

Resumen

El objetivo de este proyecto es la elaboración de una herramienta útil para todos aquellos interesados en la descontaminación de suelos y aguas subterráneas. En este documento se plantea una opción de remediación basada en el estudio y comprensión de los procesos naturales que se desarrollan en el medio, y que contribuyen a la reducción de la concentración y/o de la masa de contaminantes, denominada Atenuación Natural Monitorizada y representada por las siglas MNA. Los avances científicos sobre el conocimiento de los procesos que contribuyen a la atenuación natural han despertado un creciente interés en la MNA como remedio potencial de suelos y aguas subterráneas para alcanzar los objetivos de limpieza deseados en un período de tiempo razonable. Este proyecto se focaliza en el estudio de emplazamientos contaminados por hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados, ya que son compuestos que se ha demostrado que son propensos a ser atenuados mediante procesos naturales.

El mecanismo principal responsable de la reducción de masa de contaminante en el medio es el de degradación vía procesos bióticos (procesos mediados por los microorganismos) y vía procesos abióticos. Con tal de entender los fundamentos en que se basa la MNA se presentan las rutas de degradación más comunes de los contaminantes de interés (hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados) y el papel que desarrollan los microorganismos en la degradación de los contaminantes.

La implantación de la MNA representa una opción de remediación rentable en aquellos emplazamientos donde se ha evaluado y demostrado su efectividad, mediante una exhaustiva caracterización de la zona contaminada y un programa de monitorización adecuado que verifique la reducción de los contaminantes en el tiempo. Ya que se ha comprobado que técnicas comúnmente utilizadas hasta el momento, como las de bombeo y posterior tratamiento on-situ de las aguas contaminadas, son muy complejas, costosas, y no siempre efectivas. Además la MNA es una opción de remediación in-situ y no intrusiva, siendo el impacto mínimo sobre la zona contaminada y no alterando las actividades naturales del emplazamiento.

Actualmente, están surgiendo en el mercado productos capaces de acelerar los procesos de degradación natural. Es lo que se denominada técnicas de bioestimulación y de bioaumentación, dependiendo si se añade al medio compuestos limitantes de la biodegradación (por ejemplo oxígeno) o microorganismos capaz de desarrollar la degradación de ciertos contaminantes. Estos compuestos son altamente recomendables de aplicar ya que permiten, mediante su actuación en el medio, acortar los tiempos de descontaminación de la zona.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
2.1. Origen del proyecto.....	9
2.2. Motivación	9
2.3. Requerimientos previos	10
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto.....	11
3.2. Alcance del proyecto.....	12
4. MARCO LEGAL APLICABLE	13
4.1. Suelos contaminados.....	13
4.2. Aguas subterráneas contaminadas	14
4.3. Responsabilidad ambiental.....	14
4.4. Objetivos de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas ..	15
5. ATENUACIÓN NATURAL MONITORIZADA	17
5.1. Definición de MNA	17
5.2. Tipos de emplazamientos contaminados donde se aplica.....	19
5.3. Ventajas y Desventajas de la MNA	20
5.4. Implantación de la MNA.....	21
5.4.1. Fases claves	21
5.4.2. Líneas de evidencia que demuestran la eficacia de la MNA	23
5.4.3. Emplazamientos candidatos	25
5.4.4. Tiempo de remediación razonable.....	26
5.4.5. Remediación de la fuente de contaminación.....	26
5.5. Protocolos técnicos	27
5.6. Elaboración de un plan de acción correctivo	28
6. PROCESOS QUE INTERVIENEN EN LA ATENUACIÓN NATURAL DE LOS CONTAMINANTES	29
7. FUNDAMENTOS MICROBIOLÓGICOS	35
7.1. Metabolismo de los microorganismos	35



7.2. Metabolismo de los contaminantes	37
7.3. Modelización del crecimiento bacteriano y del consumo de sustrato limitante	37
8. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES	40
8.1. Mecanismos bióticos.....	40
8.1.1. Cambios químicos derivados de la biodegradación de los contaminantes.....	41
8.1.2. Reacciones redox implicadas en la biodegradación. Potenciales ORP.....	43
8.2. Mecanismos abióticos.....	45
8.3. Biodegradación de hidrocarburos aromáticos	46
8.4. Biodegradación de hidrocarburos no aromáticos	47
8.4.1. Biodegradación alcanos, alquenos y cicloalcanos.....	48
8.4.2. Biodegradación de los MTBE	49
8.5. Degradación de compuestos alifáticos halogenados	50
8.5.1. Por procesos bióticos	51
8.5.2. Por procesos abióticos	56
8.6. Degradación de plumas contaminantes	56
8.6.1. Plumas de hidrocarburos de petróleo.....	56
8.6.2. Plumas de disolventes clorados	58
9. PROTOCOLO PARA LA SELECCIÓN Y POSTERIOR REMEDIACIÓN DE UN EMPLAZAMIENTO MEDIANTE MNA	61
9.1. Recopilación de datos e Identificación inicial del emplazamiento.....	64
9.2. Clasificación del emplazamiento y respuesta inicial.....	65
9.3. Caracterización del emplazamiento y desarrollo de un modelo conceptual preliminar.....	65
9.4. Valoración del riesgo y fijación de objetivos de remediación	68
9.5. Comparación de las condiciones del lugar con los objetivos de remediación fijados	69
9.6. Determinación del no impacto sobre receptores identificados.....	70
9.7. Demostrar que se alcanzarán los objetivos de remediación mediante MNA	70
9.7.1. Primera línea de evidencia: evaluar el estado de la pluma	71
9.7.2. Segunda línea de evidencia: indicadores geoquímicos y cálculo de la tasa de atenuación	71
9.7.3. Tercera línea de evidencia: Modelización y simulación de la biodegradación..	74
9.8. Comparación de los objetivos de remediación estimados por MNA versus los fijados	79



9.9. Comparación de la remediación mediante MNA con respecto a otras opciones	80
9.10. Monitorización de la remediación mediante MNA	81
9.10.1. Programa de monitorización	82
9.10.2. Plan de contingencia	85
9.11. Evaluación de la remediación mediante MNA.....	85
9.12. Cierre del proyecto	86
10. TÉCNICAS DE BIOESTIMULACIÓN Y BIOAUMENTACIÓN _____	87
10.1. Bioestimulación de la degradación aerobia mediante un compuesto liberador de oxígeno.....	89
10.1.1. Descripción del compuesto	89
10.1.2. Tipos de aplicación del producto.....	90
10.1.3. Diseños para la aplicación del producto	91
10.2. Bioestimulación de la degradación anaerobia mediante compuestos liberadores de hidrógeno	92
10.2.1. Descripción de los compuestos	92
10.2.2. Tipos de aplicación del compuesto.....	94
10.2.3. Diseños para la aplicación del compuesto	95
10.3. Bioaumentación de los degradadores de etenos clorados mediante cultivos microbianos	96
11. COSTES DE UN PROYECTO DE REMEDIACIÓN POR MNA _____	98
12. COSTE DEL ESTUDIO _____	101
CONCLUSIONES _____	103
BIBLIOGRAFÍA _____	107
12.1. Referencias bibliográficas	107
12.2. Bibliografía complementaria	111



ANEXOS

- ANEXO A: Rutas de degradación de los contaminantes
- ANEXO B: Procedimiento para evaluar la eficacia de la MNA
- ANEXO C: Árboles de decisión
- ANEXO D: Productos de Bioestimulación y Bioaugmentación
- ANEXO E: *Real Decreto 9/2005, de 14 de enero*, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados
- ANEXO F: *Intervention values and target Values: Soil quality standards*. “Lista Holandesa”, Circular 04/02/2000 de valores objetivo y niveles de intervención para la remediación de suelos y aguas subterráneas.
- ANEXO G: *E1739-95 Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites (ASTM, 1995)*. Guía para la realización de un estudio de valoración del riesgo en un emplazamiento contaminado por hidrocarburos de petróleo y documento resumen asociado a ella (RBCA).
- ANEXO H: *E1943-98 Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites (ASTM, 1998)*. Guía para la remediación de aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo mediante Atenuación Natural.
- ANEXO I: *Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies. EPA/5640/S-02/500 (U.S.EPA, 2002)*. Documento para el cálculo de las tasas de atenuación de los contaminantes.
- ANEXO J: Costes unitarios de diferentes tecnologías de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas en países europeos, recopilados por CLARINET (2002).
- ANEXO K: Costes asociados a diferentes tecnologías de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas en Estados Unidos, recopilados por la EPA (2000).
- ANEXO L: Comparación de los costes de remediación entre la Atenuación Natural Monitorizada y otras alternativas en emplazamientos contaminados por hidrocarburos de petróleo, recopilada por AFCEE (1999).
- ANEXO M: Comparación de los costes de remediación entre la Atenuación Natural Monitorizada y otras alternativas en emplazamientos contaminados por disolventes clorados, recopilada por AFCEE (1999).
- ANEXO N: Documentos asociados a los productos de Bioestimulación y Bioaugmentación.



1. Glosario

AFCEE	Air Force Center for Environmental Excellence
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xilenos
CARACAS	Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites
CERCLA	Decreto Compresivo de Reacción Medioambiental, Indemnización y Responsabilidades
CLARINET	Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies
DCA	Dicloroetano
DCE	Dicloroetano
DNAPL	Líquidos Densos de Fase No Acuosa
DO	Oxígeno Disuelto
EPA	Environmental Protection Agency
LNPAL	Líquido Liviano de Fase No Acuosa
MNA	Atenuación Natural Monitorizada
MTBE	Metil-terc-butil éter
NENA	NICOLE Evaluation of Natural Attenuation
NICOLE	The Network for Industrially Contaminated Land in Europe
NOBIS	Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering
ORP	Potencial de oxidación-reducción
OSWER	Office of Solid Waste and Emergency Response
PAH	Hidrocarburos poliaromáticos
PCE	Percloroetano (tetracloroetano)
RBCA	Acción correctiva según el riesgo
RBSL	Niveles de referencia según el riesgo
RTDF	The Remediation Technologies Development Forum
SSTL	Niveles objetivo específicos del lugar
TCE	Tricloroetano
TEA	Aceptor Final de Electrones
TOC	Carbono Orgánico Total
TPH	Hidrocarburos Totales de Petróleo
VC	Cloruro de vinilo
VOC's	Compuestos Orgánicos Volátiles





2. Prefacio

2.1. Origen del proyecto

La necesidad que surge del interés por la limpieza de sitios contaminados ha obligado a buscar opciones de remediación que no fuesen el uso de vertederos (el traslado de un desecho peligroso de un lugar a otro), la incineración, ó técnicas altamente costosas de implementar como el bombeo y posterior tratamiento de aguas subterráneas, sino buscar opciones que solucionasen la problemática de la contaminación de una forma permanente y rentable. De dicha necesidad se derivan avances técnicos en el desarrollo y en el uso de tratamientos más apropiados para la remediación de emplazamientos contaminados de un modo eficaz y económico.

Entres estas opciones de remediación se encuentran las tratadas en el ámbito de este proyecto que son: la Atenuación Natural Monitorizada y aquellas técnicas aceleradoras de la atenuación natural de contaminantes, como son la Bioestimulación ó la Bioaumentación, ó lo que es lo mismo, la adición de compuestos liberadores de oxígeno (aceptor de electrones) ó hidrógeno (dador de electrones) ó la adición de microorganismos capaces de degradar contaminantes, respectivamente. Otras opciones innovadoras cada vez más ampliamente extendidas en el tratamiento de contaminantes pueden ser la extracción de vapores del subsuelo, la difusión de aire a través del subsuelo, la oxidación química, las barreras de hierro cero valente, la fitoremediación,... Normalmente, un proyecto de remediación incluye la implantación de más de una de estas técnicas.

2.2. Motivación

La motivación surge de la necesidad de dar a conocer una opción alternativa de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados, cuya implantación en US está ampliamente extendida y regulada por la Directiva 9200.4-17 [U.S EPA, 1999a] *“Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites”* de la OSWER (Office of Solid Waste and Emergency Response).

A nivel europeo son cada día más los proyectos de remediación de suelos y aguas subterráneas que están emergiendo mediante MNA junto con el uso de técnicas de Bioestimulación y Bioaumentación, promovidos por redes como NICOLE (*“The Network for Industrially Contaminated Land in Europe”*) y CLARINET (*“Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe”*).



En el Reino Unido ya se ha publicado una metodología para evaluar la Atenuación Natural como opción de remediación “Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater” [EA, 2000], al igual que en los Países Bajos, mientras que en Alemania está en vías de desarrollo. Y también existe la norma internacional ISO/FDIS 11074-4:1999 “Soil quality – Vocabulary: Terms and definitions related to the rehabilitation of soils and sites” que hace referencia a la restauración de suelos.

También el deseo de poner en conocimiento de los profesionales del sector los compuestos actualmente comercializados y utilizados en los proyectos de remediación para la aceleración de la degradación de contaminantes como hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados. Un estudio detallado sobre las propiedades físicas y químicas que los caracterizan, las ventajas y desventajas de su aplicación, así como sus tipos y diseños de aplicación. Un estudio que proporcione un abanico de oportunidades que permita al responsable del proyecto de remediación la elección del mejor tratamiento para el emplazamiento contaminado en estudio.

2.3. Requerimientos previos

Uno de los requerimientos principales en la elaboración de dicho documento, que pretende ser una guía técnica útil para la selección e implementación de la Atenuación Natural Monitorizada en emplazamientos contaminados, es la necesidad de conocer conceptos elementales relacionados con biología, geología, hidrogeología, química, y física. Conceptos básicos para entender los fundamentos en que se basa la MNA, y por consiguiente los procesos de atenuación natural de los contaminantes y de transporte de éstos en el medio.

Otro de los requerimientos previos ha sido la recopilación de una amplia y extensa bibliografía y documentación. Las fuentes de información principales han sido extraídas de la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA: “US Environmental Protection Agency”), donde la implementación de esta opción de remediación es contemplada como una alternativa frente a otras técnicas de tratamiento, así como de redes europeas como CLARINET o NICOLE. Normalmente, los protocolos que recogen la MNA como opción de remediación, se focalizan, ó bien en la contaminación del subsuelo ó bien en la contaminación de las aguas subterráneas, así como también se clasifican según los contaminantes que traten, hidrocarburos de petróleo o disolventes clorados. En el presente documento, se ha intentado fusionar en un único procedimiento que permita la implantación de la MNA tanto para el tratamiento del subsuelo como de las aguas subterráneas, así estén contaminadas por hidrocarburos de petróleo o por disolventes clorados.



3. Introducción

El interés en la atenuación natural de contaminantes en suelos y aguas subterráneas se ha visto incrementado en los últimos años. Dos factores han influenciado en la potenciación de la MNA como opción de remediación in-situ de emplazamientos contaminados: el mejor conocimiento de las propiedades del subsuelo y de los procesos naturales que intervienen en la contención de la pluma. La baja efectividad y el alto coste de otras tecnologías más convencionales (por ejemplo bombeo y tratamiento), cuya implantación en la mayoría de casos es problemática debido a la complejidad de los sistemas geoquímicos, bioquímicos e hidrogeológicos que gobiernan el subsuelo, ha obligado a buscar nuevas opciones de remediación como la Atenuación Natural Monitorizada que bajo condiciones favorables y una exhaustiva caracterización y monitorización del lugar, resulta ser una opción de remediación rentable económicamente y efectiva frente a otras técnicas alternativas más intrusivas con el medio.

3.1. Objetivos del proyecto

El objetivo del presente proyecto consiste en elaborar una guía técnica que permita seleccionar la Atenuación Natural Monitorizada como opción de remediación en un emplazamiento contaminado y evaluar su efectividad. Así como, el estudio de la aplicación de medidas correctivas adicionales que aceleren los procesos de biodegradación de los contaminantes, implementación de técnicas de Bioestimulación y de Bioaumentación que acorten el tiempo de remediación del emplazamiento contaminado en estudio. Para alcanzar dicho objetivo será necesario establecer, primeramente, los fundamentos en que se basa la MNA y estudiar aquellos procesos que intervienen en la atenuación natural de los contaminantes, en especial los que contribuyen a la reducción de la masa de contaminantes. Las propiedades de los contaminantes, las condiciones geoquímicas e hidrogeológicas del lugar, los microorganismos presentes así como la presencia de receptores potenciales serán puntos clave en el estudio. Posteriormente se elaborará un protocolo que permita seleccionar y evaluar la MNA en un emplazamiento contaminado. Para finalizar se expondrán técnicas adicionales aceleradoras de los procesos de biodegradación, como medidas de apoyo a la MNA que acorten el tiempo para alcanzar los objetivos de remediación, así como los costes de monitorización asociados.



3.2. Alcance del proyecto

El alcance del proyecto se focaliza en la remediación de emplazamientos (tanto suelos como aguas subterráneas) contaminados por hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados en aquellos lugares donde se evaluará que son aptos para la aplicación de la MNA.

Y en aquellos casos en que sea necesario acortar los tiempos de remediación, se estudiará la aplicación de medidas correctivas como Bioestimulación o Bioaumentación, técnicas potenciadoras de los procesos de biodegradación natural de los contaminantes.



4. Marco legal aplicable

4.1. Suelos contaminados

El marco normativo vigente en Cataluña, hasta el 18 de enero del 2005, en materia de suelos contaminados lo conformaban tres artículos de la Ley de Residuos:

- artículo 15 de la Llei 6/1993, de 15 de julio, reguladora de los residuos que regula el concepto de espacio degradado y establece un régimen de responsabilidades para su regeneración; y
- artículos 27 y 28 de la Ley básica 10/1998, de 21 de abril, de Residuos que regula los aspectos ambientales de los suelos contaminados, y dispone que el Gobierno, previa consulta a las comunidades autónomas, determinará los criterios y estándares que permitan evaluar los riesgos que pueden afectar a la salud humana y al medio ambiente atendiendo a la naturaleza y a los usos de los suelos.

Las dos anteriores leyes (Llei 6/1993 y Ley 10/98) establecen el entorno básico para la gestión de residuos derivados de cualquier actividad industrial. En el ámbito de este proyecto afectaría a aquellas tierras contaminadas que se extraigan de los emplazamientos en tratamiento, ya que deberán considerarse como residuos y gestionarse de forma específica según lo establecido.

A partir de enero del 2005 entra en vigor el Real Decreto 9/2005, de 14 enero (ver Anexo E), por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo (Anexo I), y los criterios y estándares que permiten declarar si un suelo está contaminado (Anexos III, IV, V, VI, VII y VIII). Con este real decreto se da cumplimiento a lo previsto en la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, una vez consultadas las comunidades autónomas.

El Real Decreto 9/2005, de 14 enero define suelo contaminado como “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa”. En este Real Decreto se regulan los llamados niveles genéricos de referencia, parámetro básico que se utilizará para la evaluación de la contaminación del suelo por determinadas sustancias, las cuales están agrupadas en razón a su peligrosidad para la salud humana (anexo V) y para los ecosistemas (anexo VI). En el anexo VII se especifican los criterios para calcular los niveles de referencia de aquellas sustancias no incluidas en los anexos anteriores y para la valoración de la contaminación por metales.



4.2. Aguas subterráneas contaminadas

El marco legal catalán está en proceso de elaboración y pretende establecer objetivos y criterios de remediación de aguas. Mientras tanto, la intervención de la administración (Agència Catalana de l'Aigua) se rige por la Llei 6/1999 de ordenación, gestión y tributación del agua, y por los criterios de protección ambientales, por los cuales los causantes de los daños ambientales son responsables de ellos y deben llevar a cabo aquellas actuaciones necesarias con tal de recuperar las condiciones originales del medio.

A nivel estatal, la transposición y entrada en vigor de la nueva Directiva Europea de Aguas (Directiva 2000/60/CE Marco de Aguas, DMA) promoverá la explotación equilibrada del agua, decantándose por la reducción de los vertidos contaminantes y la recuperación de la calidad de las aguas, tanto superficiales como subterráneas. En esta línea, incita a los Estados Miembros a invertir las tendencias de incremento de la contaminación y, paralelamente, a eliminar la actual carga contaminantes, dentro de un marco de sostenibilidad ambiental.

En definitiva, para realizar la evaluación de la calidad de las aguas subterráneas no existe normativa específica en Catalunya ni en el Estado Español.

4.3. Responsabilidad ambiental

En el año 2002 se elabora la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la Responsabilidad Ambiental en relación a la Prevención y Remediación de Daños Ambientales, la cual establece las características del principio de responsabilidad en base al principio de quien contamina paga. De acuerdo con este principio, la contaminación sobre aguas y suelos debe repararse por el causante u operador del daño. Se reconoce así mismo la falta de aplicabilidad del principio en las contaminaciones de tipo difuso, de modo que los estados resultaran responsables de la remediación en este tipo de casos. La restauración del entorno se hará según el riesgo que suponga y siempre buscando la aplicación de la tecnología más barata. La normativa europea marca una clara tendencia hacia la recuperación de la calidad de aguas subterráneas, optando por el empleo de tecnologías económicas, respetuosas y con marcados beneficios sociales.



