentraciones tan bajas como 1000 mg/l, un efecto tóxico sobre los microorganismos. Además, las

elevadas concentraciones son un derroche porque se produce una desgasificación excesiva de oxígeno. Por esta razón, en aplicaciones in situ, para la fase de agua subterránea se utiliza generalmente el rango de 100-500 mg/l. Para aclimatar los microorganismos, los expertos sugieren empezar con 50 mg/l e ir incrementando poco a poco a concentraciones más altas.

Caso práctico 2. Demanda de oxígeno de un tratamiento in situ.

*Para el caso de agua subterránea contaminada descrito en el caso práctico 1, ¿cuál es la cantidad de oxígeno requerido para mineralizar la gasolina? ¿Cuál es la mejor alternativa para suministrar oxígeno: natural, aplicándolo o el peróxido de hidrógeno?*

**Solución.** De la degradación de los hidrocarburos sencillos expuesta anteriormente en este capítulo se puede observar que su mineralización necesita alrededor de 2,5 gramos de oxígeno por gramo de hidrocarburo.

$$\text{Demanda de oxígeno} = (2,5 \text{ gr/gr})(5400 \text{ kg} + 90 \text{ kg}) = 13,725 \text{ kg}$$

*El suministro natural de oxígeno depende totalmente del movimiento del agua subterránea gradiente arriba que contiene 6 mg/l de oxígeno disuelto. Utilizando la ley de Darcy:*

$$v_s = \text{velocidad de infiltración lineal media} = ki / n$$

donde:  $k$  = conductividad hidráulica = 0.02 cm/s  
 $i$  = gradiente hidráulico = 0.0042  
 $n$  = porosidad efectiva = 0.30

$$v_s = (0.02 \text{ cm/s})(0.0042)/0.30 = 24.2 \text{ cm/día}$$

$$\begin{aligned} \text{Caudal que atraviesa el área altamente contaminada} &= \\ &= (24.2 \text{ cm/día})(100 \text{ m})(5 \text{ m})(0.3) = 36300 \text{ l/día} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Suministro natural de oxígeno} &= \\ &= (36300 \text{ l/día})(6 \text{ mg/l}) \times 10^{-6} \text{ kg/mg} = 0.22 \text{ kg/día} \end{aligned}$$

*En esta proporción, el oxígeno suministrado de forma natural no es aceptable porque se necesitarían más de 170 años para biodegradar la contaminación de forma aerobia. Aplicando oxígeno puro al agua subterránea se aumentaría el suministro de oxígeno. Tres pozos de aplicación, cada uno con un radio de influencia asumido de 1 m para saturar el grosor de la contaminación, añadirán oxígeno al siguiente caudal:*

$$\begin{aligned} \text{Caudal bajo la influencia directa de los pozos de aplicación} &= \\ &= 3(24.2 \text{ cm/día})(2 \text{ m})(5 \text{ m})(0.30) = 2180 \text{ l/día} \end{aligned}$$

La aplicación de oxígeno puro al agua proporcionará una concentración de oxígeno disuelto de 40 mg/l. Por tanto el suministro adicional de oxígeno se calcula como:

Suministro adicional de oxígeno =

$$= (2180 \text{ l/día})(40 \text{ mg/l}) = 0.087 \text{ kg/día}$$

Por tanto, la aplicación de oxígeno puro en los tres pozos incrementa el suministro de oxígeno, pero solamente en un 40 %, muy poco como para reducir significativamente el tiempo de tratamiento.

Una investigación hidrogeológica muestra que la extracción de 300 l/min de agua subterránea gradiente abajo del penacho y la reinyección a través de dos pozos gradiente arriba del foco de contaminación contendrá hidráulicamente la migración del penacho. Aplicando aire y oxígeno puro al agua subterránea reinyectada se añadirán las siguientes cantidades de oxígeno:

Con oxígeno puro =  $(300 \text{ l/min})(40 \text{ mg/l}) = 17.3 \text{ kg/día}$

Con aire =  $(300 \text{ l/min})(8 \text{ mg/l}) = 3.5 \text{ kg/día}$

Teóricamente, si el suministro de oxígeno fuera el factor limitante de la velocidad, aplicando al agua subterránea reinyectada aire y oxígeno se obtendría una demanda de oxígeno de 2.2 años usando oxígeno puro y de 11 años usando aire.