4.4. Objetivos de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas

Si se debe llevar a cabo un proyecto de remediación de suelos o aguas subterráneas por hidrocarburos de petróleo o disolventes clorados en Catalunya, hasta enero del 2005, ante la ausencia de marco normativo que especificará los niveles de calidad de las aguas subterráneas y suelos, se recomendaban tomar como valores de referencia:

- (1) El uso de estándares de otros países de referencia. En este sentido, los "*Criterios de Calidad Holandeses*" [Ministerie van Volkshuisvesting, 2000, Annex A p. 8-14] ("Intervention values and target Values: Soil quality standards. "Dutch List", Circular 04/02/2000 de valores objetivos y niveles de intervención para la remediación de suelos y aguas subterráneas). Esta normativa establece valores límite de contaminación, y niveles de intervención y objetivo, así como las condiciones necesarias a fin de legalmente definir una masa de agua subterránea y/o suelo como contaminada. En las tablas 1b y 2b del anexo A de la circular (véase el Anexo F) se pueden consultar los valores objetivo y los valores de intervención para la remediación de suelos, así como los niveles indicativos de contaminación significativa. Finalmente, especificar que estos criterios no son vinculantes a Cataluña.
- (2) Los "*Criteris provisionals de Qualitat de Sòl a Catalunya (CQS)*" [Busquet, E., 1997] publicados por l'Agència de Residus de Catalunya. Esta lista contiene los valores indicativos de calidad del suelo en Cataluña. Los criterios de calidad del suelo son valores numéricos de concentración de sustancias en el suelo (expresadas en mg/kg o ppm de muestra de suelo seca) diseñados con el objetivo de evaluar de manera rápida la conveniencia o necesidad de llevar a cabo nuevas actuaciones, en función del tipo de uso del suelo (industrial o no industrial).
- (3) La realización de un "*Análisis de Riesgo*" de acuerdo con la guía E1739-95 "Standard Guide for Risk-Based Corrective Action (RBCA) Applied at Petroleum Release Sites" de la ASTM (American Society For Testing And Materials) [ASTM, 1995] (véase Anexo G) en el caso concreto de que la contaminación en las aguas subterráneas o suelo sea por hidrocarburos de petróleo. Dicho estudio permite fijar objetivos de remediación, es decir valores de concentración en aire, aguas subterráneas y suelo aceptables desde el punto de vista de exposición humana y riesgo de impacto sobre receptores.



Los niveles de concentración de hidrocarburos en los tres medios (aire, agua subterráneas y suelo) se establecen en base a: propiedades toxicológicas de los hidrocarburos de petróleo (riesgo de cáncer de 10^{-4} y 10^{-6} , cocientes de peligrosidad (HQ) de valor igual a 1), vías de exposición (por inhalación, por ingestión, por contacto dérmico...) y tipos de escenarios receptores (residencial, comercial, industrial,...), y características físicas/químicas/biológicas de los contaminantes y del medio.

A partir de Enero del 2005 y con la entrada en vigor del Real Decreto 9/2005 de 14 enero, ya existe legislación específica que establece criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Con respecto a la fijación de criterios y estándares respecto a la contaminación de aguas subterráneas se seguirá procediendo del mismo modo como se ha explicado anteriormente según los puntos 1) y 3), aunque es preferible realizar estudios de valoración del riesgo para establecer las concentraciones objetivo de remediación aceptables, desde el punto de vista del riesgo, tal y como establece la ley con respecto a suelos contaminados.



5. Atenuación Natural Monitorizada

5.1. Definición de MNA

El término Atenuación Natural Monitorizada (en inglés MNA “Monitored Natural Attenuation”) es definido según la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (U.S EPA) por la Directiva 9200.4-17 [U.S EPA, 1999a, p.3] *“Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites”* de la OSWER (Office of Solid Waste and Emergency Response) como “el conjunto de procesos naturales (físico, químicos y biológicos) que se desarrollan en suelos y aguas subterráneas, y que bajo condiciones favorables contribuyen a la reducción de la masa, toxicidad, movilidad, volumen, o concentración de los contaminantes en el medio sin la intervención humana. Entre estos procesos in-situ se incluyen biodegradación, dispersión, dilución, sorción, precipitación, volatilización, y/o estabilización química o bioquímica de los contaminantes”.

La EPA propone la utilización de la Atenuación Natural Monitorizada como técnica de remediación in-situ de suelos y aguas subterráneas contaminadas. La MNA se fundamenta “en los procesos de atenuación natural cuidadosamente controlados y monitorizados, para alcanzar los objetivos de remediación deseados en un período de tiempo razonable en comparación al que ofrecerían otras técnicas correctivas alternativas” [U.S EPA, 1999a, p. 2]. La MNA se considera como una opción alternativa capaz de alcanzar los objetivos de remediación deseados, cuya elección es apropiada en determinados emplazamientos y bajo ciertas condiciones. La MNA debe ser comparada y evaluada junto con otras técnicas viables de remediación. Se elegirá la MNA únicamente cuando cumpla con todos los criterios de selección, no ponga en peligro la salud humana ni medioambiental, y alcance los objetivos de remediación en un período de tiempo razonable en comparación con el que emplearían otras técnicas.

La elección de la MNA como opción de remediación de un emplazamiento implica una caracterización detallada del emplazamiento que demuestre su eficacia. La evolución de la MNA hacia los objetivos de remediación debe ser cuidadosamente monitorizada y comparada con las expectativas. Dos componentes son fundamentales en la remediación de un emplazamiento contaminado mediante MNA: el control de la fuente de contaminación y el programa de monitorización.

El grado de efectividad de los procesos de atenuación natural varía dependiendo de los tipos y concentraciones de los contaminantes presentes en el emplazamiento, y de las características físicas, químicas y biológicas de los suelos y aguas subterráneas.



Los procesos de atenuación natural deben reducir el riesgo potencial que presentan los contaminantes mediante tres vías:

1. La transformación del contaminante mediante procesos destructivos (biodegradación o transformación abiótica) en un compuesto menos tóxico;
2. La reducción del nivel de potencial exposición de acuerdo con la reducción de la concentración de contaminante mediante degradación, dilución y dispersión, y
3. La reducción de la movilidad del contaminante y la biodisponibilidad mediante los procesos de sorción al suelo o a la matriz del acuífero.

En aquellos emplazamientos en que las condiciones son favorables, los procesos de atenuación natural reducen la masa de contaminante o la concentración a tasas lo suficientemente rápidas para contemplar la MNA como técnica de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas. La MNA será efectiva en la consecución de los objetivos de remediación en ciertos emplazamientos sin la ayuda de otras técnicas de remediación activas, siempre y cuando previamente se hayan tomado medidas de control sobre la fuente de contaminación. Normalmente, la MNA se utiliza en conjunción con otras técnicas de remediación más activas. Por ejemplo, la MNA puede ser utilizada en aquellas áreas de la pluma donde la concentración de los contaminantes es más baja y también a continuación a la implantación de una técnica de remediación activa en las áreas donde la concentración de contaminante es mayor.

Algunos de los procesos de atenuación natural implican la aparición de productos más tóxicos que los contaminantes de origen, en especial en aquellos emplazamientos contaminados por disolventes clorados. Es necesario evaluar este fenómeno, y determinar si la implementación de la MNA es adecuada y no representa ninguna amenaza a largo plazo. Además, algunos procesos de atenuación derivan en la transferencia de algunos contaminantes de un medio a otro (por ejemplo del suelo a las aguas subterráneas, del suelo al aire o a las aguas superficiales, y de las aguas subterráneas a las aguas subterráneas). La transferencia de contaminación no es deseada, y generalmente no se acepta bajo ciertas circunstancias específicas. Deberá ser evaluado el riesgo potencial creado en el otro medio derivado de la transferencia de los contaminantes.

El objetivo de la presente guía es elaborar un protocolo técnico que permita seleccionar y evaluar la Atenuación Natural Monitorizada como una técnica viable y alternativa a otras técnicas para alcanzar los objetivos de remediación en un emplazamiento contaminado en un período de tiempo razonable (véase capítulo 9 de este documento).



Además se proponen técnicas innovadoras adicionales como la bioestimulación y la bioaumentación (véase capítulo 10) que se pueden utilizar en los emplazamientos contaminados para acelerar los procesos de biodegradación de los contaminantes, acortando así el tiempo de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas.

5.2. Tipos de emplazamientos contaminados donde se aplica

La presente guía se centrará en el estudio de la atenuación natural monitorizada en aquellos emplazamientos contaminados por compuestos alifáticos clorados y por hidrocarburos de petróleo, siendo éstos los más comunes en aguas subterráneas y subsuelos. La figura 5.1 muestra los 15 compuestos orgánicos más frecuentes que se han encontrado en las aguas subterráneas de vertederos situados en Alemania y U.S [Azadpour-Keely, A., 1999, p.3]

Los contaminantes pueden estar presentes: en fase libre desplazando al agua de los poros; sorbidos al subsuelo o a la matriz del acuífero; disueltos en agua; ó en fase vapor. La distribución de los contaminantes en cada una de estas fases dependerá de las propiedades físicas y químicas, en especial del coeficiente de sorción, la constante de Henry, el coeficiente octanol-agua, y la solubilidad. El movimiento de las plumas dependerá de las propiedades de los contaminantes y de la hidrogeología del lugar.

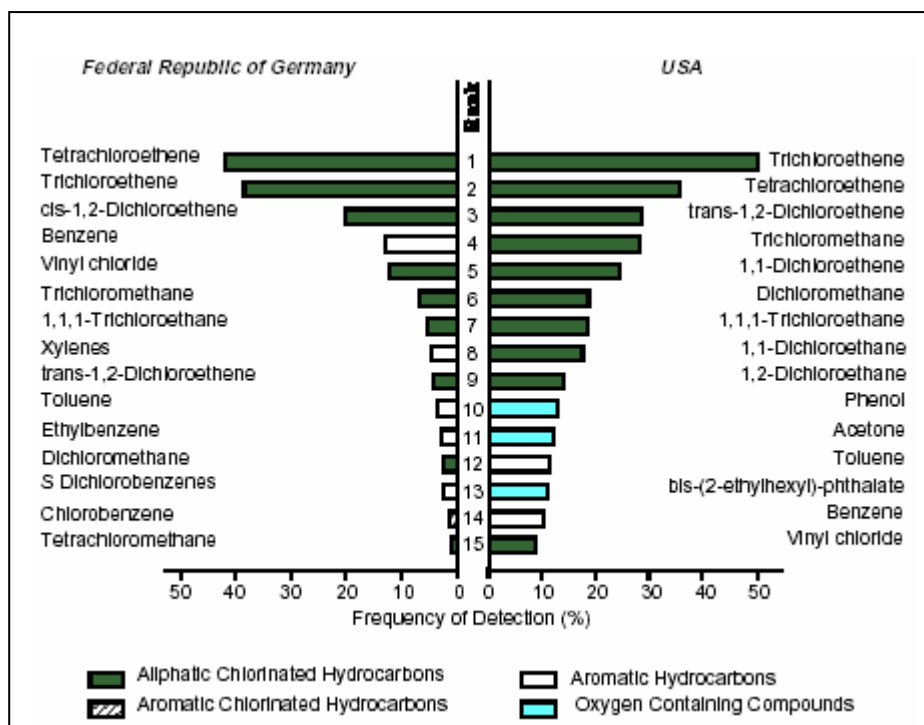


Fig. 5.1. Los 15 compuestos orgánicos más frecuentes detectados en las aguas subterráneas de vertederos localizados en Alemania y U.S



5.3. Ventajas y Desventajas de la MNA

Las ventajas y desventajas de la Atenuación Natural Monitorizada como medida correctiva en un lugar contaminado quedan definidas por la directiva 9200.4-17 de la OSWER [U.S EPA, 1999a, p.9-10] y se detallan en la figura 5.2.

Atenuación Natural Monitorizada

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ✓El coste total es inferior en relación al coste asociado a la implantación de técnicas de remediación activas ✓Mínima alteración de las operaciones habituales del emplazamiento ✓Menos intrusión del emplazamiento, ya que se requiere de la instalación de pocas estructuras superficiales ✓Medida correctiva especialmente adecuada en aquellas áreas que no pueden ser excavadas para su tratamiento ✓No genera residuos. Aunque, se debe controlar la producción de metano y el riesgo asociado a ello durante la biodegradación de los contaminantes ✓Reducción de la posible transferencia de contaminantes a otros medios, muy habitual en tratamientos ex-situ ✓Reducción del riesgo de exposición humana a la fuente de contaminación ✓La biodegradación natural puede conllevar la destrucción total de los contaminantes in-situ ✓Se puede utilizar conjuntamente o posteriormente a la aplicación de otras medidas de remediación activas ✓Se puede aplicar en todo o en parte del emplazamiento contaminado, dependiendo de las condiciones del lugar y de los objetivos de limpieza 	<ul style="list-style-type: none"> ✓Menor efectividad cuando las concentraciones en suelo de TPH son altas (de >20.000 a 25.000 mg/kg). No apropiada ante la presencia de contaminante en fase libre ✓No apta cuando la contaminación ya ha impactado con algún receptor potencial (por ejemplo: pozos de agua de abastecimiento humano...) ✓A pesar de las predicciones de que los contaminantes permanecen estacionarios, pueden migrar. No adecuada si posibles receptores pudieran ser afectados ✓Se necesitan largos períodos de tiempo para mitigar la contaminación y alcanzar los objetivos de remediación ✓Pueden no alcanzarse los niveles de limpieza deseados en un período de tiempo razonable (se deberá seleccionar otra medida de remediación adicional) ✓La caracterización del emplazamiento debe ser necesariamente más detallada, incluyendo parámetros adicionales. La caracterización del lugar será más costosa y compleja ✓La monitorización necesitará de más puntos de control y se mantendrá durante un periodo de tiempo superior ✓Será necesario implementar medidas de contingencia, incrementando el coste total del proyecto de remediación ✓Va acompañada de cambios geoquímicos en las aguas subterráneas. La toxicidad/movilidad de los compuestos resultantes de la degradación puede ser mayor que la de los contaminantes de origen ✓Potencial de migración y/o transferencia de contaminantes a otros medios existe ✓Falta de aceptación e interés público como opción de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas

Fig. 5.2. Ventajas y desventajas de la Atenuación Natural Monitorizada como técnica de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas



5.4. Implantación de la MNA

La OSWER publicó en Abril de 1999 la directiva 9200.4-17P (*“Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites”*), intentando dar consistencia a la manera como la MNA es propuesta, evaluada y aprobada para la remediación de un emplazamiento contaminado. Los avances científicos sobre el conocimiento de los procesos que contribuyen a la atenuación natural han despertado un creciente interés en la MNA como remedio potencial de suelos y aguas subterráneas para alcanzar los objetivos de limpieza. Los factores clave [U.S EPA, 1999a, p.12] que se consideran al elegir una técnica de remediación en un emplazamiento contaminado son:

1. Las acciones de control de la fuente de contaminación incluyen técnicas de tratamiento dirigidas a reducir la amenaza de los principales contaminantes.
2. Las aguas subterráneas contaminadas deben remediarse hasta restaurar sus usos habituales en un período de tiempo razonable, acorde con las circunstancias del lugar. Cuando la restauración de las aguas subterráneas no es posible, se debe prevenir la migración de la pluma, la exposición a éstas, y evaluar la reducción del riesgo.
3. El suelo contaminado debe ser remediado hasta alcanzar los niveles de riesgo aceptables por los receptores humanos y medioambientales, y prevenir cualquier tipo de transferencia de contaminación a otro medio (por ejemplo: aguas superficiales o subterráneas, aire,...) que pudiera representar un riesgo inaceptable.

La MNA será un método de remediación apropiado solo si su utilización protege a la salud humana y medioambiental, y alcanza los objetivos de remediación específicos del emplazamiento en un período de tiempo razonable.

5.4.1. Fases claves

Las tres fases claves en la implantación de la MNA en un emplazamiento contaminado son: caracterización del emplazamiento, programa de monitorización y plan de contingencia.

(1) *Caracterización del emplazamiento*

La decisión de elegir la MNA como remedio o como parte de un proyecto de remediación estará fundamentada en los datos procedentes de la caracterización del lugar y en los análisis de éstos. La caracterización del lugar implica conocer: la masa de la fuente; el flujo de las aguas subterráneas; la distribución de los contaminantes y su reparto entre suelo, aguas subterráneas, y gases del suelo; las tasas de transformación biológica y no biológica; y un conocimiento de cómo todos estos factores variarán el tiempo.



Con todos los datos procedentes de la caracterización se construirá un modelo conceptual del lugar. Un modelo conceptual es una representación tridimensional de la fuente de contaminación, de los mecanismos de descarga, y del transporte de los contaminantes en el medio. Modelo conceptual del lugar no es sinónimo de modelo computerizado (que es una herramienta útil para entender y visualizar las condiciones actuales del lugar y predecir mediante simulaciones las condiciones futuras). Los modelos computerizados simulan los procesos que se desarrollan en el lugar matemáticamente, y se basan en los modelos conceptuales del emplazamiento para proporcionar información significativa. El modelo junto con la simulación analítica y numérica de los procesos de atenuación natural ayudará a demostrar la eficacia de la MNA para alcanzar los objetivos de remediación

La MNA no resulta una opción de remediación apropiada en algunos de los emplazamientos por razones: técnicas (donde las complejidades geológicas del emplazamiento impidan una monitorización adecuada de éste, y sea difícil identificar el flujo de las aguas subterráneas) ó económicas (donde la monitorización es técnicamente factible, pero los costes de caracterización y monitorización del emplazamiento son demasiado elevados en comparación con los costes de otras técnicas de remediación).

(2) *Programa de monitorización*

La monitorización adquiere una mayor importancia durante la remediación de un emplazamiento vía MNA que mediante otros tipos de remediación, debido a los largos períodos de remediación, al potencial de migración de la contaminación, y otras incertidumbres asociadas a la MNA.

El programa de monitorización elaborado para cada emplazamiento debe especificar la localización, frecuencia, y tipo de muestras y medidas necesarias para evaluar la remediación. Los objetivos que todo programa de monitorización debe cumplir se especifican en el subapartado 9.10.1. La monitorización continuará mientras la contaminación permanezca por encima de los niveles de limpieza requeridos. Normalmente, la monitorización se alarga de uno a tres años después de que se hayan alcanzado los objetivos de limpieza con tal de asegurar que los niveles de concentración son estables y permanecen por debajo de los niveles objetivo.

De acuerdo con la EPA [Wiedemeir, Lucas, 2000, p.1.2] existen tres tipos de monitorización:

- 1) *Caracterización del emplazamiento*: para describir la localización y distribución de la contaminación y pronosticar su comportamiento futuro.
- 2) *Validación de la monitorización*: para determinar si las predicciones fundamentadas en la caracterización del emplazamiento son correctas.
- 3) *Monitorización a largo plazo*: para asegurar que el comportamiento de la pluma no cambia.



(3) Plan de contingencia

Un plan de contingencia especifica una o varias tecnologías de remediación diferentes a la tecnología elegida, o simplemente especificar una modificación o mejora de la tecnología elegida, que será(n) implantada(s) en caso de que la MNA, elegida para la descontaminación del emplazamiento, falle. Se deben establecer de uno o varios criterios (ver subapartado 9.10.2) que avisen de que la opción de remediación elegida no es aceptable, y que indiquen cuando se debe implantar el plan de contingencia.

5.4.2. Líneas de evidencia que demuestran la eficacia de la MNA

Completada la caracterización del emplazamiento y construido un modelo conceptual, el siguiente paso es demostrar la eficacia de la MNA como opción de remediación. La Directiva 9200.4-17 de la OSWER [U.S EPA, 1999a, p.16] cita tres tipos de datos necesarios para evidenciar que la MNA reducirá las concentraciones de los contaminantes. Por orden de importancia son:

1) Primera línea de evidencia: datos químicos históricos sobre la contaminación

“Datos químicos históricos de las aguas subterráneas y del suelo que demuestren una clara y significativa tendencia decreciente de la masa de contaminante y/o concentración respecto el tiempo en puntos adecuados de monitoreo o de muestreo”.

La primera evidencia, que indica que la atenuación natural esta sucediendo, resulta de la evaluación sobre el comportamiento histórico de la pluma. El comportamiento de las plumas se puede agrupar en cuatro fases [Sinke, A.J.C, 2001, p. 113] (ilustradas en la figura 5.3):

- *En expansión*: presencia de una fuente residual. El flujo de los contaminantes excede la capacidad asimilativa del acuífero.
- *Estable*: cambios insignificantes. Los procesos activos o pasivos de remediación están controlando la longitud de la pluma.
- *Se reduce*: la fuente residual se ha agotado. Los procesos activos o pasivos de remediación están reduciendo significativamente la masa de la pluma.
- *Extenuada*: la concentración media de contaminantes en la pluma es muy baja e invariable en el tiempo.

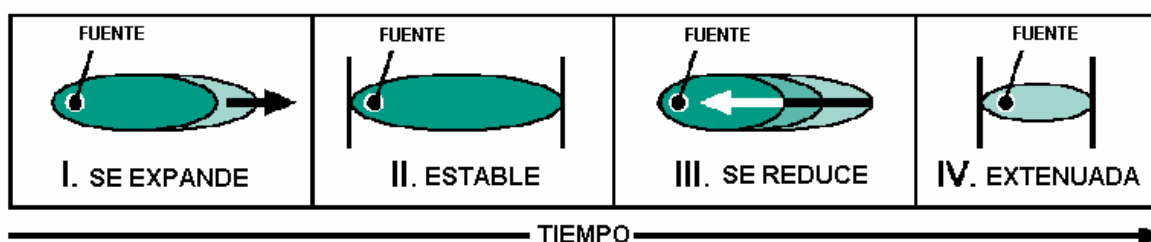


Fig. 5.3. Ciclo de vida de una pluma contaminante que se atenúa naturalmente



Una pluma que está estabilizada o se reduce es una evidencia de que se están atenuando los contaminantes en ella. En líneas generales y en base a diferentes estudios, las plumas de los hidrocarburos de petróleo son más cortas que las plumas de disolventes clorados. En US [Sinke, A.J.C, 2001, p.113], la mayoría de plumas de hidrocarburos de petróleo son estables o se están reduciendo y solo del 5 al 10% de ellas se expanden; y la longitud de aproximadamente el 75% de las 604 investigadas en Texas, California y Florida es inferior a los 75 m.

2) Segunda línea de evidencia: datos hidrogeológicos y geoquímicos

“Los datos hidrogeológicos y geoquímicos se utilizan para demostrar indirectamente los diferentes procesos de atenuación natural que se están desarrollando en el emplazamiento y a que tasas esos procesos reducirán las concentraciones de los contaminantes hasta los niveles deseados. La caracterización del emplazamiento se utilizará para cuantificar las tasas de sorción, dilución, volatilización y biodegradación de los contaminantes en el emplazamiento”.

El objetivo que persigue la caracterización del lugar es desarrollar un modelo conceptual que represente el flujo de las aguas subterráneas y el transporte de los contaminantes en el sistema. El modelo se utiliza para cuantificar el flujo de las aguas subterráneas, la sorción, dilución y biodegradación. Los resultados que se derivan de dichos cálculos permiten hacer un pronóstico del efecto de la MNA en el tiempo. Se deben organizar todos los datos disponibles con tal de mostrar la clara evidencia de la MNA en la remediación del emplazamiento. El modelo predecirá el comportamiento de la pluma, para identificar la pérdida de la masa de contaminantes en relación al flujo de las aguas.

3) Tercera línea de evidencia: datos adicionales de laboratorio

“Datos sobre estudios de los microorganismos presentes en el emplazamiento para demostrar directamente la evidencia de los procesos de atenuación natural (en concreto de la biodegradación), y su habilidad en degradar los contaminantes en estudio”.

No todos los protocolos incluyen este tercer tipo de evidencia. Recientemente se han desarrollado técnicas [Sinke, A.J.C, 2001, p. 114] que permiten demostrar que la degradación ocurre o que prueban la presencia de ciertas bacterias capaces de degradar los contaminantes en el acuífero, tales como:

- medidas del ratio C^{13}/C^{12} utilizadas para demostrar la degradación de hidrocarburos de petróleo;
- pruebas de RNA que detectan códigos genéticos presentes en determinadas bacterias capaces de degradar los disolventes clorados;
- métodos para determinar la actividad de las oxigenasas, enzimas necesarias para degradar los disolventes clorados vía cometabolismo.



A menos que se considere que los datos históricos son de calidad y suficientes (primera línea de evidencia) para decidir implantar la MNA como opción de remediación, serán necesarios datos sobre las tasas de los procesos de atenuación natural (segunda línea de evidencia). En aquellos lugares donde aún no quede demostrada la eficacia de la MNA, por ser los datos recogidos en las anteriores líneas de evidencia inconclusivos, se requerirán estudios microbiológicos (tercera línea de evidencia).

5.4.3. Emplazamientos candidatos

La MNA será una opción de remediación adecuada en aquellos emplazamientos donde se demuestre que es capaz de alcanzar los objetivos de limpieza en un período de tiempo razonable al que requerirían otros métodos. La EPA considera la MNA más apropiada si se utiliza en conjunción a una técnica de remediación activa (control de la fuente) o como continuación a una técnica de remediación activa previamente implantada.

La directiva 9200.4-17 considera los siguientes factores [U.S EPA, 1999a, p.17-18] para determinar si la MNA será una opción de remediación apropiada para suelos y aguas subterráneas en un emplazamiento dado:

- Si los contaminantes presentes en aguas subterráneas y suelo pueden ser efectivamente remediados por los procesos de atenuación.
- Si los productos derivados de la transformación representan un riesgo mayor que los contaminantes de origen.
- La naturaleza y distribución de las fuentes de contaminación, y si estas fuentes han sido o pueden ser controladas apropiadamente.
- Si la pluma es relativamente estable o está aún migrando.
- El posible impacto de la aplicación de una técnica de remediación activa sobre la MNA como componente de un proyecto de remediación.
- Si el tiempo estimado de remediación es razonable en comparación al que requerirían otros métodos más agresivos.
- La demanda actual y futura de las aguas subterráneas afectadas durante el tiempo que dure la remediación.

Una vez el área de la fuente y las zonas de la pluma con mayor concentración de contaminante han sido efectivamente contenidas o remediadas, las áreas de la pluma con menor concentración de contaminante pueden remediarse hasta alcanzar los objetivos de remediación mediante la atenuación natural monitorizada. La MNA es más apropiada si la pluma no se está expandiendo y no representa una amenaza sobre los receptores aguas abajo.



Los factores más importantes a considerar para determinar si la MNA es adecuada como opción de remediación son: si la pluma contaminante está creciendo, es estable, o se está atenuando, y que la contaminación no pone en riesgo a receptores humanos ni medioambientales. La MNA no se utilizará si la migración de la contaminación es significativa o si existen impactos inaceptables sobre receptores. Los lugares donde la pluma contaminante no aumenta sino que se reduce en tamaño son los candidatos más apropiados para aplicar la MNA como opción de remediación.

5.4.4. Tiempo de remediación razonable

Definir un período de tiempo razonable es una decisión compleja y específica de cada emplazamiento. Los factores que considera la directiva 9200.4-17 [U.S EPA, 1999a, p.19-21] para evaluar si el tiempo de remediación de un emplazamiento es el apropiado son:

- Clasificación de los recursos afectados (fuentes de agua potable, fuentes de agua para uso agrícola...) y el valor de estos recursos.
- Período de tiempo en el cual las porciones de acuífero afectadas podrían ser necesitadas para un abastecimiento futuro de agua.
- Incertidumbres relativas a la masa de contaminantes en el subsuelo y análisis predictivos (por ejemplo: tiempo de remediación, tiempo de demanda futura, y tiempo de transporte de los contaminantes...)
- Fiabilidad en la monitorización durante largos períodos de tiempo
- Aceptación pública del tiempo necesario para la remediación, y
- La provisión de recursos financieros necesarios para la monitorización durante el período requerido por la remediación.

Con todos estos factores, se determinará si la MNA protegerá totalmente a los receptores potenciales, tanto humanos como medioambientales, y si los objetivos de remediación del lugar y el tiempo necesario para alcanzarlos son coherentes con las expectativas para que las aguas subterráneas vuelvan a sus usos en un período de tiempo razonable.

5.4.5. Remediación de la fuente de contaminación

La necesidad de implantar medidas de control en las fuentes de contaminación y en las áreas de la pluma altamente contaminadas se evaluará como parte del proyecto de remediación en todos los emplazamientos, y en especial cuando la MNA se considere como opción de limpieza. Las medidas de control de la fuente incluyen: retirada (levantamiento), tratamiento o medidas de contención.



5.5. Protocolos técnicos

La evaluación de la aplicabilidad de la MNA como técnica de remediación en un emplazamiento contaminado requiere del seguimiento de un protocolo técnico que confirme y cuantifique su efectividad (véase capítulo 9). Todo protocolo que apruebe la MNA como medida correctiva debe basarse en los dos criterios fundamentales:

- La MNA tiene que proteger la seguridad y la salud humana, y medioambiental;
- La MNA tiene que ser efectiva en un período de tiempo razonable.

En USA, la EPA, como agencia reguladora, reconoce la MNA como un método viable para la remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas, que puede ser evaluado y comparado con otros métodos alternativos. La EPA ha elaborado una directiva que intenta promover la confianza en la MNA como técnica de recuperación de lugares contaminados. Los protocolos técnicos utilizados en USA [Sinke, A.J.C, 2001, p. 112] y [Brady, P.V., et al., 1999, Apéndices A-D] para la evaluación de la MNA como opción de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Protocolos utilizados en USA para evaluar la MNA como opción de remediación

PROTOCOLOS TÉCNICOS	TIPO DE CONTAMINANTES
RTDF 1997	Disolventes clorados
Wiedemeier et al. 1996, 1998	Disolventes clorados
NOBIS 1998, 2000	Disolventes clorados y BTEX
ASTM 1997	Hidrocarburos de petróleo
AFCEE 1995	Hidrocarburos de petróleo
OSWER 1997, 1999	Hidrocarburos de petróleo

En el ámbito Europeo y dentro del marco NICOLE (“Network for Industrially Contaminated Land in Europe”) se pone en marcha un proyecto en el año 1998 [Sinke, A.J.C, 2001, p. 111-112] cuyo objetivo es demostrar técnicamente que la MNA puede ser una solución efectiva y rentable, desde el punto de vista medioambiental y económico, para la recuperación de emplazamientos contaminados.



Durante la primera fase del proyecto se revisaron protocolos existentes para una puesta en común de todos. La segunda fase empezó en el año 2000 cuando se tomaron medidas en ocho emplazamientos con el fin de desarrollar un protocolo, para los miembros de NICOLE, que evaluara las posibilidades y la efectividad de la MNA en estos emplazamientos. El acrónimo que designa este protocolo es NENA (NICOLE Evaluation of Natural Attenuation). NENA se fundamenta en los protocolos existentes y será testado en emplazamientos contaminados de diferentes países europeos miembros de NICOLE.

Existe otro programa europeo CLARINET (“Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe”) que promueve tecnologías de remediación, tales como la MNA, la Bioestimulación y la Bioaumentación, para la descontaminación de suelos contaminados, así como facilita pautas para calcular niveles de referencia en base al riesgo que representa la contaminación versus receptores potenciales.

La decisión de implementar la Atenuación Natural Monitorizada como opción de remediación de un emplazamiento contaminado dependerá de criterios científicos, económicos y políticos y deberá estar fundamentada en un estudio de valoración del riesgo.

5.6. Elaboración de un plan de acción correctivo

Las componentes clave que deben incluirse en un plan de acción correctivo que proponga la Atenuación Natural Monitorizada como una técnica viable de remediación son:

- Recopilación de datos sobre el emplazamiento;
- Caracterización del lugar y Elaboración de un modelo conceptual
- Evaluación del período de tiempo para conseguir los objetivos de limpieza
- Plan de Monitorización a largo plazo
- Desarrollo de planes de contingencia



6. Procesos que intervienen en la Atenuación Natural de los contaminantes

A continuación se detallan los procesos, físicos, químicos y biológicos que intervienen en el transporte de los contaminantes en el medio y que contribuyen a la atenuación natural de los contaminantes en suelos y aguas subterráneas; estos procesos estarán controlados por las propiedades físicas y químicas de los compuestos y por la naturaleza del medio por el que migran. Se pueden clasificar en:

-procesos no destructivos: responsables solo de la reducción en la concentración de los contaminantes, pero no de la masa total del contaminante en el sistema. Aquí se incluirían:

- Advección
- Dispersión hidrodinámica (dispersión mecánica y difusión)
- Adsorción
- Dilución
- Volatilización

-procesos destructivos: que conllevan una reducción en la masa total de contaminante en el medio. Aquí se incluirían:

- Degradación abiótica
- Biodegradación

De los procesos anteriormente descritos, los principales procesos que intervienen en la atenuación natural de los contaminantes son: dispersión, sorción, dilución, y degradación.

La biodegradación es el mecanismo predominante en la atenuación destructiva de los contaminantes más comunes en el medio, y estará regido por el tipo de contaminante y la disponibilidad de dadores de electrones o fuentes de carbono. Mediante la biodegradación aerobia se consume todo el oxígeno disponible llevando a condiciones anaerobias la zona de contaminación, por ello la zona anaerobia es más extensa que la zona aerobia debido al rápido agotamiento del oxígeno y la abundante disponibilidad de otros aceptores de electrones anaerobios. Por esta razón, los procesos de biodegradación anaerobia serán dominantes. Ambos procesos, tanto los de biodegradación aerobia como anaerobia, estarán limitados por la tasa de suministro de aceptores de electrones y no por la tasa de utilización de éstos por los microorganismos. De ello, se concluye la importancia del aporte suficiente de aceptores de electrones al medio.



La degradación abiótica es el único proceso destructivo de los disolventes clorados cuando la biodegradación de éstos no ocurre. Las tasas de degradación abiótica son más lentas en comparación con las tasas de biodegradación.

En la tabla 6.1 se detalla una breve descripción de los procesos, tanto destructivos como no destructivos, que interviene en la atenuación natural de los contaminantes [U.S EPA, 1998a, Appendix B, p. B1.7]. Y en la tabla 6.2 se especifican las ecuaciones que definen cada uno de estos procesos.

Tabla. 6.1. Descripción de los procesos que intervienen en la atenuación natural de contaminantes

Procesos destructivos	Descripción	Dependencias	Efecto
Biodegradación	Reacciones de oxidación-reducción mediadas por microorganismos que degradan los contaminantes	Depende de las características geoquímicas de las aguas subterráneas, de la población microbiológica, y de las propiedades de los contaminantes. La biodegradación puede ocurrir bajo condiciones aerobias y/o anaerobias.	Puede degradar completamente los contaminantes. Es el proceso más importante en cuanto a la reducción de masa de contaminante en el medio.
Degradación Abiótica	Transformación química que degrada los contaminantes sin la intervención de los microorganismos. Únicamente los disolventes clorados están sujetos a este proceso destructivo en las aguas subterráneas	Depende de las propiedades de los contaminantes y de las características geoquímicas de las aguas subterráneas.	Puede degradar completamente o parcialmente los contaminantes. Las tasas de degradación abiótica suelen ser bastante inferiores a las de biodegradación.



Procesos no destructivos	Descripción	Dependencias	Efecto
Advección	Movimiento de soluto debido a la velocidad de las aguas subterráneas	Depende de las propiedades del acuífero, principalmente de la conductividad hidráulica, de la porosidad efectiva, y del gradiente hidráulico. Independiente de las propiedades del contaminante	Principal mecanismo que interviene en el movimiento del contaminante en el subsuelo
Dispersión	Mezcla del fluido debido al movimiento de las aguas subterráneas y heterogeneidades del acuífero	Depende de las propiedades del acuífero. Independiente de las propiedades del contaminante	Causa la propagación longitudinal, transversal y vertical de la pluma. Reduce la concentración de soluto
Difusión	Propagación y dilución del contaminante debido a la difusión molecular.	Depende de las propiedades del contaminante y de los gradientes de concentración. Descrito por las leyes de Fick's.	Difusión del contaminante desde áreas con concentraciones altas a áreas con concentraciones bajas. Generalmente despreciable frente a la dispersión a la mayoría de velocidades de las aguas subterráneas.
Adsorción	Reacción entre la matriz del acuífero y el soluto, mediante la cual los compuestos orgánicos relativamente hidrófobos son sorbidos al carbono orgánico o a arcilla mineral	Depende de las propiedades de la matriz del acuífero (contenido en carbono orgánico (f_{oc}) y arcilla mineral, densidad (ρ_b), porosidad total (n), y área superficial específica) y de las propiedades del contaminante (solubilidad, hidrofobicidad, coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}))	Tiende a reducir la velocidad aparente de transporte del soluto y elimina soluto de las aguas subterráneas vía sorción a la matriz del acuífero
Recargo (Dilución)	Movimiento de agua a través del nivel freático hasta la zona saturada.	Depende de las propiedades del acuífero, la profundidad a las aguas subterráneas, interacciones con las aguas superficiales, y condiciones climatológicas.	Causa dilución de la pluma contaminante y abastece de aceptores de electrones, especialmente de oxígeno.
Volatilización	Volatilización de los contaminantes disueltos en las aguas subterráneas (fase líquida) a fase gas/vapor.	Depende de la presión de vapor de cada contaminante y de la constante de la ley de Henry.	Los contaminantes pasan de las aguas subterráneas a fase gas. Proceso poco importante cuando se trata de aguas subterráneas
Reparto de NAPL	Las plumas que contienen NAPL, tanto residual como móvil, tienden a actuar como una fuente continua de contaminación de las aguas subterráneas	Depende de la matriz del acuífero y de las propiedades de los contaminantes, como de la masa de flujo de aguas subterránea que atraviesa la pluma con NAPL.	Disolución de contaminantes desde fase NAPL representa la primera fuente de contaminación disuelta en aguas subterráneas.



Tabla. 6.2. Ecuaciones asociadas a los procesos de atenuación natural

Procesos no destructivos	Ecuaciones	
Advección	$v_x = -\frac{K}{n_e} \frac{dH}{dL}$	v _x : velocidad media lineal de las aguas subterráneas K: conductividad hidráulica n _e : porosidad efectiva dH/dL: gradiente hidráulico
Dispersión	Se estima mediante: $\alpha_x = 0.83(\text{Log}_{10} L_p)^{2.414}$ $\text{ó } \alpha_x = 0.1 L_p$	α _x : dispersividad longitudinal L _p : longitud de la pluma
Difusión	$F = -D \frac{dC}{dx}$ $\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$	F: flujo másico de soluto por unidad de área y tiempo D: coeficiente de difusión C: concentración de soluto dC/dx: gradiente de concentración dC/dt: cambio de la concentración en el tiempo
Sorción	$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n}$ $K_d = f_{oc} \cdot k_{oc}$ $v_c = \frac{v_x}{R}$	R: coeficiente de retardo K _d : coeficiente de distribución f _{oc} : contenido en carbono orgánico total k _{oc} : coeficiente de sorción ρ _b : densidad de la matriz del acuífero n: porosidad v _c : velocidad retardada del contaminante v _x : velocidad advectiva de las aguas subterráneas
Recargo (Dilución)	Específica del lugar	
Volatilización	$C_a = HC_l$	C _a : concentración en aire C _l : concentración en agua H: Constante de la ley de Henry
Reparto de NAPL	-----	
Procesos destructivos	Ecuaciones	
Biodegradación	$C = C_0 e^{(-k t)}$	C: concentración final C ₀ : concentración inicial t: tiempo k: tasa de atenuación
Degradación abiótica	-----	



La remediación de un emplazamiento mediante atenuación natural contempla la integración de todos los mecanismos descritos en la tabla 6.1. Todos los procesos intervienen en el transporte y destino de los contaminantes en suelos y aguas subterráneas. Los factores más importantes a tener en cuenta en un estudio de Atenuación Natural Monitorizada se detallan a continuación:

- Coeficiente de distribución suelo-agua de los compuestos
- Coeficiente de partición carbono orgánico-agua de los compuestos
- Coeficiente de partición octanol-agua de los compuestos
- Solubilidad en agua de los compuestos
- Presión de vapor de los compuestos
- Coeficiente de Henry de los compuestos
- Población indígena bacteriana
- Conductividad hidráulica del acuífero
- Porosidad del acuífero
- Contenido en carbono orgánico total
- Densidad de los materiales del acuífero
- Heterogeneidad del acuífero
- Características geoquímicas de las aguas subterráneas

Los procesos que provocan reducción en la concentración de contaminante y reducción aparente en la masa total de contaminante son: dilución, sorción y dispersión hidrodinámica, y se describen a continuación. A fin de determinar la masa de contaminante eliminada del sistema es necesario corregir el efecto de estos procesos sobre la concentración. Esto se hace incorporando restricciones de estos procesos en el modelo de transporte. Mientras que el proceso más importante en la atenuación natural de los contaminantes y que reduce la masa de contaminante en el sistema, es el de biodegradación, por ello se dedicará un apartado a su estudio (véase capítulo 8).

▪ ***Dilución por recarga***

La dilución provoca una reducción en la concentración de contaminante y una reducción aparente en la masa total de contaminante debido a la adición de agua al sistema. Las dos causas más comunes de la dilución (real y aparente) son la infiltración y el muestreo de amplios intervalos verticales de control en los pozos de monitorización.

La infiltración por precipitación es el resultado de una serie de procesos complejos que tienen lugar en la zona no saturada cuyo impacto final sobre las aguas subterráneas se traduce en: (1) dilución de la pluma contaminante y por consiguiente una reducción aparente en la masa de contaminante mezclándose aguas no afectadas por la contaminación con la pluma, (2) incremento de aceptores de electrones, (3) posible incremento de dadores de electrones (materia orgánica).



La infiltración representa la introducción de un flujo de agua, de especies inorgánicas y de posibles especies orgánicas en las aguas subterráneas contaminadas, que contribuyen al desarrollo de la biodegradación por el aporte de aceptores de electrones y dadores de electrones al medio. Evaluar los efectos de recarga es bastante difícil, únicamente se pueden estimar los efectos de dilución si se dispone de un balance detallado de agua para el sistema, pero si la pluma tiene una extensión vertical significativa, no se puede saber con exactitud que proporción de masa de contaminación está siendo diluida por recargo. Se estima que el factor de dilución es de 1 a 3.

La dilución en las muestras de las aguas subterráneas es debida a la mezcla de agua limpia del acuífero con agua contaminada durante el proceso de extracción de muestras. Para evitar este tipo de dilución, se aconseja que los intervalos verticales de monitorización en los pozos sean de aproximadamente cada 1,5 m.

- **Sorción**

El retardo en los solutos orgánicos causado por la adsorción es un proceso que se debe considerar cuando se simulan los efectos de la atenuación natural. La adsorción del contaminante a la matriz del acuífero disminuye la masa aparente de contaminante, porque la contaminación disuelta deja de estar en fase acuosa.

- **Dispersión hidrodinámica**

La dispersión de solutos orgánicos en el acuífero es otro proceso importante a considerar en la simulación de la atenuación natural. La dispersión de contaminante en el acuífero permite que la pluma se mezcle con aguas no contaminadas, conteniendo altas concentraciones de aceptores de electrones. La dispersión ocurre verticalmente, tanto en paralelo como en perpendicular a la dirección del flujo del agua. El mecanismo dominante en la dispersión hidrodinámica bajo sistema de flujo advectivos normales es el de dispersión mecánica más que el de difusión molecular.