Como cada dos moléculas de peróxido de hidrógeno proporcionarán una molécula de oxígeno, la adición de peróxido de hidrógeno suministraría más oxígeno que los 40 mg/l proporcionados por su aplicación cuando la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el agua inyectada sea superior a:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{O}_2} = \frac{2 \times 34 \text{ g/mol}}{32 \text{ g/mol}} \times 40 \text{ mg/l} = 85 \text{ mg/l}$$

El añadir peróxido de hidrógeno o aplicar oxígeno puro depende en gran medida de la cinética de degradación, la toxicidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para los microorganismos y factores económicos. Los ensayos de degradación sugieren una constante de velocidad de degradación de primer orden de  $0.007 \text{ día}^{-1}$ , que proporciona una vida media de contaminación de 100 días. Esto sugiere que la aplicación de oxígeno puro no podría suministrar las necesidades totales de oxígeno. Para eliminar el suministro de oxígeno como factor limitante de la velocidad se debería evaluar la utilización de peróxido de hidrógeno.

#### 5.3.1.4. Controles hidráulicos

El suministro de oxígeno es solamente un aspecto a desarrollar en un proyecto de biorrecuperación in situ. Por ejemplo, el descenso del pH debido a la producción de  $\text{CO}_2$  y la retención de nutrientes por las partículas del suelo pueden crear problemas. Sin embargo, de todas estas consideraciones, controlar el régimen hidráulico del



subsuelo plantea el reto más difícil de la biorrecuperación. Para ello se necesita considerar varios factores.

Un factor importante es la hidrogeología del lugar. Las condiciones de flujo vertical y las formaciones geológicas con fracturas complejas o con canales de disolución se deben evitar, debido al potencial que tienen para extender la contaminación. La formación debe ser capaz de transportar rápidamente en direcciones controlables el agua inyectada enriquecida. Formaciones de grano fino restringen el transporte e incluso necesitan un mayor aporte de oxígeno, porque tienen una elevada capacidad de retención de los contaminantes. Las formaciones arenosas son las ideales y los especialistas, generalmente, establecen que las formaciones con permeabilidades menores de  $10^{-4}$  cm/s no son favorables y, posiblemente, no factibles.

Dado un emplazamiento con condiciones hidrogeológicas favorables, es necesario todavía una red integrada de pozos de extracción y reinyección para prevenir la propagación de la contaminación. El número de pozos depende de muchos factores, incluyendo la transmisividad del acuífero y las dimensiones de la contaminación.

La simple inyección del agua enriquecida con oxígeno y nutrientes puede no mezclar adecuadamente la solución con el agua subterránea contaminada. Puede ocurrir interferencias. El diseño de los sistemas de inyección debe recibir una especial atención, particularmente las relaciones tridimensionales entre los puntos de extracción y recarga.

Incluso con un cuidadoso diseño de sistemas de pozos, las características hidráulicas de un acuífero pueden cambiar bajo la implantación de un método in situ. Puede ocurrir el taponamiento y atascamiento de un acuífero debido a un excesivo crecimiento de los microorganismos, precipitación de nutrientes y otros factores.

### **5.3.2. Tratamiento en fase de lechada**

En este método, los residuos son suspendidos en agua o agua residual en un reactor mezcla para formar una lechada. Los residuos pueden ser fangos, sólidos o suelos contaminados. La agitación, además de homogeneizar la suspensión promueve las siguientes acciones:

- Descomposición de las partículas sólidas.
- Desorción del residuo de las partículas sólidas.
- Contacto entre el residuo orgánico y los microorganismos.
- Oxigenación de la lechada por aireación.
- Volatilización de contaminantes.

El tratamiento en fase de lechada es similar al tratamiento convencional biológico con masa en suspensión, excepto que la biomasa no se recircula y los sólidos suspendidos frecuentemente son inertes. Los pasos fundamentales del tratamiento son mezcla / aireación, desorción y biodegradación. El tratamiento se puede producir en un reactor fijo o en un sistema multietapa y el caudal puede ser continuo o

discontinuo. Un sistema multietapa incluye pasos del pretratamiento, como pasar el suelo a través de un tamiz o añadir sustancias surfactantes para la desorción y fraccionamiento del residuo. El suelo tratado y el resto de sólidos inertes generalmente se pueden depositar sobre el terreno.