Se debe corregir el efecto de dichos procesos sobre la concentración de los contaminantes a fin de determinar con exactitud la masa de contaminante transformada en productos inocuos. Para ello, se regula la concentración medida de cada uno de los contaminantes de acuerdo con la concentración de un trazador biológicamente recalcitrante. En el caso de plumas contaminados por solventes clorados se tiende a utilizar como trazador el cloruro, producto de la biodegradación de dichos contaminantes. En el caso de las plumas que contienen hidrocarburos petrolíferos se utilizarán el trimetilbenceno y tetrametilbenceno como trazadores (ya que ambos compuestos son difíciles biológicamente de degradar bajo condiciones anaerobias y frecuentemente persisten en el agua durante más tiempo que los BTEX).



7. Fundamentos microbiológicos

7.1. Metabolismo de los microorganismos

Metabolismo es el término utilizado para referirse a más de un centenar de transformaciones químicas individuales que toman parte en una célula. El objetivo final de estas reacciones o transformaciones es la producción de nuevas células. El metabolismo se divide en dos procesos generales:

- *Anabolismo o Biosíntesis*: proceso que requiere energía mediante el cual los microorganismos construyen material celular.
- *Catabolismo*: proceso de producción de energía mediante el cual los microorganismos oxidan compuestos.

Ambos procesos se organizan en una serie de pequeños pasos y están estrechamente relacionados. El carbono es el nutriente más requerido (ocupa el 50% del peso seco de la célula), de aquí que los microorganismos necesiten de una fuente de carbono para el metabolismo, y como el metabolismo involucra una transferencia de energía, los microorganismos también necesitarán de una fuente de energía, para llevar a cabo las reacciones metabólicas. Los microorganismos se clasifican según la fuente de carbono, la fuente de energía y tipo de aceptores finales de electrones que utilizan en los procesos metabólicos.

Los microorganismos obtienen energía para sobrevivir mediante el proceso de catabolismo. Existen dos fuentes de energía que pueden aportar vida:

-*Energía lumínica*: las bacterias capaces de utilizar la luz como fuente de energía son clasificadas como fototróficas. Debido a que la luz no penetra en las aguas subterráneas este tipo de bacterias será descartado en el desarrollo de los procesos de bioremediación.

-*Energía química*: las bacterias capaces de utilizar la energía procedente de la oxidación de compuestos químicos son clasificadas como quimiótrofas. Si las fuentes de energía son compuestos inorgánicos (NH_3 , H_2 , Fe^{2+} , HS^-) serán quimioautótrofas y si son compuestos orgánicos (aquí se incluirían los contaminantes más comunes de las aguas subterráneas tales como derivados de hidrocarburos, disolventes clorados,..) serán quimioheterótrofas.



La extracción de energía de compuestos químicos orgánicos durante el catabolismo es el resultado de los procesos de oxidación. Cuando un compuesto químico es oxidado, éste pierde electrones. Por ello, a dichos compuestos químicos se los denomina dadores primarios de electrones. Los electrones perdidos durante la oxidación están asociados con la reducción de los aceptores de electrones. Las reacciones de oxidación-reducción que ocurren durante el catabolismo finalizan en la reducción del aceptor final de electrones. Los aceptores finales de electrones más comunes en las aguas subterráneas son O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 . Cuando el oxígeno es el aceptor final de electrones, el catabolismo se clasifica como aeróbico y en las demás condiciones el catabolismo es anaerobio. La mayoría de bacterias son capaces de utilizar solo un aceptor final de electrones, a excepción de las denominadas facultativas aerobias que pueden utilizar nitratos como aceptores finales de electrones en ausencia de oxígeno.

El tipo de microorganismos implicados en la atenuación natural de los contaminantes son básicamente las bacterias. La biodegradación de los contaminantes vendrá marcada por el tipo de bacteria presente en el medio: biodegradación aerobia, anaerobia o vía cometabolismo. Las bacterias se agrupan en tres categorías [Azadpour-Keely, A., et al., 1999, p.4] dependiendo del tipo de aceptor final de electrones (TEA: aceptor final de electrones) que utilizan:

- *Bacterias aerobias*: solo pueden utilizar como TEA el oxígeno. En ausencia de oxígeno no son capaces de degradar compuestos.
- *Bacterias facultativas* (aerobias/anaerobias): utilizan como TEA el oxígeno y en ausencia de éste pueden utilizar nitratos, óxidos de manganeso, u óxidos de hierro.
- *Bacterias anaerobias*: no pueden utilizar el oxígeno como aceptor final de electrones, es tóxico para ellas. Pueden utilizar cualquier otro aceptor de electrones, generalmente sulfatos y dióxido de carbono.

El potencial de biodegradación de los contaminantes dependerá de la disponibilidad de los dadores primarios de electrones y de los aceptores finales de electrones, la presencia de ambos es de vital importancia para la supervivencia de los microorganismos que obtienen energía de la biodegradación de dichos compuestos.

El tipo de dadores y aceptores de electrones determinará el tipo de microorganismos presentes. A medida que los aceptores de electrones y los nutrientes se agoten debido a su actividad microbiológica de biodegradación de los compuestos, el potencial redox de los acuíferos decrece. Por ello, según las condiciones específicas redox, tanto en el tiempo como en el espacio, variarán el tipo de bacterias presentes en el medio. Las condiciones del acuífero pasarán de aerobias a anaerobias.



7.2. Metabolismo de los contaminantes

El metabolismo de los contaminantes orgánicos puede ser ampliamente diferenciado por la disponibilidad de los organismos a utilizarlos para sus procesos catabólicos. Los contaminantes pueden actuar como:

- Sustratos primarios: si el compuesto actúa como primer dador de electrones, proporcionando a las bacterias energía suficiente para el crecimiento celular.
- Sustratos secundarios: cuando la oxidación del contaminante proporciona energía a las células del microorganismo, pero está presente a concentraciones que no son suficientes para satisfacer todas las necesidades energéticas del microorganismo.
- Cometabolismo: cuando un compuesto es metabolizado fortuitamente al mismo tiempo que una célula está obteniendo energía de otro dador primario de electrones. Aquí se incluiría la dehalorespiración, proceso mediante el cual ciertos compuestos orgánicos clorados actúan como aceptores finales de electrones en condiciones anaerobias.

7.3. Modelización del crecimiento bacteriano y del consumo de sustrato limitante

El crecimiento bacteriano se fundamenta en el proceso de fisión binaria, una célula se divide en dos que son idénticas a la célula madre. La tasa de crecimiento bacteriano está influenciada por un número de parámetros tales como: tipo de cepas, disponibilidad de sustrato, temperatura y otras condiciones medioambientales. El crecimiento bacteriano bajo condiciones favorables se puede modelizar en 4 fases:

1. Fase de retraso: no existe crecimiento.
2. Fase de crecimiento microbiano exponencial: debido a la rápida fisión binaria de las células.
3. Fase estacionaria: el número de bacterias se vuelve constante. La causa de esta etapa es el agotamiento en el medio de los recursos esenciales para su crecimiento. La disponibilidad limitante del sustrato controla el proceso de crecimiento microbiano.
4. Fase de decadencia: el medio está agotado de constituyentes necesarios para el sustento de los microorganismos. Las tasas de mortalidad de las células exceden cualquier posible recrecimiento.



La figura 7.1 representa gráficamente las 4 fases de crecimiento bacteriano [Bendient, P.B., 1999, p.219-223] donde X es la concentración de biomasa [número de bacterias o masa bacteriana por volumen].

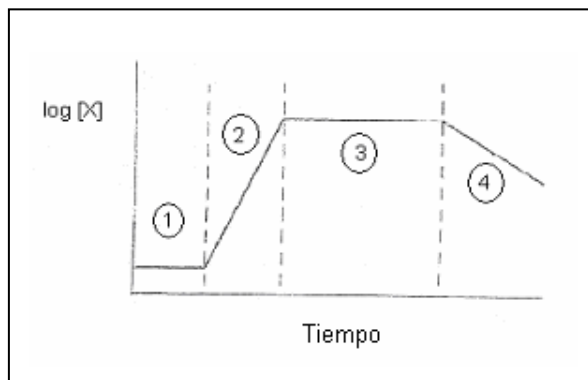


Fig. 7.1. Curva del crecimiento microbiano por fases

Cinética en la fase estacionaria:

En la evaluación de un diseño de bioremediación es de vital importancia conocer la tasa a la que los contaminantes son atenuados mediante biodegradación o biotransformación por los microorganismos. La atenuación de los contaminantes se evalúa con la suposición de que los microorganismos se encuentran en su fase estacionaria de crecimiento, puesto que las dos fases previas (la de retraso y la de crecimiento microbiano exponencial) transcurren en un período de tiempo menospreciable en relación al período de tiempo que durará el tratamiento en el emplazamiento. El sustrato que las bacterias emplean como fuente de carbono o energía es normalmente el contaminante a eliminar y para el que se diseña el proceso. De aquí, que la modelización de consumo de sustrato sea vital en el diseño del proceso y en la predicción del comportamiento del mismo. La tasa de consumo del sustrato (nutriente) limitante se predecirá por la expresión de Monod (ver ecuación 7.1):

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{kSX}{K_s + S} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

S: concentración del sustrato limitante [mg/l]

X: concentración de biomasa [masa por volumen o número por volumen]

k: tasa máxima de consumo de sustrato [$S \cdot (X \cdot \text{tiempo})^{-1}$]

K_s: coeficiente de semi-saturación [mg/l]



El comportamiento que describe la ecuación 7.1 se ilustra en la figura 7.2, donde a bajas concentraciones la curva tiene un comportamiento de primer orden (la tasa de consumo de sustrato (dS/dt) es linealmente proporcional a S) y a altas concentraciones se acerca a un comportamiento de orden cero (la tasa de consumo de sustrato es independiente de S).

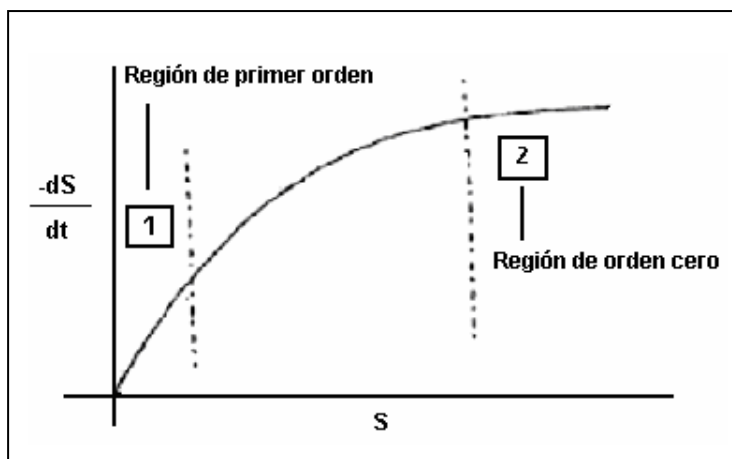


Fig. 7.2. Tasa de utilización de sustrato limitante (dS/dt) en la fase estacionaria del crecimiento bacteriano

En la mayoría de los casos, las concentraciones del sustrato limitante (S) en las aguas subterráneas son bajas, por ello se consideran cinéticas de primer orden en los diseños. Esto es cierto solamente cuando $S \ll K_s$, entonces la ecuación 7.1 se reduce a la ecuación 7.2, donde k' es un coeficiente (tiempo^{-1}) de primer orden.

$$-\frac{dS}{dt} = \left(\frac{kX}{K_s} \right) S = k' S \quad (\text{Ec. 7.2})$$

Basándose en la tasa de consumo del sustrato limitante, es posible utilizar las reacciones estequiométricas para determinar el consumo de otros compuestos de interés por parte de los microorganismos. Esto es especialmente importante cuando los contaminantes no son los sustratos limitantes –condición que se da a menudo en las aguas subterráneas.

De este apartado se concluye, que para predecir la tasa de atenuación de los contaminantes en el medio deberá tenerse en cuenta previamente la tasa de consumo/utilización del sustrato limitante por parte de los microorganismos (por ejemplo en condiciones aerobias normalmente el sustrato limitante será el oxígeno). La ausencia de dicho sustrato impedirá el crecimiento de microorganismos no teniendo lugar la biodegradación de los contaminantes. Por ello, la tasa de atenuación de los contaminantes se estimará en función de la tasa de utilización del sustrato limitante.



8. Mecanismos de degradación de los contaminantes

Una vez presentados, en el capítulo 7 los fundamentos microbiológicos que inducen a la biodegradación de los compuestos contaminantes, y en el capítulo 6 los procesos más importantes que intervienen en el comportamiento y transporte de los compuestos orgánicos en las aguas subterráneas, este capítulo pretende profundizar en la degradación de los contaminantes por diversas rutas metabólicas (no solamente biológicas sino también abióticas) de los contaminantes más representativos en la biorecuperación de suelos y aguas subterráneas, y los productos que se obtienen de su transformación.

La mayoría de los compuestos orgánicos antropogénicos pueden ser degradados tanto por mecanismos bióticos como abióticos. Ambos, Son mecanismos destructivos que resultan en la reducción de las concentraciones (y masa) de los contaminantes en las aguas subterráneas.

8.1. Mecanismos bióticos

Los mecanismos bióticos hacen referencia a la degradación biológica o biodegradación. La biodegradación se refiere a la completa conversión de un contaminante en productos finales mineralizados y no nocivos (como CO₂, H₂O, metano y sales) mediante la metabolización llevada a cabo por microorganismos, en el caso de las aguas subterráneas serán las bacterias presentes en el acuífero. En algunos casos, la actividad metabólica cambia sólo la forma química del contaminante sin finalizar en su mineralización, el término asociado a los procesos que ocurren será el de biotransformación en lugar de biodegradación.

La complejidad asociada a los procesos de biodegradación de los compuestos contaminantes se fundamenta en:

- La diversidad de microorganismos que pueden intervenir en ellos
- El amplio rango de procesos metabólicos que pueden ocurrir, vía tres mecanismos:
 - utilización del contaminante como sustrato primario para el crecimiento (dador de electrones)
 - utilización del contaminante como aceptor de electrones
 - cometabolismo



Los dos primeros mecanismos implican la transferencia de electrones desde los dadores de electrones (sustrato primario) hasta los aceptores de electrones. Este proceso puede darse tanto bajo condiciones aerobias como anaerobias. Dadores de electrones incluyen compuestos orgánicos naturales, hidrocarburos, clorobenzenos, y etenos y etanos clorados con menor número de halógenos. Los aceptores de electrones en las aguas subterráneas pueden ser oxígeno disuelto, nitrato, manganeso (IV), hierro (III), sulfato, dióxido de carbono, y bajo condiciones favorables, los disolventes más clorados (PCE, TCE, DCE, TCA, DCA, y benzenos policlorados). Bajo condiciones aerobias, el oxígeno disuelto es el aceptor final de electrones durante la respiración aerobia. Una vez se ha agotado el oxígeno disuelto, el acuífero pasa a condiciones anaerobias. Existen ciertos requerimientos necesarios para que las bacterias anaerobias degraden los compuestos orgánicos como la ausencia de oxígeno disuelto, la disponibilidad de carbono (natural o antropogénico), los aceptores de electrones, existencia de nutrientes básicos, y rangos de pH, temperatura, salinidad y potencial redox favorables. Bajo estas condiciones anaerobias, los microorganismos utilizan el resto de aceptores de electrones durante la desnitrificación, reducción de manganeso (IV), reducción de hierro (III), reducción de sulfatos, metanogénesis o dechloración reductiva.

El tercer mecanismo de biodegradación es el cometabolismo. En este proceso el microorganismo no obtiene ningún beneficio durante la biodegradación del contaminante. La degradación se debe a una reacción fortuita entre el contaminante y los enzimas que se producen en la degradación de otro compuesto orgánico que no es el contaminante.

8.1.1. Cambios químicos derivados de la biodegradación de los contaminantes

La biodegradación causa cambios notables en las características químicas de las aguas subterráneas [U.S EPA, 1999, Appendix B, p. B3-29]. La tabla 8.1 resume las tendencias en las concentraciones de los contaminantes, aceptores de electrones, productos intermedios y alcalinidad total durante la biodegradación.

En sistemas aerobios, durante la respiración aerobia, el oxígeno se reduce a agua, y las concentraciones de oxígeno disuelto en las aguas decrece. La alcalinidad total aumenta.

En sistemas anaerobios:

-donde el NO_3^- es el aceptor de electrones, el NO_3^- se reduce a NO_2^- , N_2O , NO , NH_4^+ , o N_2 vía desnitrificación. Las concentraciones de NO_3^- decrecen. La alcalinidad total aumenta.

-donde el Fe (III) es el aceptor de electrones, éste se reduce a Fe (II) vía reducción. Las concentraciones de Fe (II) se incrementan. La alcalinidad total aumenta.



-donde el SO_4^{2-} es el aceptor de electrones, éste se reduce a H_2S vía reducción. Las concentraciones de SO_4^{2-} decrecen. La alcalinidad total aumenta.

-donde el CO_2 es el aceptor de electrones, éste se reduce vía metanogénesis por las bacterias metanogénicas produciendo CH_4 .

-donde los contaminantes son utilizados como aceptores de electrones, éstos serán reducidos a productos menos clorados. Las concentraciones de los compuestos iniciales decrecen, mientras que las concentraciones de los compuestos producto de la biodegradación aumentan al principio para después decrecer ya que serán igualmente utilizados como aceptores de electrones o serán oxidados.

Tabla. 8.1. Tendencias de los diferentes analitos durante la biodegradación

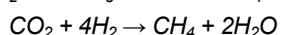
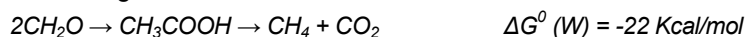
Analito	Proceso aceptor final de electrones	Tendencia del analito durante la biodegradación
Hidrocarburos de petróleo	Respiración aerobia, Desnitrificación, Reducción de Manganeseo (IV), Reducción Hierro (III), Metanogénesis	Decreciente
Disolventes altamente clorados y sus productos	Decloración reductiva	Decreciente
Disolventes ligeramente clorados	Respiración aerobia, Desnitrificación, Reducción de Manganeseo (IV), Reducción Hierro (III), (Oxidación directa)	Decreciente
Oxígeno disuelto	Respiración aerobia	Decreciente
Nitrato	Desnitrificación	Decreciente
Manganeseo (II)	Reducción manganeseo (IV)	Creciente
Hierro (II)	Reducción hierro (III)	Creciente
Sulfato	Reducción sulfato	Decreciente
Metano	Metanogénesis	Creciente
Cloruro	Decloración reductiva o Oxidación directa del compuesto clorado	Creciente
ORP	Respiración aerobia, Desnitrificación, Reducción de Manganeseo (IV), Reducción Hierro (III), Metanogénesis	Decreciente
Alcalinidad	Respiración aerobia, Desnitrificación, Reducción Hierro (III), Reducción de Sulfato	Creciente



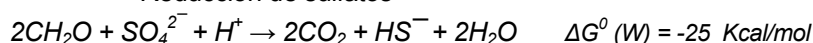
8.1.2. Reacciones redox implicadas en la biodegradación. Potenciales ORP

A continuación se muestran las diferentes reacciones estequiométricas de biodegradación de un compuesto orgánico (CH_2O) que tendrían lugar bajo diferentes condiciones redox y llevadas a cabo por los microorganismos [Sinke, A.J.C, 2001, p. 6]. También se especifica la correspondiente variación de energía libre de Gibbs a pH igual a 7.

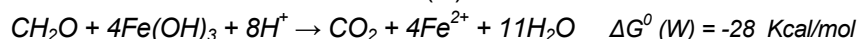
Metanogénicas, fermentativas



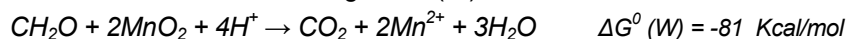
Reducción de sulfatos



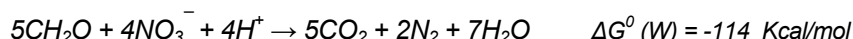
Reducción de hierro (III)



Reducción de manganeso (IV)



Desnitrificación



Respiración aerobia, reducción de oxígeno



La figura 8.1 muestra las condiciones ORP típicas cuando se utilizan los diferentes aceptores finales de electrones en las aguas subterráneas [Sinke, A.J.C, 2001, p. 8]. A medida que son utilizados los diferentes aceptores de electrones (O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 , y contaminantes clorados) las aguas subterráneas pasan a un estado más reducido, su potencial redox disminuye. El cambio de ORP depende de las reacciones de oxidación-reducción mediadas por los microorganismos. El ORP es un indicador, relativamente simple y no costoso, de las reacciones de oxidación-reducción que se están desarrollando en el acuífero. Si las condiciones redox son positivas, se puede asumir que el oxígeno disuelto está presente y que no existe actividad biológicamente significativa. Si el potencial redox es bastante negativo, se puede asumir que los procesos favorecidos bajo condiciones aerobias (como la degradación de los BTEX) están ocurriendo a tasas reducidas (pequeñas).



A continuación se detallan los potenciales de reducción estándar (E_n^0) a 25°C y pH = 7 para los pares redox más importantes [Eweis, J. B., 1999, p.117]:

Semireacción	E_n^0 , mV
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	($E_n^0 = +820$ mV)
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$	($E_n^0 = +740$ mV)
$MnO_2(s) + HCO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow MnCO_3(s) + 2H_2O$	($E_n^0 = +520$ mV)*
$FeOOH(s) + HCO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow FeCO_3(s) + 2H_2O$	($E_n^0 = -50$ mV)*
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	($E_n^0 = -220$ mV)
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	($E_n^0 = -250$ mV)

*Basado en $[HCO_3^-] = 10^{-3} M$

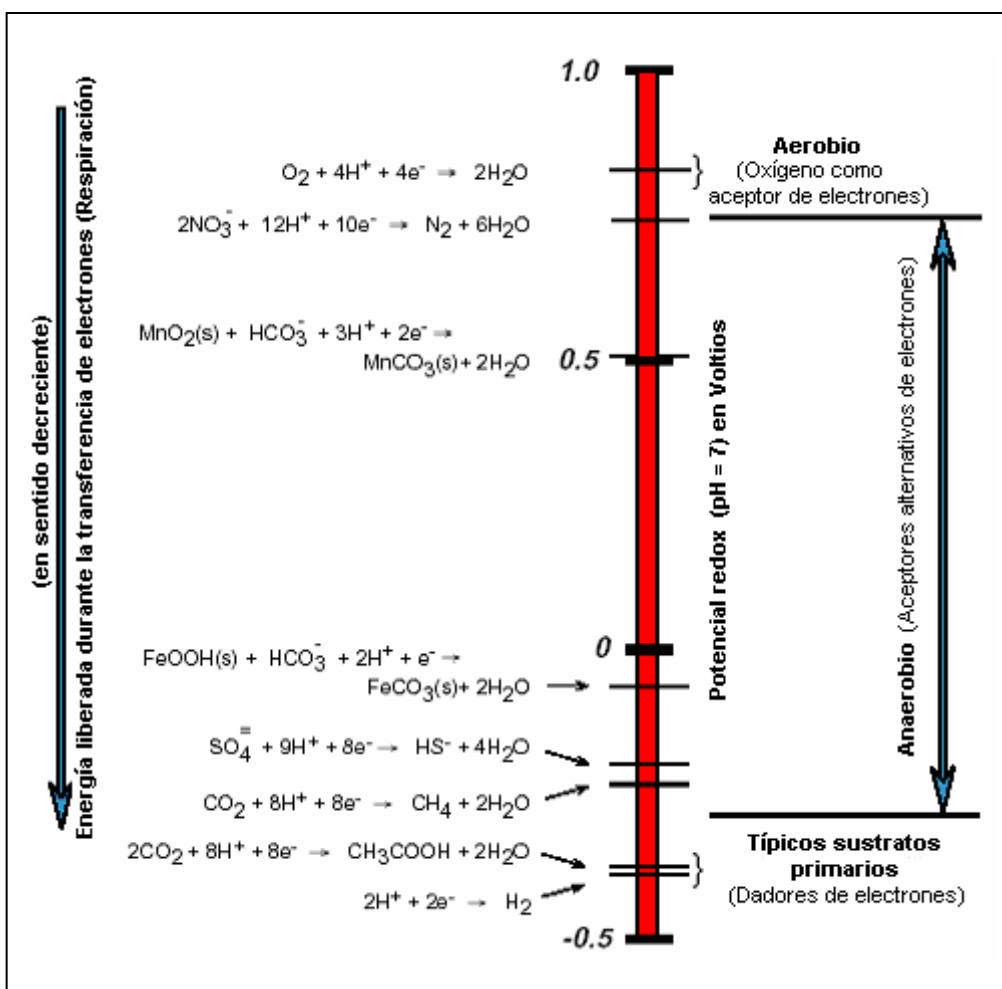


Fig. 8.1. Aceptores y dadores de electrones en los diferentes procesos de biotransformación con el valor de los potenciales redox asociados



La figura 8.1 sugiere que si el potencial redox es de -400 mV o menos pueden tener lugar la degradación anaerobia de los compuestos altamente clorados (PCE y PCA). Para identificar mejor las condiciones redox en que se encuentran las aguas subterráneas se aconseja no solo medir el potencial redox sino también otros parámetros como la concentración de oxígeno disuelto, nitratos, Fe(II), sulfatos, sulfuro de hidrógeno, Mn(II) y metano. Dichos parámetros se deberán medir tanto a lo largo del eje de la pluma como transversalmente a éste, a fin de caracterizar la actividad biológica con respecto a las condiciones redox. De este modo, se pueden determinar el tipo de reacciones que están teniendo lugar y la abundancia de aceptores de electrones (que permitirá estimar durante cuanto tiempo la atenuación natural será una técnica de remediación viable).

Las concentraciones de hidrógeno (H_2) es otro parámetro que se utiliza para indicar que procesos de aceptores de electrones son predominantes en áreas contaminadas [Azadpour-Keely, A., 1999, p.9]. En la tabla B.5 del apartado B.3.3.9 del anexo B (“Concentraciones de hidrógeno en función del proceso de aceptación de electrones final”) se muestran diferentes concentraciones de hidrógeno en función del tipo de aceptores de electrones predominantes en el medio.

Las actividades microbianas en un emplazamiento estarán determinadas por el carbono orgánico disuelto, la presencia de nutrientes (fósforo y nitrógeno), y por los aceptores finales de electrones.

8.2. Mecanismos abióticos

Los mecanismos abióticos hacen referencia a la degradación de los contaminantes mediante procesos como el de hidrólisis, oxidación-reducción, y/o eliminación, sin la intervención de los microorganismos.

En la tabla 8.2 se pueden observar los mecanismos de degradación biológica y abiótica de los contaminantes más comunes de las aguas subterráneas [U.S EPA, 1998a, p.B3.29]. Y en la tabla A.1 del anexo A se pueden observar los microorganismos capaces de biodegradar los contaminantes más comunes y el grado de biodegradabilidad asociados a ellos.



Tabla. 8.2. Mecanismos de degradación de los contaminantes más comunes

Contaminante	Mecanismo bióticos y abióticos de degradación
PCE	Decloración reductiva
TCE y Cloroformo	Decloración reductiva, cometabolismo
DCE y VC	Decloración reductiva, oxidación biológica directa
TCA	Decloración reductiva, hidrólisis, deshidrohalogenación
1,2-DCA	Decloración reductiva, oxidación biológica directa
Cloroetano	Hidrólisis
Tetracloruro de carbono	Decloración reductiva, cometabolismo, abiotico
Cloruro de metileno	Oxidación biológica directa
Clorobencenos	Oxidación biológica directa, Decloración reductiva, cometabolismo
BTEX	Oxidación biológica directa
1,2-Dibromoetano	Decloración reductiva, hidrólisis, oxidación biológica directa

8.3. Biodegradación de hidrocarburos aromáticos

Los compuestos aromáticos tienen estructuras basadas en la molécula de benceno. Varios compuestos aromáticos están presentes en el petróleo incluyendo compuestos de uno a cinco anillos y aromáticos alquil-sustituídos. Los compuestos aromáticos son más estables que otros compuestos cíclicos debido a la compartición de electrones deslocalizados por los enlaces π . Entre los hidrocarburos monoaromáticos se incluirían los conocidos colectivamente como BTEX's (benceno, tolueno, etilbenceno y los tres xilenos), se pueden observar en la figura 8.2. Estos compuestos orgánicos volátiles están entre los más solubles en agua. Se clasifican como contaminantes de los más potencialmente peligrosos, en concreto el benceno que es cancerígeno. Los BTEX son frecuentemente usados como indicadores de contaminación de suelos y aguas subterráneas, especialmente para detectar fugas en tanques subterráneos de almacenamiento de hidrocarburos.

Bajo condiciones aerobias, todos los BTEX son rápidamente biodegradados como sustratos primarios (dadores primarios de electrones) [Bendient, P.B, 1999, p.224-225]. Los microorganismos son capaces de utilizarlos como fuente de energía y el aceptor final de electrones utilizado será el oxígeno.



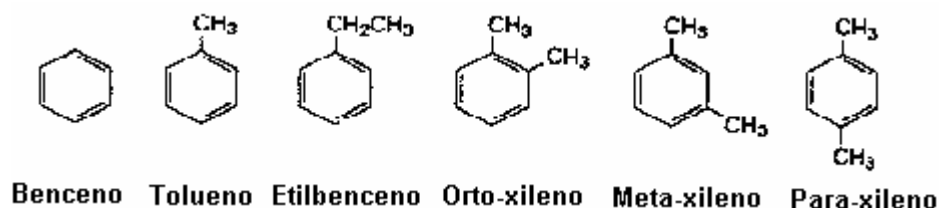


Fig. 8.2. Estructura molecular de los BTEX's

La biodegradación ocurre de manera natural mientras exista suficiente oxígeno y nutrientes en las aguas subterráneas. La tasa de biodegradación natural estará limitada por la falta de oxígeno u otros aceptores de electrones más que por la carencia de nutrientes tales como nitrógeno o fósforo. Desafortunadamente, la demanda de oxígeno procedente de la oxidación aeróbica de estos compuestos puede exceder la solubilidad del oxígeno en agua. Las concentraciones de oxígeno disuelto son rápidamente agotadas debido a la biodegradación de estos contaminantes, llevando al acuífero a condiciones anaerobias. En el apartado A.2 del anexo A se detalla el proceso de biodegradación de una molécula aromática.

Bajo condiciones anaerobias, estudios recientes de laboratorio han confirmado la biodegradación de todos los BTEX bajo todas las condiciones de aceptores de electrones anaerobias. Se concluye que el más degradable bajo estas condiciones es el tolueno mientras que el benceno es el menos (siendo a veces no observada su degradación).

La biodegradación bajo condiciones aerobias de los BTEX es más rápida que la observada bajo condiciones anaerobias.

En cuanto a la estructura y biodegradación de los hidrocarburos compuestos por dos o más anillos de benceno (los poliaromáticos (PAH's)), [Bendient, P.B, 1999, p.225] y [Eweis, J.B., 1999, capítulo 131-143], se puede consultar detalladamente en el apartado A.3 del anexo A.

8.4. Biodegradación de hidrocarburos no aromáticos

En este grupo se incluirían los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal (alcanos y alquenos) y cíclica (cicloalcanos), y de cadena ramificada (MTBE).



8.4.1. Biodegradación alcanos, alquenos y cicloalcanos

La fórmula empírica de los alcanos lineales es C_nH_{2n+2} , siendo los hidrocarburos del petróleo más biodegradables. Sin embargo, los alcanos con número de carbono entre C_5 y C_{10} a altas concentraciones inhiben la degradación de muchos hidrocarburos porque como solventes rompen la membrana lipídica. Los alcanos con número de carbono de C_{20} a C_{40} son sólidos hidrófobos, su baja solubilidad interfiere en su biodegradación.

En la degradación de alcanos [Eweis, J.B., 1999, capítulo 6], la enzima monooxigenasa ataca al grupo terminal metílico para formar un alcohol como se muestra en la figura 8.3. El alcohol es fuertemente oxidado hasta un aldehído y a su ácido graso. El ácido graso es posteriormente degradado por β -oxidación de la cadena alifática. En general, la degradación de alcanos produce productos oxidados los cuales son menos volátiles que los compuestos de donde proceden. Sin embargo, estos alcanos iniciales son altamente volátiles y pueden ser removidos primeramente del suelo a través de arrastre por aire bajo condiciones aerobias.

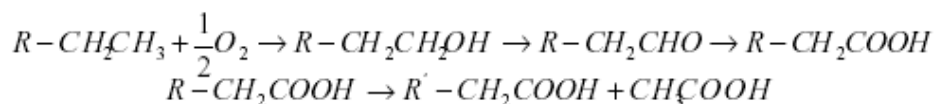


Fig. 8.3. Oxidación inicial de alcanos

La biodegradación de los alquenos es menos conocida que la de los alcanos. La presencia de enlaces insaturados es una de las causas. Por ejemplo, los 1-alquenos, donde el doble enlace insaturado está en el primer carbono, son más degradables que los alquenos con un enlace doble interno. Se han observado dos rutas generales para el metabolismo de los 1-alquenos [Eweis, J.B. 1999, capítulo 6]. O bien el doble enlace es oxidado, dando como producto un diol o la oxidación en el extremo de la cadena saturada tal como se muestra en la figura 8.4

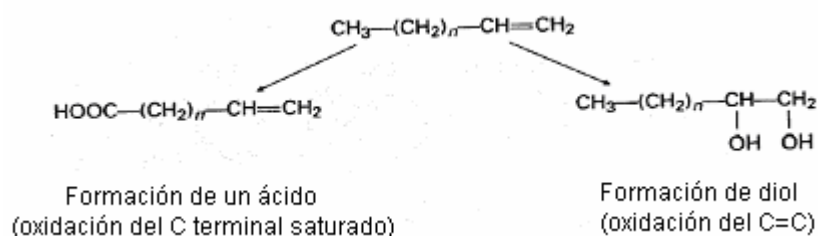


Fig. 8.4. Metabolismo de 1-alquenos



Los cicloalcanos (hidrocarburos cíclicos) son menos degradables que sus isómeros de cadena lineal pero más degradables que los aromáticos policíclicos (PAH). La biodegradabilidad de los cicloalcanos tiende a decrecer con el incremento del número de anillos en su estructura, como es el caso de los PAH's. Los cicloalcanos con un grupo alquil son mas fácilmente degradados que los no sustituidos y los cicloalcanos con cadenas largas son más fácilmente degradados que éstos con grupo metilo o etilo. Hay que evitar no confundir degradación con mineralización. Frecuentemente una molécula compleja será particularmente degradada pero una porción de la molécula puede ser recalcitrante. Contrariamente, la alquil sustitución puede incrementar la solubilidad y hacer así la estructura del cicloalcano más disponible para la degradación bacteriana.

Los cicloalcanos son generalmente degradados por ataque de oxidasas dando como producto un alcohol cíclico el cual es deshidrogenado a una cetona como se muestra en la figura 8.5. El alquilcicloalcano sufre un ataque inicial en el grupo alquilo, dando como resultado un ácido graso [Eweis, J.B. 1999, capítulo 6]. Por esta razón las cetonas cíclicas y los cicloalcanos-ácidos carboxílicos son siempre los productos primarios del metabolismo de cicloalcanos.

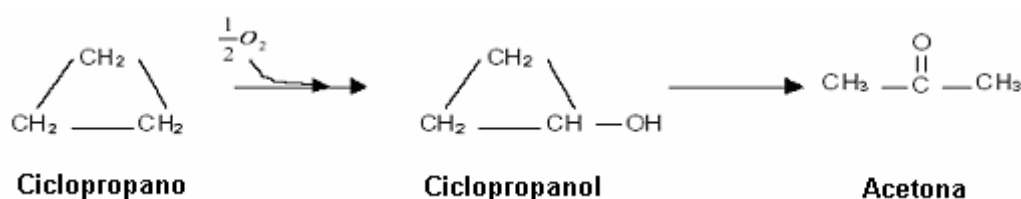


Fig. 8.5. Degradación de cicloalcanos

8.4.2. Biodegradación de los MTBE

El MTBE (metil terc-butil éter, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), es un aditivo oxigenado que se adiciona comúnmente a la gasolina para lograr una combustión completa, ya que incrementa su contenido en oxígeno mejorando así la combustión y reduciendo la cantidad de monóxido de carbono e hidrocarburo emitida. La US EPA tiene clasificado al MTBE como posible compuesto cancerígeno para los humanos. Debido a su solubilidad, movilidad y volatilidad, el compuesto posee un riesgo potencial para aguas subterráneas. El MTBE es más soluble que los BTEX y tiene una menor capacidad de adsorción. Por ello, tiende a disolverse a altas concentraciones en la fase acuosa, migrando más rápidamente en las aguas subterráneas.



El MTBE no es fácilmente biodegradable [Bendient, P.B, 1999, p.225-226] debido a su estructura química, por ello puede acumularse en aguas subterráneas constituyendo un riesgo para la salud humana. El MTBE presenta dos características estructurales que reducen su biodegradabilidad: el enlace éter altamente estable entre los grupos metil- y tert-butil, y el grado de ramificación asociado con el grupo tert-butil. El MTBE parece ser un contaminante del agua altamente móvil y recalcitrante.

La biodegradación del MTBE es más probable que ocurra bajo condiciones aerobias que anaerobias. La oxidación aerobia de MTBE puede ocurrir vía cometabolismo o como sustrato. Su oxidación se inicia en el enlace éter y a menudo se observa el tert-butil alcohol como producto intermedio (véase figura 8.6). Además su oxidación puede finalizar en la formación de CO₂.

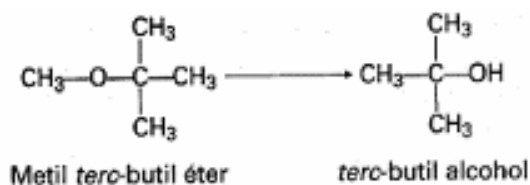


Fig. 8.6. MTBE y el intermediario en la biodegradación de TBA

8.5. Degradación de compuestos alifáticos halogenados

Los compuestos alifáticos halogenados son contaminantes comunes de aguas subterráneas y sitios de almacenamiento de residuos peligrosos. Dentro de los alifáticos halogenados industriales más importantes se incluyen los alcanos, alquenos clorados y bromados con uno o tres átomos de carbono. Los alcanos y alquenos clorados más destacados son los metanos, etanos y etenos clorados. Se utilizan como desengrasantes, disolventes de limpieza, en operaciones de lavado en seco, y en la manufactura de semiconductores. Los más comunes son: el PCE (percloroetano), TCE (tricloreteno), TCA (1,1,1-tricloroetano), tetracloruro de carbono y el diclorometano. Los compuestos bromados son usados como plaguicidas (dibromuro de etileno (DBE) y dibromocloropropano (DBCP) y metanos halogenados (por ejemplo, CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ y CHBr₃) los cuales se forman durante la desinfección de agua. La remediación mediante MNA de los compuestos bromados no se contempla en el ámbito de este proyecto.

Los compuestos halogenados son generalmente más resistentes al ataque microbiano y tienden a permanecer en el ambiente. Los átomos halogenados de la molécula, incrementan los estados de oxidación del átomo de carbono y los procesos aerobios son energéticamente menos favorables para compuestos altamente halogenados. Por lo tanto, la degradación anaerobia es entonces más favorable.



Los compuestos orgánicos generalmente actúan como dadores de electrones, sin embargo, los compuestos polihalogenados pueden actuar como aceptores de electrones en ambientes reductores. Los halógenos pueden ser ordenados de acuerdo a su electronegatividad creciente como sigue: F, Cl, Br, I. El bromo, que es menos electronegativo que el cloro, es más fácil de sustituir.

El metabolismo asociado a estos contaminantes es más diverso que el de cualquier otro grupo de contaminantes. Dependiendo del contaminante en estudio, de la distribución de los aceptores de electrones, y de la presencia de sustratos, los contaminantes alifáticos halogenados pueden ser degradados mediante:

- 1) Procesos bióticos:
 - (i) metabolismo primario
 - (ii) metabolismo secundario
 - (iii) cometabolismo
 - (iv) decloración/dehalogenación reductiva
- 2) Procesos abióticos

En muchos sitios pueden darse todas las situaciones anteriores, aunque la más importante en condiciones naturales es que los hidrocarburos alifáticos clorados actúen como aceptores de electrones. En este caso, la biodegradación estará limitada por el proceso dador de electrones y por los microorganismos capaces de que se produzcan las reacciones redox que intervienen en la dehalogenación reductiva, ya que éstas no tienen lugar abióticamente. Además, el metabolismo de estos compuestos a menudo no resulta en la formación de productos inocuos cuando se metabolizan mediante procesos de cometabolismo o de aceptación final de electrones.

En las figuras A.5, A.6, A.7, y A.8 del anexo A se puede observar ejemplos de degradación biótica y/o abiótica típica de compuestos alifáticos clorados como del TCE y del PCA, del 1,1,1-tricloroetano (TCA), del tetracloruro de carbono (TC), y de los etenos clorados (PCE, TCE, DCE's y VC) [Azadpour-Keely, A., 1999, p. 4] y [Bendient, P.B, 1999, p.227-229].

8.5.1. Por procesos bióticos

8.5.1.1. Por metabolismo primario (aerobio y anaerobio)

Proceso mediante el cual los contaminantes actúan como dadores de electrones primarios. Solamente algunos de los disolventes clorados, como los etenos menos clorados (DCE y VC), el 1,2-dicloroetano (DCA), y el diclorometano se ha demostrado que actúan como sustratos primarios para el crecimiento de los microorganismos, mientras que los etenos altamente clorados como el PCE y el TCE no actúan como dadores de electrones primarios.



En el apartado A.4.1 del anexo A se detallan algunos de los resultados obtenidos de estudios realizados sobre la biodegradación de los compuestos alifáticos clorados por metabolismo primario bajo condiciones aerobias y anaerobias.

8.5.1.2. Por metabolismo secundario

Proceso mediante el cual los contaminantes actúan como dadores de electrones, pero no primarios. La biodegradación de los disolventes clorados por metabolismo secundario solamente ocurre cuando los contaminantes están presentes a concentraciones bajas.

8.5.1.3. Por cometabolismo

El cometabolismo juega un papel importante en la biotransformación de compuestos halogenados. Es un proceso mediante el cual los microorganismos son capaces de transformar un compuesto orgánico (en este caso el contaminante), sin utilizarlo ni como sustrato primario para su crecimiento ni como aceptor de electrones. La degradación del contaminante no proporciona ningún beneficio al microorganismo, y está catalizada por un enzima o cofactor sintetizado fortuitamente por el microorganismo al degradar el sustrato primario (del cual si obtiene energía). Los disolventes clorados normalmente se transforman parcialmente mediante reacciones cometabólicas, ya que su degradación completa requiere de otros procesos bióticos o abióticos.

El cometabolismo mejor documentado es el que ocurre bajo la acción de las oxigenasas responsables de catalizar las reacciones de oxidación de los sustratos primarios (ejemplos de sustratos que inducen este tipo de enzimas incluyen hidrocarburos aromáticos, metano y otros alcanos, y amoníaco) [Bendient, P.B, 1999, p.230]. La oxidación de los contaminantes (compuestos alifáticos halogenados) se inicia fortuitamente por la actividad de estas enzimas. Los microorganismos no reciben ningún beneficio de la degradación de estos compuestos clorados, incluso en algunos casos la degradación de dichos compuestos resulta ser nociva para los microorganismos que producen la enzima o cofactor.