### 5.3.2.1. Aplicación en fango de refino de petróleo

Los residuos de las refinerías contienen una elevada concentración de compuestos fácilmente degradables. Los fangos de las refinerías se han tratado desde hace muchos años por métodos en fase sólida (es decir, tratamiento sobre el terreno) con excelentes reducciones en el contenido de petróleo y otros contaminantes orgánicos. Debido al coste de minimizar la liberación de los contaminantes en los sistemas de tratamiento sobre el terreno, los métodos en fase de lechada tienen un atractivo interés para tratar residuos de refinerías. Los estudios a escala piloto que comparan tratamientos sobre el terreno con tratamientos en fase de lechada han publicado las siguientes vidas medias para los constituyentes no-HPA (Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos) del petróleo de los residuos de refinerías:

Tratamiento sobre el terreno	6 a 15 meses
Tratamiento en fase de lechada	
Fangos de lagunas	2 a 4 semanas
Fangos apilados	6 a 14 semanas

Aunque los resultados son variables, los ensayos demuestran que el tratamiento en fase de lechada degrada los fangos de refinería, aproximadamente, de 4 a 15 veces más rápidamente que el tratamiento sobre el terreno. La degradación de los HPA también se produce por tratamientos en fase de lechada, eliminando del 30-80% de los HPA carcinogénicos y del 70-95% del total de los HPA en dos meses, aproximadamente.

### 5.3.3. Tratamiento en fase sólida

El término tratamiento en fase sólida representa una amplia clase de métodos biológicos que realizan el tratamiento de fangos, sólidos y suelos contaminados en condiciones de contenido en agua libre mínima. Existen tres categorías de tratamiento en fase sólida:

- 1. Tratamiento sobre el terreno:** incorporación controlada de residuos en la zona más superficial del suelo.
- 2. Compostaje:** co-degradación de los residuos peligrosos junto con grandes cantidades de sustancias orgánicas adicionadas mezcladas juntas en hileras, pilas y contenedores.
- 3. Amontonamiento :** aireación estática de grandes montones de residuos, particularmente suelos contaminados.

De los tres métodos, el primero es el que tiene mayor relación con el estudio que realizamos.

El tratamiento sobre el terreno de los residuos implica su aplicación sobre el mismo en proporciones controladas, mezclándolos con la capa superficial del suelo y utilizando los sistemas naturales físicos, químicos y biológicos existentes en el suelo para la degradación e inmovilización de los constituyentes del residuo. La práctica sigue muy de cerca los principios de la agricultura e incluso algunas veces se le denomina "cultivo agrícola". Para estimular el crecimiento bacteriano se realizan una serie de operaciones similares (por ejemplo, aireación, ajuste de pH, adición de nutrientes, control de la humedad y mezcla). Sin embargo, el tratamiento sobre el terreno de los residuos peligrosos no es un cultivo en sentido agrícola; no se cultivan productos agrícolas debido a que éstos pueden similar los constituyentes tóxicos. En comparación con el tratamiento en fase de lechada, el tratamiento sobre el terreno es más económico.

La más amplia utilización del tratamiento sobre el terreno de los residuos peligrosos se produce en las refinerías de petróleo donde se ha usado en más de 100 lugares en Estados Unidos para tratar, principalmente, fangos de los separadores API (separadores de hidrocarburos) y otros residuos peligrosos generados en los procesos.

Los residuos que van a experimentar el tratamiento sobre el terreno se aplican uniformemente sobre la superficie del emplazamiento técnico extendiéndolos sobre la superficie o inyectándolos justo por debajo de la misma. Por tanto, se utiliza algún tipo de equipo de cultivo, como gradas de discos o máquinas de arar para incorporar los residuos al suelo. La fase de cultivo contribuye a homogeneizar la concentración de los constituyentes del residuo, pero además sirve para otros dos importantes procesos: mezcla el suelo con el residuo, por lo que maximiza el contacto entre el residuo, la flora autóctona y los aditivos químicos añadidos, tal como los nutrientes. Además, el cultivo también proporciona la aireación necesaria para la degradación biológica.