La reacción catalizada por oxigenasas implica la formación de compuestos tóxicos para los microorganismos. Por ejemplo, el producto de la oxidación de TCE es TCE-epoxido, una molécula altamente reactiva que reacciona rápidamente con los componentes de las células, la cuales se debilitan debido a la toxicidad de dicho producto [Eweis, J.B. 1999, capítulo 6]. Probablemente la degradación aerobia de etenos clorados ocurre por epoxidación (obsérvese figura 8.7). Los epóxidos son posteriormente hidrolizados a dióxido de carbono y cloruro de hidrógeno.

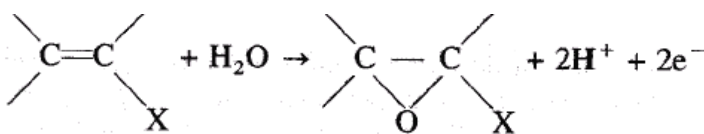


Fig. 8.7. Epoxidación de los etenos clorados



En ambientes aerobios, la mayoría de los compuestos orgánicos clorados pueden ser solo degradados vía cometabolismo. Se ha demostrado que bajo condiciones aerobias los etenos clorados a excepción del PCE, son susceptibles a la degradación mediante cometabolismo. La tasa de oxidación se incrementa cuando el grado de cloración es inferior. El cometabolismo aerobio de los etenos se caracteriza por una pérdida de la masa de contaminante, por la presencia de productos intermedios de la degradación (tales como óxidos clorados, aldehidos, etanoles y epóxidos, y por la presencia de otros productos como cloruro, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y una gran variedad de ácidos orgánicos. El cometabolismo de los compuestos alifáticos halogenados bajo condiciones anaerobias carece de evidencias claras, aunque esto no implica que no ocurra. En algunos casos, la dechloración reductiva (condiciones anaerobias) se produce vía cometabolismo (subapartado 8.5.1.4).

En el apartado A.4.2 del anexo A se especifica el comportamiento de los disolventes clorados a ser oxidados mediante cometabolismo. La degradación de los disolventes clorados en la zona saturada vía cometabolismo no es tan importante como su degradación vía dechloración reductiva, debido a la necesidad de que un sustrato puede estar presente en concentraciones limitadas y a la naturaleza fortuita de este tipo de reacciones. Se ha demostrado que la degradación vía cometabolismo es bastante lenta.

8.5.1.4. Por deshalogenación/dechloración reductiva

Proceso anaerobio de biotransformación mediante el cual los contaminantes halogenados actúan como aceptores finales de electrones, y no como fuente de carbono. Un átomo de halógeno es reemplazado por un átomo de hidrógeno. Debido a que los compuestos halogenados son utilizados como aceptores de electrones durante la deshalogenación reductiva, deben existir fuentes de carbono que los microorganismos utilicen para su crecimiento tales como compuestos orgánicos de bajo peso molecular (lactato, acetato, metanol, glucosa,...), hidrocarburos de petróleo, y/o materia orgánica natural.

El proceso de deshalogenación reductiva puede ocurrir mediante:

-COMETABOLISMO: Proceso fortuito mediante el cual los microorganismos anaerobios (como los metanógenos, que producen metano bajo condiciones estrictamente anaerobias) son capaces de utilizar los compuestos halogenados como aceptores de electrones en reacciones de las cuales no obtienen ningún beneficio. Diferentes cofactores (tales como vitamina B-12) presentes en la mayoría de estos microorganismos anaerobios son los responsables de catalizar la dehalogenación reductiva mediante cometabolismo. La deshalogenación reductiva mediante este proceso es lenta y puede ser incompleta.



-DEHALORESPIRACIÓN: proceso mediante el cual los microorganismos utilizan los compuestos halogenados como aceptores de electrones en aquellas reacciones que les proporcionan crecimiento y energía. El alto porcentaje de electrones generados en la oxidación de dadores de electrones hace posible la dehalorespiración. Se han aislado microorganismos capaces de llevar a cabo la dehalorespiración, y la mayoría de ellos son capaces de dechlorar el PCE y el TCE hasta cis-DCE solo. Aunque, estudios de laboratorio han conseguido aislar a la especie de *Dehalococcoides ethenogenes strain 195*, capaces de llevar a cabo la dechloración de PCE hasta eteno.

La deshalogenación reductiva mediante dehalorespiración es más rápida que mediante cometabolismo, aunque solamente ha sido confirmada para los etenos clorados [Bendient, P.B, 1999, p.227-228].

Las transformaciones bióticas de los disolventes clorados que ocurren bajo condiciones anaerobias son generalmente reducciones por:

-HIDROGENOLISIS: Ocurre cuando un átomo de halógeno es sustituido por uno de hidrógeno. La reacción general que describe este proceso se muestra en la figura 8.8, en la que R (notación genérica para cualquier compuesto orgánico) se reduce con la evolución del ión haluro (X). Los microorganismos anaerobios son capaces de sustituir un átomo de halógeno por un átomo de hidrógeno. Los electrones que intervienen en este proceso se originan de la oxidación de un dador primario de electrones.



Fig. 8.8. Deshalogenación reductiva por hidrogenolisis (sustitución)

-DIHALO-ELIMINACIÓN: Ocurre cuando dos átomos adyacentes de cloruro son desprendidos y se forma un doble enlace entre los átomos de carbono respectivos. La reacción que ocurre se muestra en la figura 8.9. La dihalo-eliminación puede ocurrir tanto en ambientes aerobios como anaerobios. En los casos de PCE y TCE, la deshalogenación reductiva da como resultado la formación de vinilideno y cloruro de vinilo los cuales también son cancerígenos y más volátiles que los compuestos de la misma familia.

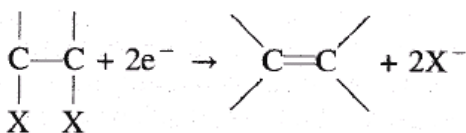


Fig. 8.9. Deshalogenación reductiva por dihalo-eliminación



De los dos procesos de reducción anteriores, el más importante en la biodegradación natural de disolventes altamente clorados es el de dechloración reductiva por hidrogenólisis (sustitución) [Eweis, J.B. 1999, capítulo 6].

Los procesos de dechloración reductiva implican la formación de productos intermedios más reducidos que los compuestos de partida. Estos compuestos intermedios pueden ser a menudo más susceptibles a metabolismos de oxidación que a procesos de reducción. Por ejemplo: los PCE, TCE, TCA son más propensos a reacciones de reducción que de oxidación, mientras que el VC (debido a su bajo estado de oxidación), será más propenso a la biodegradación aerobia como sustrato primario que a su biodegradación mediante dechloración reductiva.

Otros factores que pueden intervenir en el proceso de dechloración reductiva pueden ser: el tipo de dadores de electrones, la presencia de otros aceptores de electrones y factores ambientales (pH, temperatura y disponibilidad de nutrientes).

El hidrógeno, es el sustrato primario (dador de electrones) preferido por los microorganismos dechloradores, de ahí que uno de los aspectos más importantes en la dechloración reductiva sea el aporte de hidrógeno al proceso. El H_2 es producido en la degradación microbiológica de sustratos primarios (lactato, acetato, butirato, etanol, BTEX) por bacterias fermentativas, capaces de producir H_2 mediante catabolismo organotrófico (utilizan compuestos orgánicos como fuente de energía). Las bacterias encargadas de llevar a cabo la dechloración reductiva compiten por el H_2 con otros microorganismos, como los reductores de sulfato o los metanógenos. Cuando la degradación de los dadores de electrones proporciona altas concentraciones de H_2 al medio, los reductores de sulfato y los metanógenos se encuentran más favorecidos a desarrollar su actividad que los dechloradores (las bacterias dehalorespiratorias). Mientras que cuando la degradación de sustratos produce un aporte continuo de H_2 al medio a bajas concentraciones, los dechloradores son los más favorecidos a desarrollar su actividad. Se concluye, que la completa dechloración reductiva aparentemente es favorecida por un aporte continuo de H_2 a concentraciones bajas cuando éste es producido en la degradación biológica de sustratos (propionato o benzoato). Por ello, el tipo de sustrato ó dador de electrones puede ser un factor decisivo en la dechloración reductiva.

En aquellos emplazamientos donde se desarrolla la dechloración reductiva de alquenos se puede observar:

- (1) Producción de eteno, metano, y hierro (II)
- (2) Concentraciones de hidrógeno entre 1-4 nM y concentraciones de oxígeno bajas.

La dechloración reductiva ha sido demostrada bajo condiciones de reducción de nitratos y de hierro (III). Pero las tasas de biodegradación más rápidas se dan bajo condiciones metanogénicas y de reducción de sulfatos.



8.5.2. Por procesos abióticos

Los compuestos clorados también pueden ser degradados por mecanismos abióticos, aunque las reacciones no son completadas y a menudo se forman productos intermedios tan tóxicos como los contaminantes iniciales. Los mecanismos abióticos de atenuación más estudiados y que afectan a los compuestos clorados son hidrólisis y deshidrohalogenación. Las tasas de las reacciones de hidrólisis y de deshidrohalogenación suelen ser bastantes lentas dentro del rango de temperaturas a las que se encuentran las aguas subterráneas.

El inconveniente de estos procesos abióticos es evaluar cuantitativamente su contribución a la degradación de contaminantes en un emplazamiento, ya que en muchas situaciones se verán incubiertos por los de biodegradación. Estos procesos se describen detalladamente en el apartado A.4.4 del anexo A [U.S. EPA, 1998a, p. B4.60-63].

8.6. Degradación de plumas contaminantes

8.6.1. Plumas de hidrocarburos de petróleo

En la figura 8.11 puede observarse una vista en planta de las zonas que se crean en una pluma cuando los hidrocarburos de petróleo se biodegradan [Azadpour-Keely, A., 1999, p. 7]. La figura 8.12 es una vista frontal de las zonas que se crean cuando se biodegrada una pluma de hidrocarburos de petróleo, diferenciadas por los diferentes procesos de aceptación de electrones que se desarrollan [U.S. EPA, 2004a, p. IX-5]. Los procesos de biodegradación aerobia consumen el O_2 disponible, llevando la zona del corazón de la pluma a condiciones anaerobias. En ambas figuras, la zona anaerobia es más extensa que la zona aerobia debido al rápido agotamiento del O_2 , a la baja tasa de reposición de éste, y a la abundancia de aceptores de electrones anaerobios (NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe (III), Mn (IV), y CO_2) (ya que el O_2 es el único aceptor de electrones aerobio). Por ello, la biodegradación anaerobia es comúnmente el proceso dominante. Tanto para los procesos aerobios como para los anaerobios, la tasa de degradación de los hidrocarburos de petróleo estará limitada por la tasa de abastecimiento de los aceptores de electrones, y no por la tasa de utilización de éstos por los microorganismos.

El emplazamiento que representa la figura 8.12 no sería un candidato adecuado para la implantación de la MNA, debido a la presencia de NAPL móvil (contaminantes en fase libre). Una vez eliminado el producto en fase libre, de la máxima extensión posible del subsuelo, dicho emplazamiento podría ser evaluado como un posible candidato a la remediación mediante MNA.



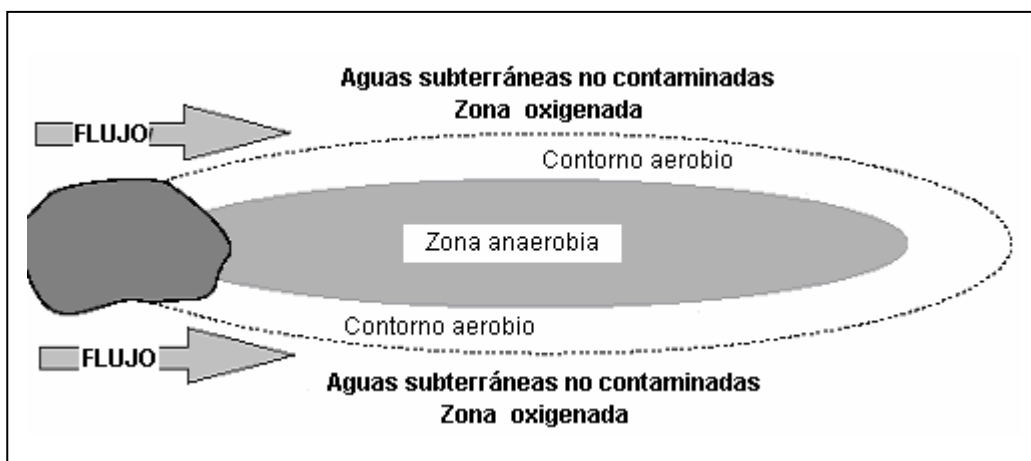


Fig. 8.10. Vista en planta de la atenuación natural de una pluma de hidrocarburos de petróleo

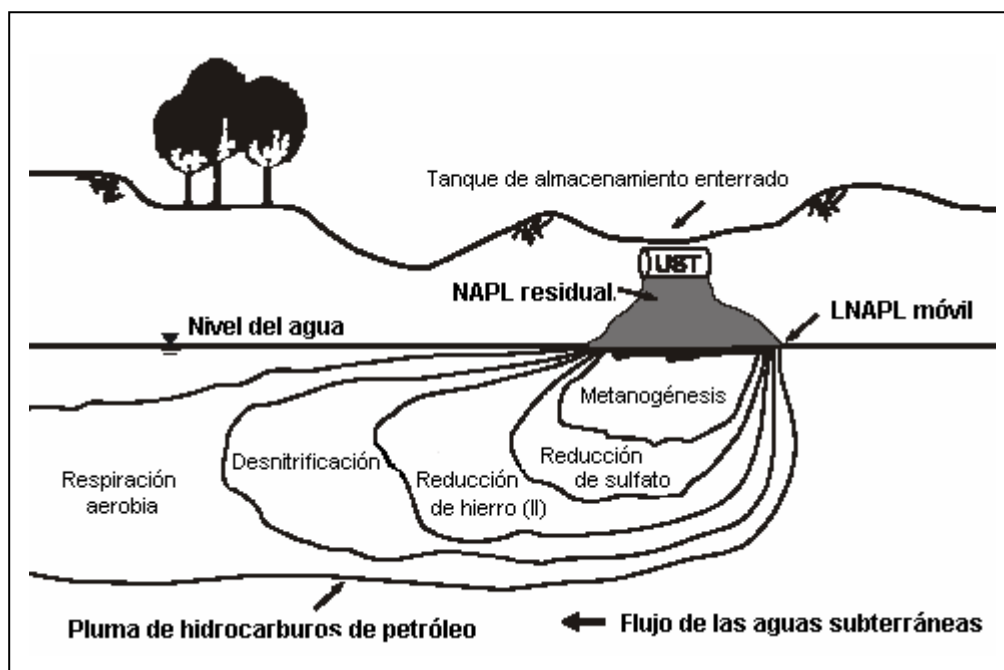


Fig. 8.11. Vista frontal de la atenuación natural de una pluma de hidrocarburos de petróleo



8.6.2. Plumas de disolventes clorados

Las plumas de disolventes clorados pueden presentar tres tipos de comportamientos [U.S EPA, 1998a, p. 26-27] en función de la cantidad de disolventes, la cantidad de carbono orgánico biológicamente disponible en el acuífero como sustrato primario, la distribución y concentración de los aceptores de electrones, y los tipos de aceptores de electrones utilizados por los microorganismos:

- Comportamiento tipo 1: el sustrato primario es el carbono orgánico antropogénico (los disolventes clorados se degradan).
- Comportamiento tipo 2: el sustrato primario es el carbono orgánico natural (los disolventes clorados se degradan).
- Comportamiento tipo 3: las concentraciones de carbono orgánico (natural y antropogénico) son pequeñas (el PCE, TCE y DCE no se degradan).

8.6.2.1. Comportamiento tipo 1

El primer tipo de comportamiento se da cuando el sustrato primario es el carbono antropogénico (por ejemplo: los compuestos BTEX). La degradación microbiológica de dicho carbono antropogénico induce la dechloración reductiva. Al evaluar la atenuación natural de la pluma que presenta el tipo 1, las siguientes preguntas deben formularse:

- ¿El suministro de dadores de electrones es el adecuado para permitir la reducción microbiológica de los compuestos orgánicos clorados? (¿agotarán los microorganismos antes los hidrocarburos alifáticos clorados usados como aceptores de electrones que el carbono antropogénico usado como sustrato primario?) (es decir los microorganismos morirán ahogados pero no muertos de hambre)
- ¿Que competencia tienen los otros aceptores de electrones? (por ejemplo: oxígeno disuelto, nitratos, hierro (III) y sulfatos)
- ¿El cloruro de vinilo (VC) es reducido u oxidado?

El comportamiento tipo 1 resulta en una rápida y extensa degradación de solventes clorados como PCE, TCE, y DCE.

8.6.2.2. Comportamiento tipo 2

Este tipo de comportamiento 2 predomina en las áreas caracterizadas por las altas concentraciones de carbono orgánico natural (autóctono) biológicamente disponible como sustrato primario. La utilización de estas fuentes de carbono impulsa la dechloración reductiva. Las condiciones son generalmente bastante reductoras y hay una rápida degradación de los disolventes altamente clorados.



Al evaluar la atenuación natural de la pluma que presenta el comportamiento tipo 2, las mismas preguntas deben formularse que en el comportamiento tipo 1. En el comportamiento tipo 2 generalmente la biodegradación de los solventes clorados es más lenta que la del tipo 1, pero bajo las condiciones adecuadas, como por ejemplo áreas con altos contenidos en carbono orgánico natural, la degradación de estos compuestos se acelera.

8.6.2.3 Comportamiento tipo 3

El comportamiento tipo 3 predomina en áreas caracterizadas por pequeñas concentraciones de carbono natural y/o antropogénico, y por concentraciones de oxígeno disuelto superiores a 1,0 mg/l. Bajo estas condiciones aerobias, la dechloración reductora de los disolventes altamente clorados no tiene lugar. Los mecanismos más significativos en la atenuación natural de PCE, TCE y DCE son advección, dispersión, y adsorción, mientras que la degradación de los disolventes menos clorados es más rápida. El VC puede oxidarse bajo estas condiciones. Este tipo de comportamiento también se da en aquellas aguas subterráneas que no contienen microorganismos capaces de biodegradar los solventes clorados.

8.6.2.4 Comportamiento Mixto

Una pluma puede presentar los tres tipos de comportamientos anteriores en diferentes regiones de ésta. Este puede ser beneficioso para la atenuación natural total de los hidrocarburos alifáticos clorados.

En el caso en que la pluma presente el comportamiento tipo 1 en la fuente y tipo 3 más allá de ésta. La dechloración reductora del PCE, TCE y DCE se producirá cerca de la fuente, con acumulación de VC (comportamiento tipo 1 y 2). Entonces el VC será oxidado, aguas abajo de la fuente, a dióxido de carbono, bien aeróbicamente o vía reducción del hierro (comportamiento tipo 3). En este tipo de pluma el VC no se acumulará. La secuencia de reacciones que tienen lugar en las plumas que presentan dicho comportamiento mixto es:



Notar que el eteno no se produce en la secuencia 1. Un escenario menos deseable, es aquel en que todos los hidrocarburos alifáticos clorados de la pluma son enteramente biodegradados vía dechloración reductora (comportamiento tipo 1 o tipo 2). La secuencia de reacciones que tienen lugar es:



El inconveniente que presenta la secuencia número 2 es que el cloruro de vinilo (VC) y el dicloroetano (DCE) se degradan más lentamente que el TCE, vía dechloración reductiva, y tienden a acumularse. El VC es degradado más rápidamente vía oxidación (siguiendo la secuencia número 1) que vía dechloración reductora (siguiendo la secuencia número 2). En la secuencia de degradación número 1, el VC y el DCE no se acumularán, sino que se degradarán hasta CO₂. Los compuestos derivados de la degradación (mediante dechloración reductiva) de los contaminantes más altamente clorados tienden más a oxidarse que a reducirse, a menudo se acumulan bajo condiciones de reducción y pueden representar una amenaza a la salud humana y medioambiental

La figura 8.12 muestra dos tipos de escenarios, uno favorable (óptimo) y el otro desfavorable, para la degradación total de los compuestos clorados en una pluma [Brady, P.V., 1999, p. 26]. El caso desfavorable implica la reducción de los compuestos altamente clorados, vía dechloración reductiva, en la fuente de contaminación, y la consecuente acumulación de los productos resultantes de dicha degradación (el VC y el DCE) aguas abajo de la fuente y a lo largo de la pluma. La secuencia que describe la degradación bajo estas condiciones es la número 2. Mientras que el escenario óptimo serían condiciones de reducción cerca de la fuente de contaminación y condiciones de oxidación más allá de la fuente de contaminación. Alrededor de la fuente se degradarían los contaminantes altamente clorados, vía reducción reductiva, mientras que aguas abajo de la fuente se degradarían los contaminantes resultantes de la degradación anterior (VC y DCE) hasta CO₂, vía oxidación, sin la amenaza que representaría para la salud humana y medioambiental la acumulación de dichos compuestos. La secuencia que describe la degradación de los contaminantes clorados bajo estas condiciones es la número 1.

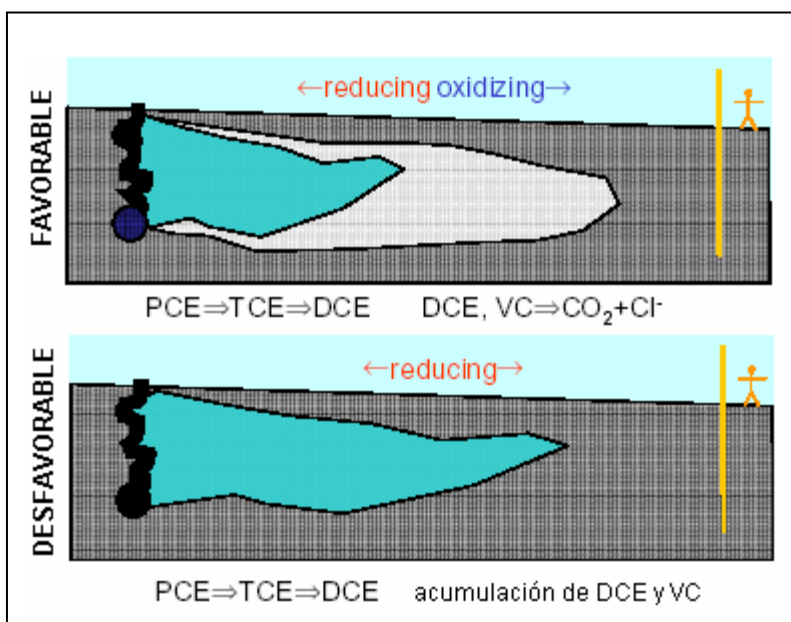


Fig. 8.12. Degradación de una pluma de disolventes clorados bajo condiciones favorables y desfavorables



9. Protocolo para la selección y posterior remediación de un emplazamiento mediante MNA

La finalidad de esta guía es desarrollar un protocolo por fases que permita seleccionar y evaluar, de una manera rápida y económica, que la Atenuación Natural Monitorizada es una opción de remediación apropiada para alcanzar los objetivos de limpieza deseados en un emplazamiento contaminado en un período de tiempo razonable, en base a una valoración del riesgo sobre receptores potenciales. Las fases que se desarrollan a continuación son similares en todos los protocolos existentes (véase tabla 5.1 del subapartado 5.5) y se basan en las tres líneas de evidencia dictadas por la directiva OSWER 9200.4-17P de la EPA (véase subapartado 5.4.2), como se detalla en la tabla 9.1:

Tabla. 9.1. Fases para evaluar la MNA como técnica de remediación de acuerdo con las líneas de evidencia marcadas por la directiva OSWER 9200.4-17P

Fase	Línea de evidencia	Actividad
1	1	Recopilar información disponible del emplazamiento e identificar y recopilar los datos adicionales necesarios
2	1	Evaluar el potencial de NA y desarrollar hipótesis que la fundamenten
3	3	Experimentos de campo y laboratorio
4	2	Simulación de la NA mediante un modelo de transporte para predecir el comportamiento futuro de la pluma
5	2	Confirmar las hipótesis y evaluar el riesgo de las condiciones futuras y presentes de la pluma
6		Plan de monitorización a largo plazo y verificación de la MNA

Las primeras fases se focalizan en la obtención de información sobre el emplazamiento contaminado de acuerdo con la primera línea de evidencia, mientras que las últimas fases se centran en la modelización requerida por la segunda línea de evidencia. Mientras que la tercera línea de evidencia no se contempla en todos los protocolos (es opcional) y se refiere a los estudios biológicos, que bajo condiciones de campo o de laboratorio sirven para demostrar la capacidad de los microorganismos a degradar los contaminantes.



Todas estas fases son similares en todos los protocolos existentes sobre MNA para evidenciar, una vez seleccionada como opción de remediación, que la atenuación de los contaminantes mediante procesos naturales se está desarrollando. Y se pueden agrupar en 3 etapas principales:

- *Identificación inicial de la aplicabilidad de la atenuación natural monitorizada*

El objetivo de esta etapa es poder decidir de forma rápida si la MNA es potencialmente aplicable en el emplazamiento contaminado, y se incluye la fase 1 “Recopilación de datos” y la fase 2 “Identificación inicial del emplazamiento” (véase apartado B.1 y B.2 del anexo B).

- *Evaluación detallada de la efectividad de la atenuación natural monitorizada*

El objetivo de esta fase es aportar más detalles que confirmen que la MNA es muy probable que sea efectiva en el emplazamiento contaminado. Se determinará si mediante la MNA las concentraciones de los contaminantes se reducirán lo suficientemente, según las condiciones del lugar y las características de los contaminantes. En esta etapa se incluyen la fase 3 “Caracterización del emplazamiento”, la fase 4 “Construcción de un modelo conceptual” y la fase 5 “Simulación de los procesos de atenuación natural” (véase los apartados B.3, B.4 y B.5 del anexo B).

- *Elaboración del programa de monitorización y del plan de contingencia*

Una vez se ha determinado la probable efectividad de la MNA, se evaluará si el programa de monitorización propuesto es adecuado y suficiente. En el momento en que la monitorización indique que la MNA no será efectiva para alcanzar los objetivos de remediación en un período de tiempo razonable, se implementará una técnica de remediación más agresiva. Véase la fase 6 “Programa de monitorización y plan de contingencia” del apartado B.6 del anexo B.

En el anexo C se pueden consultar tres árboles de decisión relativos a las tres etapas anteriores.

Dado un emplazamiento contaminado en la figura 9.1 se muestra un árbol de decisión para:

- 1) seleccionar la MNA como opción de remediación valorando previamente el riesgo de sobre la salud y seguridad humana, y los ecosistemas; y
- 2) evaluar y demostrar la efectividad de la MNA para alcanzar los objetivos de remediación fijados
- 3) o bien seleccionar otras opciones de remediación alternativas o complementarias a la MNA.



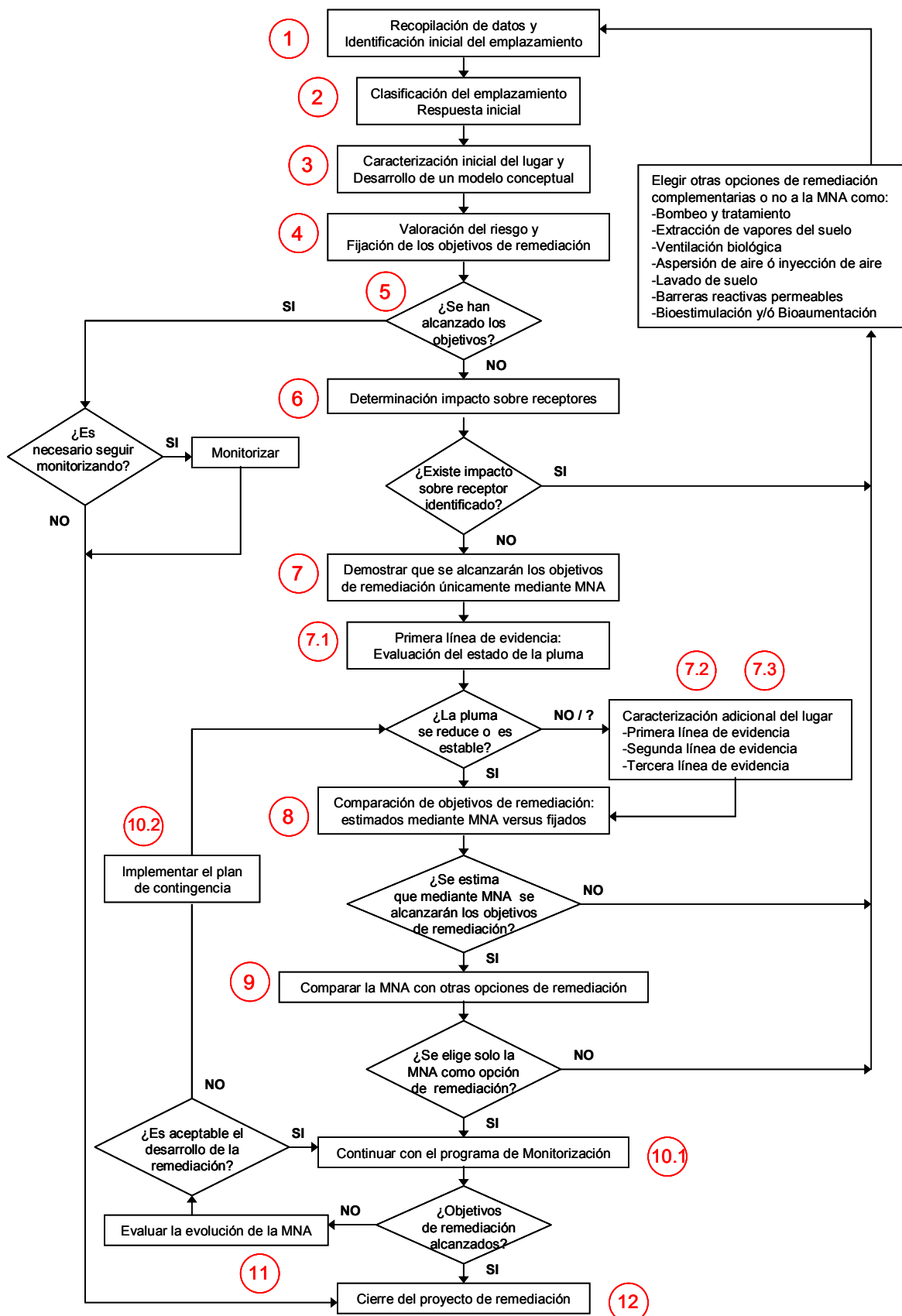


Fig. 9.1. Árbol de decisión para evaluar la MNA como opción de remediación



9.1. Recopilación de datos e Identificación inicial del emplazamiento

El objetivo de este primer paso es poder decidir de forma rápida si la MNA será potencialmente aplicable en un emplazamiento contaminado. Reconocer aquellos ambientes geoquímicamente aptos o aparentemente apropiados en los cuales los procesos de degradación de los contaminantes (detallados en el capítulo 8) puedan tener lugar. Será necesario recopilar información sobre:

1) *Naturaleza, extensión y magnitud de la contaminación*

- Instalación de pozos de monitorización (en especial a lo largo de la dirección del flujo de las aguas subterráneas) y muestreo de las aguas subterráneas para determinar la concentración inicial de contaminantes en el emplazamiento
- Identificación de la fuente(s) de contaminación y fecha de inicio del derrame
- Presencia de contaminante en fase libre
- Profundidad a las aguas subterráneas contaminadas y al suelo contaminado

2) *Estudio de la geología e hidrogeología de los emplazamientos*

- Datos sobre la elevación de superficies potenciométricas/ nivel freático.
- Profundidad a las aguas subterráneas y dirección de su flujo
- Composición del suelo (limo, arcilla, arena, grava) mediante sondeos de rotación con recuperación de muestra en continuo del terreno
- Conductividad hidráulica mediante tests de bombeo y gradiente hidráulico mediante ensayos con trazadores.
- Porosidad del subsuelo (matriz del acuífero)
- Cálculo de la velocidad de infiltración de las aguas subterráneas

3) *Existencia y localización de receptores potenciales* como pozos de abastecimiento públicos, puntos de descarga a aguas superficiales, descarga de vapores a espacios confinados...

Para información más detallada de este primer paso consultar apartados B.1 “Recopilación de datos” y B.2 “Identificación inicial del emplazamiento” del anexo B.



9.2. Clasificación del emplazamiento y respuesta inicial

El emplazamiento contaminado en estudio se debe clasificar, de acuerdo con los primeros datos recopilados, según si la amenaza que representa sobre los receptores (salud y seguridad humana y ecosistemas) es: inmediata, a corto plazo (0 a 2 años), a largo plazo (más de 2 años), o no demostrable. Las condiciones que deben darse para clasificar el emplazamiento en uno de estos 4 escenarios han sido fijadas previamente y se ha propuesto una respuesta inicial para cada una de las situaciones. Como ejemplo, véase en el anexo G, la Tabla 1 de la Guía E 1739-95 [ASTM, 1995, p7].

La respuesta inicial está focalizada en tomar medidas que eliminen y/o minimicen impactos potenciales inmediatos o futuros sobre la salud y seguridad humana, y sobre los ecosistemas. Dependiendo de las condiciones del lugar se pueden citar las siguientes medidas/acciones iniciales: prevenir que continúen los derrames, evitar las exposiciones a los contaminantes (en fase vapor, disuelta o libre), mitigar el peligro de explosión, recuperar contaminantes en su fase libre, ó simplemente monitorizar las aguas subterráneas para asegurarse que el riesgo no aumenta por encima de los niveles aceptables,...

9.3. Caracterización del emplazamiento y desarrollo de un modelo conceptual preliminar

El primer paso (apartado 9.1) consistía en recopilar datos existentes del lugar antes de iniciar cualquier actividad de caracterización. De este modo, se identifican rápidamente las primeras carencias de datos del lugar contaminado, y se fijaba la ubicación más óptima de puntos de muestreo adicionales. Durante la fase de caracterización de un lugar, se persigue:

1. Recoger todos los datos necesarios para determinar si los procesos de atenuación natural se desarrollaran a unas tasas de actuación suficientes para alcanzar los objetivos de remediación, en un período de tiempo razonable; y
2. Aportar datos suficientes del lugar, tanto hidrogeológicos, químicos y biológicos, para construir un modelo que permita predecir la extensión futura de la pluma y las concentraciones de los contaminantes en ella.

Para consultar que parámetros (hidrogeológicos, químicos y biológicos) se recomiendan medir para caracterizar un emplazamiento contaminado consultar las tablas B.3 y B.4 del apartado B.3.1 "Parámetros necesarios para la caracterización según protocolos técnicos" del anexo B [Sinke, A.J.C, 2001, p.115-116], y el apartado B.4.2.1 "Cálculo de los parámetros del acuífero" ó bien la Tabla X2.1 de la Guía E 1943 -98 [ASTM, 1998, p.15-16] del anexo H.



Los tipos de análisis y los métodos analíticos que deben realizarse en el suelo, gases del suelo, matriz del acuífero y aguas subterráneas se detalla en la tabla B.6 del apartado B.3.4 “Protocolo analítico: tipos y métodos de análisis” del anexo B [U.S. EPA, 1998a, p. 16-22].

Los tipos de análisis a realizar en suelos y en gases del subsuelo contaminados se detallan en el apartado B.3.2 “Caracterización de los materiales del subsuelo y de la matriz del acuífero” del anexo B, y son: compuestos orgánicos volátiles en suelo; contenido en carbono orgánico total del suelo; oxígeno y dióxido de carbono en gases del suelo; y compuestos orgánicos volátiles en gases del suelo. Los parámetros a analizar en aguas subterráneas contaminadas se describen en el apartado B.3.3 “Caracterización de las aguas subterráneas” del anexo B, y son: compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles; oxígeno disuelto; nitratos; hierro (II); sulfatos; metano; alcalinidad; potencial de oxidación-reducción; hidrógeno disuelto; pH, temperatura y conductividad; y cloruro.

No todos los parámetros listados deben ser caracterizados únicamente los que aporten información relevante para la evaluación de la atenuación natural en el emplazamiento en estudio. A modo de resumen, la tabla 9.2 recopila todos los datos que deben recogerse durante la fase de caracterización del emplazamiento, y su importancia en el proceso de evaluación de la efectividad de la MNA [U.S EPA, 2004b, p. IX-25-28]. Estos datos serán necesarios para calcular las tasas de atenuación de los contaminantes en pasos posteriores, y estimar el tiempo necesario para alcanzar los objetivos de remediación.

Tabla 9.2. Datos necesarios para evaluar la efectividad de la MNA

Datos procedentes de la caracterización del emplazamiento utilizados para evaluar la efectividad de la Atenuación Natural Monitorizada en aguas subterráneas	
Datos característicos del emplazamiento	Aplicación
Dirección y gradiente del flujo de las aguas subterráneas Conductividad hidráulica	Estimar la tasa de migración de la pluma
Caracterización de la litología	Definir las trayectorias preferentes de flujo
Espesor del acuífero	Estimar las tasas de volatilización y modelizar el flujo de las aguas
Profundidad a las aguas subterráneas	Estimar las tasas de volatilización
Rango de fluctuaciones del nivel del agua	Evaluar: el potencial de alcanzar la fuente; la influencia sobre las concentraciones de las aguas subterráneas; y la variación de la dirección del flujo
Delineación de la fuente de contaminación y la pluma	Comparar la extensión esperada sin MNA a la extensión actual
Datos de descarga de contaminantes	Estimar la extensión de migración de la pluma



Concentraciones históricas a lo largo del eje de la pluma desde la fuente	Evaluar el estado de la pluma (es estable, se atenúa, o se expande)
Niveles de fondo de los aceptores de electrones aguas arriba de la fuente y de la pluma	Determinar la capacidad asimilativa del acuífero
Indicadores geoquímicos de la MNA: alcalinidad, dureza, pH, Fe(II), Mn(II), SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 , CH_4 , H_2 (opcional), y ORP (los dos últimos indicadores medir dentro y fuera de la pluma contaminante)	Evaluar los mecanismos y la efectividad de los procesos de MNA
Localizaciones de las áreas más cercanas de recarga de las aguas subterráneas (acequias, estanques, presas,...)	Identificar áreas de aeración natural de las aguas subterráneas

La caracterización del emplazamiento permitirá elaborar un modelo conceptual que incluya: fuente(s) contaminación; distribución tridimensional de los contaminantes de interés y su impacto sobre las aguas subterráneas, y extensión de la pluma contaminante; unidades geológicas que influyan en la migración de la contaminación; profundidad a las aguas subterráneas, dirección del flujo y velocidad; localización de receptores potenciales y vías de migración. Para elaborar dicho modelo [U.S EPA, 1998a, Apéndice C-2] será necesario preparar:

- Registros litológicos: Son necesarios para representar un modelo estratigráfico del lugar (véase apartado B.4.1.1 del anexo B)
- Secciones hidrogeológicas: Son representaciones gráficas útiles para localizar unidades transmisivas y no transmisivas, el nivel freático y las fuentes de contaminación, y para identificar trayectorias preferentes de migración de la contaminación. En el apartado B.4.1.2 del anexo B se muestra un ejemplo de sección hidrogeológica.
- Mapas potenciométricos y de flujo: Este tipo de mapas son útiles para determinar la dirección del flujo de las aguas subterráneas y los gradientes hidráulicos, parámetros que influenciarán en la dirección y en la tasa de migración de los contaminantes. En el apartado B.4.1.3 del anexo B se muestran ejemplos de mapa de superficie potenciométrica y de flujo.
- Mapas isopletas de los contaminantes: Un mapa isopleta visualiza la distribución de una variable conectando mediante líneas los puntos de igual valor. En este caso, serán puntos de igual concentración de contaminantes. Este tipo de mapas permite interpretar la distribución, el transporte y la degradación de los contaminantes en el subsuelo. Y son útiles ya que proporcionan valores sobre las concentraciones de los contaminantes que pueden ser directamente introducidos en los modelos de simulación. En el apartado B.4.1.4 del anexo B se explica como se elaboran y en el apartado B.4.1.6 del anexo B se incluyen ejemplos de mapas isopletas.



- Mapas isopachs de los contaminantes (NAPL): Un mapa isopach muestra el espesor y la distribución de los contaminantes en fase NAPL, tanto móvil como residual. En el apartado B.4.1.5 del anexo B se muestra un ejemplo de un mapa isopach, y se incluye también un ejemplo de cómo calcular el espesor real de NAPL's en fase móvil.
- Mapas isopleas de dadores de electrones, de aceptores de electrones, de productos metabólicos, de alcalinidad total, de potencial ORP, de hidrógeno (si existen datos): Estos mapas isopleas serán útiles porque constituyen una evidencia visual de que la degradación de los contaminantes se está desarrollando. Además permiten establecer la relación existente entre la pluma contaminante y los procesos finales de aceptación de electrones predominantes en el medio. En el apartado B.4.1.6 del anexo B se detallan algunas relaciones que se pueden establecer entre los diferentes mapas en relación a la biodegradación de los contaminantes. También se incluyen ejemplos de mapas isopleas.

Los componentes/contaminantes de interés a remediar se seleccionarán de acuerdo con: las vías de exposición en el emplazamiento en estudio, concentraciones, movilidades, propiedades toxicológicas, y características como olor, gusto... En el apéndice X1 de la Guía E 1739-95 [ASTM, 1995, p.11-21] del anexo G se especifica como seleccionar que componentes deben ser remediados por su interés desde el punto de vista del riesgo (sustancias cancerígenas y sustancias con efectos sistemáticos).

9.4. Valoración del riesgo y fijación de objetivos de remediación

Para hacer un estudio de valoración del riesgo de la contaminación sobre la salud y seguridad humana, y los ecosistemas se recomienda seguir la Guía E 1739-95 del anexo G de la ASTM. En una primera fase se calculan los RBSL's (Niveles de referencia del riesgo) que son concentraciones de referencia en suelo [$\mu\text{g}/\text{kg}$], aire [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] y aguas subterráneas [mg/l] aceptables desde el punto de vista del riesgo para los diferentes contaminantes y según las vías de exposición (inhalación, volatilización, ingestión...) y los diferentes escenarios receptores (residencial ó comercial/industrial). Como ejemplo, véase tabla X.2.1 de la Guía E 1739-95 del anexo G.

Como niveles objetivo y para calcular las concentraciones de referencia de riesgo (RBSL's) se fijan las siguientes situaciones de riesgo como aceptables. La situación de riesgo aceptable para las sustancias cancerígenas (como puede ser el Benceno y el Benzo(a)pyreno) se establece en aquellas en que la frecuencia esperada de aparición de cáncer en la población expuesta no excede en uno por cada 10.000 casos ó en la situación más restrictiva que no excede en uno por cada 1.000.000 casos.



Para las sustancias de efectos sistemáticos (como por ejemplo el Etilbenceno, Tolueno, Xileno, y Naftaleno) se asume que la situación de riesgo es aceptable cuando el cociente entre la dosis de exposición a largo plazo y la dosis mínima admisible es inferior a 1.