El suelo constituye el medio del tratamiento. El área donde éste se produce se le denomina zona de tratamiento y se extiende como mucho 1,5 m por debajo de la superficie del suelo, muy por debajo de la zona de incorporación. Las propiedades físicas, químicas y biológicas tanto del suelo como del residuo interaccionan con las variables externas, como el clima, para determinar el destino de los contaminantes.

El suelo, de forma natural, contiene una abundante y diversa población microbiana. Esta población microbiana degrada las sustancias orgánicas aplicadas, básicamente como un proceso de tratamiento aerobio en el que virtualmente toda esta degradación tiene lugar en la zona de incorporación. Además de las bacterias, otras formas biológicas como protozoos, ácaros y lombrices actúan para degradar las sustancias orgánicas.

El tratamiento sobre el terreno también elimina otros constituyentes del residuo además de los orgánicos (fig. 30). Los sólidos en suspensión se eliminan por sedimentación física y filtración sobre el suelo. Los metales pesados se eliminan de la solución por adsorción sobre las partículas del suelo y por precipitación e intercambio iónico en el suelo. Cuando existe una cobertura vegetativa, la asimilación por las plantas puede ser también un mecanismo de eliminación.

Ningún tipo particular de suelo es el ideal. Los suelos más permeables tienden a airear y drenar mejor, permitiendo mayores aplicaciones de compuestos orgánicos que los finos, que son poco permeables. Estos últimos, sin embargo, tienen una elevada capacidad de adsorción de los metales. Las condiciones específicas del emplazamiento se deben evaluar teniendo en cuenta las características del residuo y las prácticas de funcionamiento.

La volatilización de los compuestos orgánicos y la eliminación por la acción del viento representan las vías atmosféricas de la migración de los constituyentes del residuo. La escorrentía puede transportar agua de la lluvia contaminada a las corrientes superficiales. La infiltración del agua de lluvia puede lixiviar los constituyentes del residuo al agua subterránea; esta es, generalmente, la mayor preocupación medioambiental del tratamiento sobre el terreno.

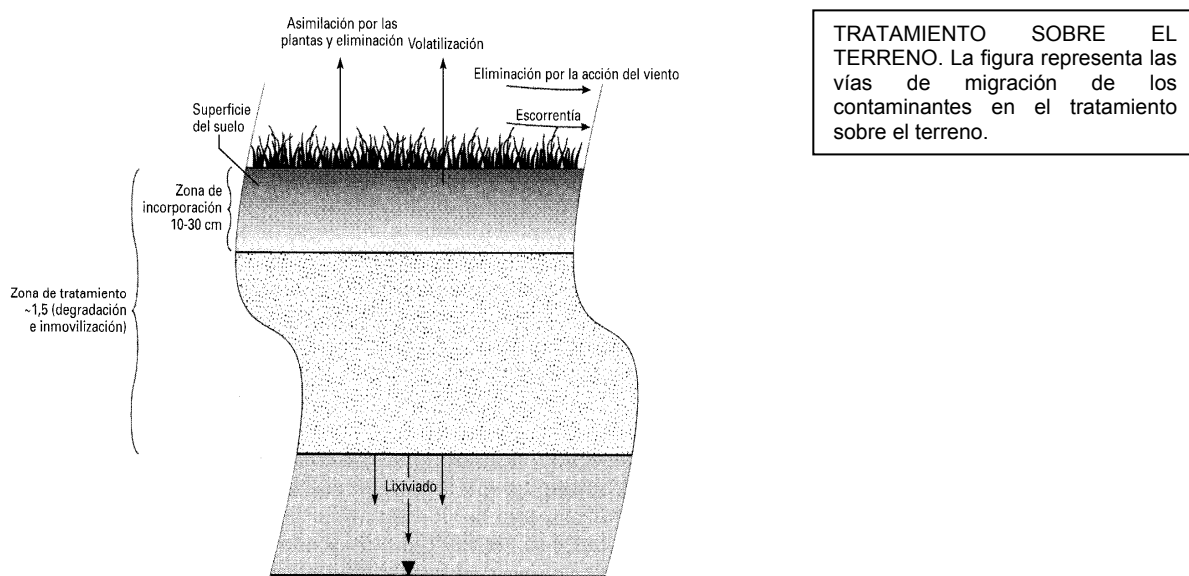


Fig. 30