Los RBSL's son valores de concentración genéricos, ya que se calculan con valores no específicos del emplazamiento. Las ecuaciones para calcular los valores de concentración se presentan en las tablas X.2.2 y X.2.3 de la Guía E 1739-95 del anexo G, y los parámetros necesarios se detallan en las tablas X.2.4, X.2.5, X.2.6 y X.2.7 de la misma guía.

Los objetivos de remediación de un emplazamiento contaminado se establecen en base a la protección de los humanos y de los ecosistemas. Éstos pueden presentarse como:

- Valores de concentración objetivo en puntos específicos a lo largo de la pluma: Estos valores de concentración objetivo se fijan en los niveles/concentraciones de referencia calculados a partir de un primer estudio previo de valoración del riesgo. La concentración de los contaminantes en el emplazamiento debe ser inferior a los RBSL's (Niveles de riesgo específicos del emplazamiento).
- Criterios a demostrar: como pueden ser la contención de la pluma o la reducción de la concentración de los contaminantes en el tiempo dentro de la pluma o a lo largo de ella desde la fuente de contaminación.

Los períodos de tiempos asociados a los objetivos de remediación fijados es otra de las variables que debe estar presente en un proyecto de remediación. La opción de la atenuación natural para alcanzar los objetivos de remediación establecidos lleva asociado la evaluación de la necesidad de implantar medidas de control sobre la fuente de contaminación (como eliminación física, tratamiento y estabilización) con tal de acortar el tiempo de remediación y dar viabilidad al proyecto.

9.5. Comparación de las condiciones del lugar con los objetivos de remediación fijados

Si las concentraciones de los contaminantes de interés en el emplazamiento en estudio son inferiores a las concentraciones fijadas como objetivo (en este caso igualadas a los RBSL's) únicamente se deberá decidir si es necesario continuar monitorizando el emplazamiento y durante cuánto tiempo. Al finalizar dicha monitorización, si es necesaria, se puede proceder al cierre del proyecto de remediación, puesto que la contaminación presente no representa amenaza sobre los receptores.

Si por el contrario, las concentraciones de los contaminantes de interés en el emplazamiento en estudio son superiores a las concentraciones fijadas como objetivo (y en este caso igualadas a los RBSL's) será necesario precisar si la contaminación impactará sobre receptores localizados en el lugar.



9.6. Determinación del no impacto sobre receptores identificados

Para precisar si la contaminación impactará sobre receptores identificados en el emplazamiento será necesario llevar a cabo un segundo estudio de valoración del riesgo más definido que el primero, basado en las condiciones específicas del lugar (fuentes de contaminación primarias y secundarias, mecanismos de transporte de los contaminantes, vías de exposición viables, y receptores potenciales). La finalidad del estudio es desarrollar los SSTL (Niveles objetivo específicos) basándose en la atenuación medida y estimada de los contaminantes de interés desde la fuente de contaminación, mediante modelos matemáticos. El desarrollo de este estudio se detalla en la Guía E 1739-95 del anexo G. La diferencia entre los RBSL's y los SSTL's es que estos últimos son valores de concentración aceptables de los contaminantes según la distancia a la fuente y el tipo de suelo. Como ejemplo, véase tabla X.5.4 de la Guía E 1739-95 del anexo G. Para la evaluación tanto de RBSL's como de SSTL's se utilizan modelos predictivos sobre la migración de solutos (listados en la tabla X3.1 de la Guía E 1739-95 del anexo G como expresiones analíticas) ó sobre la valoración de la exposición, riesgo y dosis.

Si del estudio anterior se concluye que la contaminación no representa amenaza para la salud humana y ecosistemas (el potencial de impacto a corto plazo de la contaminación sobre los receptores identificados es bajo) se procederá a evaluar la viabilidad de la Atenuación Natural Monitorizada como opción única para alcanzar los objetivos de remediación fijados en dicho emplazamiento.

Si por el contrario, del estudio anterior se concluye que existe potencial de impacto inmediato sobre un receptor localizado aguas abajo de la fuente, se deberán proponer y elegir otras acciones de remediación, puesto que la implementación únicamente de la MNA no es apropiada ni suficiente para la restauración del lugar hasta las concentraciones objetivo.

9.7. Demostrar que se alcanzarán los objetivos de remediación mediante MNA

La efectividad de la MNA como opción de remediación en un emplazamiento para alcanzar los objetivos de limpieza fijados se demuestra a partir de tres líneas de evidencia marcadas por la directiva 9200.4-17 de la OSWER y detalladas más ampliamente en el subapartado 5.4.2 de este documento.



9.7.1. Primera línea de evidencia: evaluar el estado de la pluma

- 1) Demostrar que la pluma se reduce o que es estable

Demostrar en base a los datos históricos de concentración de contaminantes, obtenidos de los puntos de monitorización adecuadamente localizados (a lo largo de la dirección del flujo de las aguas subterráneas), que la pluma es estable o que se reduce. Para ello se aconseja:

- Realizar rondas de muestreo en todos los pozos de monitorización periódicas por ejemplo cada 3 meses durante dos años
- Recopilar datos periódicos sobre la elevación del nivel freático (mínimo cada 4 meses para detectar variaciones según las estaciones del año)
- Elaborar mapas isopleas (contornos de igual concentración)
- Graficar el logaritmo natural de la concentración en los pozos versus tiempo (determinación de una regresión de tipo lineal, si la pendiente es cercana a 0 la pluma es estable)
- Graficar concentración versus distancia (pozos localizados a lo largo de la línea central del pluma)
- Analizar los datos y gráficos, y caracterizar el comportamiento de la pluma

9.7.2. Segunda línea de evidencia: indicadores geoquímicos y cálculo de la tasa de atenuación

El objetivo que persigue esta segunda línea de evidencia es el mismo que persigue la primera línea de evidencia: demostrar la remediación del emplazamiento mediante atenuación natural. Por ello, si los datos históricos obtenidos de los puntos de monitorización son insuficientes para evaluar el estado de la pluma, y por tanto la primera línea de evidencia resulta ser inconclusiva o inadecuada para demostrar que el emplazamiento será remediado mediante MNA, será necesario:

- 1) Medir y evaluar los siguientes parámetros geoquímicos (véase tabla 9.3) en las aguas subterráneas que indiquen que la biodegradación se está desarrollando (transformación biológica de los contaminantes que más contribuye a la atenuación natural).

Las concentraciones de oxígeno disuelto definen si las condiciones del acuífero son aerobias o anaerobias. El potencial redox identifica condiciones de oxidación respecto a las de reducción. El nitrato y el sulfato actúan como aceptores de electrones una vez se ha consumido el oxígeno. El dióxido de carbono, metano, ión ferroso y manganeso son productos de la biodegradación aerobia o anaerobia de los hidrocarburos de petróleo.



Tabla 9.3. Parámetros geoquímicos a muestrear

Parámetros indicadores de la biodegradación		
Oxígeno disuelto [O ₂]	Nitrato [NO ₃]	Alcalinidad
pH	Sulfato [SO ₄ ²⁻]	Metano [CH ₄]
Temperatura	Potencial redox (ORP)	Dióxido de carbono [CO ₂]
Conductividad	Manganeso [Mn ²⁺]	Ión ferroso [Fe ²⁺]
Hidrógeno [H ₂]	Cloruro [Cl]	Sulfuro de hidrógeno [H ₂ S]

La relación de cada uno de estos parámetros con la biodegradación de los contaminantes (hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados) se detalla en el apartado B.3.3 “Caracterización de las aguas subterráneas” del anexo B y los métodos analíticos a utilizar en el apartado B.3.4 del anexo B. También en la tabla X4.1 de la Guía E 1943 del anexo H se detallan los parámetros a muestrear y métodos a utilizar para evaluar la remediación de las aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo de acuerdo con la primera y segunda línea de evidencia.

Es aconsejable representar cada uno de dichos parámetros junto con la concentración de contaminante versus la distancia (tomando como $x=0$ la fuente de contaminación), en una misma gráfica, con tal de analizar y establecer correlaciones entre los parámetros medidos y la concentración de contaminantes. Por ejemplo, en el caso concreto en que la contaminación sea por BTEX, la relación entre la concentración de contaminante y concentración de aceptores electrones ó productos metabólicos es la siguiente:

[BTEX]	[O ₂]	[NO ₃]	[Mn ²⁺]	[Fe ²⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[CH ₄]
Alta	Baja	Baja	Alta	Alta	Baja	Alta
Baja	Alta	Alta	Baja	Baja	Alta	Baja

En el caso que la contaminación sea por disolventes clorados que se biodegradan vía de cloración reductiva las relaciones anteriores se mantienen igual solamente añadir que la concentración de hidrógeno disuelto aumentaría dentro de la pluma mientras que fuera de la pluma no se detectaría o estaría presente a concentraciones pequeñas.

2) Estimar la tasa de atenuación natural (k [tiempo⁻¹]) mediante técnicas gráficas y de regresión exponencial.

Se asume que la tasa de atenuación natural (k) es decreciente de primer orden y se calcula en base a las ecuaciones 9.1 y 9.3 dependiendo del estado de la pluma:



a) *la pluma se reduce:*

$$C(t) = C_i e^{-(kt)} \quad (\text{Ec. 9.1})$$

$C(t)$ [ML³] = concentración en el tiempo, t [T]

C_i = concentración en $t = 0$

k = tasa de atenuación de primer orden [T⁻¹]

Las tasas de atenuación k , a menudo se expresan en función del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del compuesto según la ecuación 9.2:

$$\lambda_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (\text{Ec. 9.2})$$

Para hallar la tasa de atenuación (k), graficar la concentración del contaminante en el eje “y” en escala logarítmica versus el tiempo en el eje “x” para un o varios pozos de monitorización, y determinar la ecuación definida por la regresión de tipo exponencial ($y = a e^{bx}$) cuya pendiente (b) coincide con la tasa de atenuación (k) pero en valor positivo.

b) *la pluma es estable:* t se sustituye por x/v , tiempo que tarda en recorrer las aguas subterráneas una distancia x desde la fuente de contaminación.

$$C(x) = C_0 e^{-\left(k\frac{x}{v}\right)} \quad (\text{Ec. 9.3})$$

$C(x)$ [ML³] = concentración a la distancia x [L]

C_0 = concentración en $x = 0$

k = tasa de atenuación de primer orden [T⁻¹]

v = velocidad de infiltración de las aguas subterráneas [L/T]

Para hallar la tasa de atenuación (k) graficar la concentración del contaminante en el eje “y” en escala logarítmica versus la distancia en el eje “x” de 3 o más puntos de monitorización localizados en la dirección del flujo de las aguas subterráneas contaminadas. Determinar la ecuación definida por la regresión de tipo exponencial ($y = a e^{bx}$) cuya pendiente (b) coincide con el término $(-k/v)$. Conociendo la pendiente de la recta de regresión (b) y la velocidad de infiltración de las aguas subterráneas (v_x) se puede calcular la tasa de atenuación k .

Evaluar en ambas situaciones (1) y (2) el valor de R^2 , significativo desde el punto de vista de lo bien que se ajusta la recta de regresión de tipo exponencial a los puntos graficados y por lo tanto de si la tasa de atenuación sigue un modelo de primer orden decreciente.

Estos cálculos se describen más detalladamente en el apartado B.4.2.3. “Cálculo de las constantes de biodegradación” del anexo B.



Los cálculos sobre la tasa de atenuación natural en plumas estables y que se reducen se muestran gráficamente en la figura 9.2. En el caso de que se deseara calcular la tasa de biodegradación λ [día⁻¹] en base a las ecuaciones 9.1 y 9.3, únicamente se deberían calcular las concentraciones corregidas de los contaminantes por los efectos de la dilución, sorción y dispersión utilizando un compuesto traza conservativo (orgánico o inorgánico), tal y como se detalla y se ejemplifica en el apartado B.4.2.3.2 "Evidencia cuantitativa de la biodegradación de los contaminantes: Compuestos traza (orgánicos e inorgánicos)"

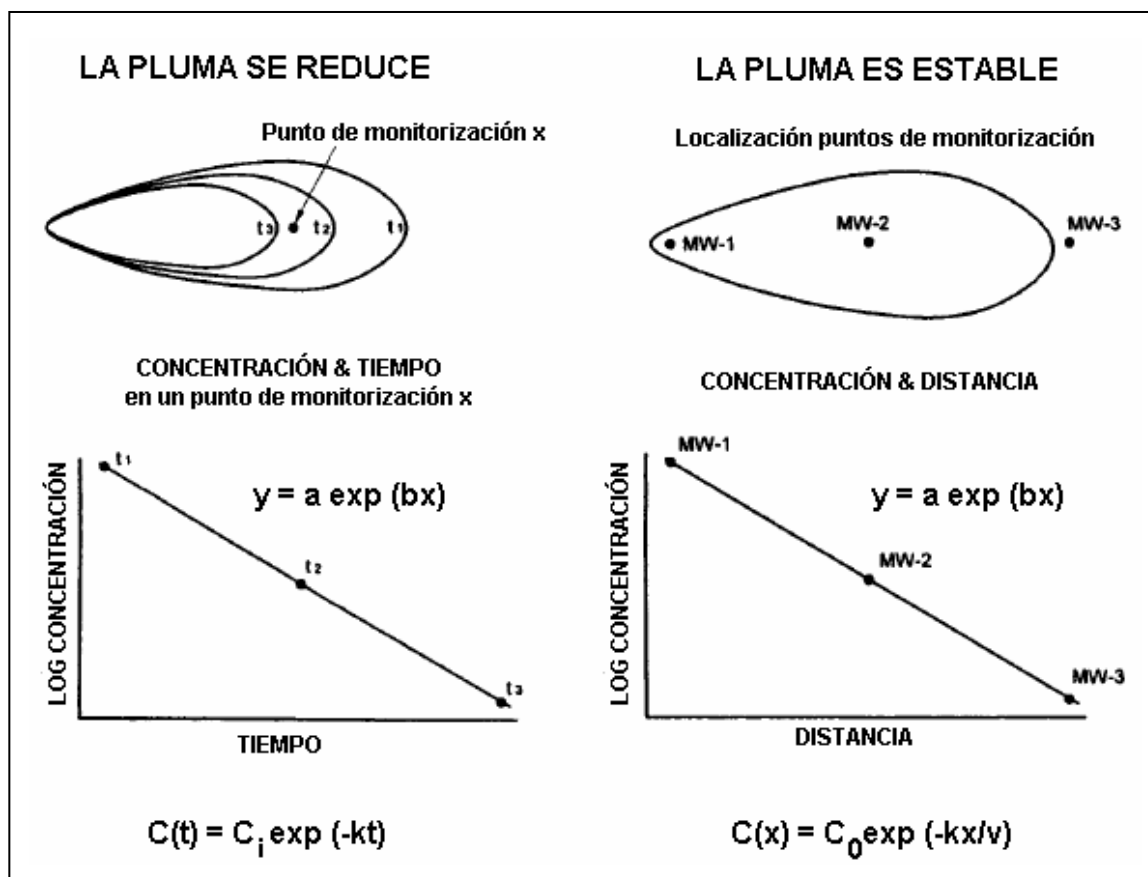


Fig. 9.2. Cálculo de la tasa de atenuación en plumas estables o que se reducen

9.7.3. Tercera línea de evidencia: Modelización y simulación de la biodegradación

- 1) Modelización del transporte de contaminantes, y/o
- 2) Estimación de la capacidad asimilativa del emplazamiento, y/o
- 3) Estudios microbiológicos



Normalmente, esta tercera línea de evidencia es opcional y únicamente es útil evaluarla para un pequeño porcentaje de emplazamientos en los que tanto la primera como la segunda línea de evidencia han sido inconclusivas para demostrar la eficacia de la remediación del emplazamiento mediante MNA.

1) *Modelización del transporte de contaminantes en el medio*

a) Modelos de simulación computerizados (analíticos y numéricos)

La modelización computerizada de la atenuación natural es una herramienta que, a partir de datos específicos del emplazamiento, permite predecir el destino y el transporte de los contaminantes por procesos físicos, químicos y biológicos. Existen varios modelos de transporte para simular la migración y la atenuación de contaminantes bajo la influencia de procesos como la advección, dispersión, sorción y biodegradación. La tabla 9.4 describe las características de los modelos más comúnmente utilizados.

Tabla 9.4. Modelos de simulación de la Atenuación Natural

	Modelo	Dimensión	Descripción	Autor
MODELOS NUMÉRICOS	BIOPLUMEII	2	Biodegradación aerobia mediante el modelo de primer orden decreciente o por reacción instantánea.	Rifai et al. 1988
	BIOPLUMEIII	2	Biodegradación aerobia y anaerobia.	Rifai et al. 1997
	MODELO RT3D	3	Simulación de la atenuación natural de los disolventes clorados.	Sun et al. 1996
MODELOS ANALÍTICOS	BIOSCREEN	1	Simulación de la atenuación natural de los contaminantes mediante el modelo de primer orden decreciente o por reacción instantánea.	Newell et al. 1996
	BIOCLHOR	1	Simulación de la atenuación natural de los disolventes clorados.	Aziz et al. 1999

Los modelos numéricos pueden simular sistemas más complejos que los que simulan los modelos analíticos. En el apartado B.5.2 del anexo B se detallan: las características de cada uno de estos modelos, las ecuaciones matemáticas que los rigen, y el tipo de datos que deben introducirse [Bedient P.B., et al., 1999, p.247-284]. Su utilización es útil para obtener respuestas sobre:



- la migración de la pluma en el espacio: ¿Cómo de lejos la pluma contaminante se extendería si no se implanta una técnica de remediación activa o si no se procede a la eliminación de la fuente?
- la duración de la pluma en el tiempo: ¿Cuánto tiempo persistirá la pluma antes de que los procesos de atenuación natural causen su disipación?

En el apartado B.5.3 del anexo B se muestra un ejemplo de simulación de la atenuación natural de un emplazamiento contaminado por disolventes clorados utilizando el modelo computerizado BIOSCREEN [U.S EPA, 1998b, p. 5.1-5.22].

- b) Ecuación que modela el transporte de contaminantes en 1-D incluyendo los procesos de advección, dispersión, sorción y biodegradación.

En el caso concreto en que se desee evaluar la contribución de la biodegradación a la tasa de atenuación total del contaminante (k [tiempo^{-1}]), se debe resolver primeramente la ecuación 9.4 [ASTM, 1998, p. 28-33] que describe el transporte de contaminantes en una dimensión (a pesar de que también existen modelos analíticos para 2 y 3 dimensiones) incluyendo los procesos de advección, dispersión, sorción y biodegradación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \lambda C \quad (\text{Ec. 9.4})$$

D_x [L^2/T] = coeficiente de dispersión (se considera constante e independiente de x y se iguala al producto de α_x por v_x)

α_x [L] = dispersividad longitudinal

v_x [L/T] = velocidad de infiltración de las aguas subterráneas en la dirección x

R (-) = coeficiente de retardo (es el cociente entre la velocidad de las aguas subterráneas (v_x) y la velocidad del contaminante (v_c))

λ [T^{-1}] = tasa decreciente total

Los términos dentro del corchete definen el transporte del soluto por advección y dispersión, y el coeficiente de retardo "R" está asociado a los procesos de sorción. Se ha demostrado que la volatilización solo contribuye en un 5% a la atenuación del contaminante disuelto, por ello se desprecia y se asume que la tasa decreciente se atribuye únicamente a la biodegradación del contaminante representada por el término " λC " de la ecuación anterior. También se asume que la degradación ocurre en la fase acuosa y sorbida a la misma tasa.

Resolviendo la ecuación diferencial 9.4, se halla una solución analítica (ecuación 9.5) en una dimensión del tipo:



$$C(x) = C_0 \exp(mx), \text{ siendo } m = \left(\frac{1}{2\alpha_x}\right) \left[1 - \left(1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (\text{Ec. 9.5})$$

$$C(x) = C_0 e^{-\left(\frac{k}{v_x}\right)x} \quad (\text{Ec. 9.6})$$

que comparando con la ecuación 9.6 utilizada para calcular la tasa de atenuación (k) en el caso de una pluma estable, se concluye que:

$$m = -\frac{k}{v_x}$$

aislando λ de las expresiones anteriores se obtiene que la constante de degradación de primer orden, en el caso de una pluma estable, se calcula mediante la ecuación 9.7:

$$\lambda = \left(\frac{v_c}{4\alpha_x}\right) \left(\left[1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x}\right)\right]^2 - 1 \right) \quad (\text{Ec. 9.7})$$

λ [tiempo⁻¹] = tasa ó constante de degradación de primer orden

y en el caso en que se considere que el decrecimiento de contaminante solo ocurre en la fase acuosa $v_c = v_x$. El valor de k (tasa de atenuación) se determina a través de la pendiente de la recta de regresión de tipo exponencial que se obtiene de representar la concentración en escala logarítmica del contaminante versus la distancia a la fuente de contaminación.

Los valores típicos de λ (tasa de degradación de primer orden) varían entre 0,001 y 0,01 día⁻¹. Y los valores típicos para α_x varían entre 1 y 6 metros.

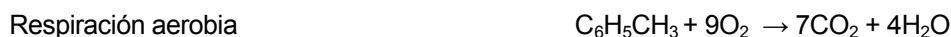
En el anexo I se incluye un documento "Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies. EPA/540/S-02/500 [US EPA, 2002] que detalla como calcular las tasas de atenuación k [tiempo⁻¹] y las tasas de biodegradación λ [tiempo⁻¹] de los disolventes clorados e hidrocarburos de petróleo.

2) Estimación de la capacidad asimilativa del emplazamiento

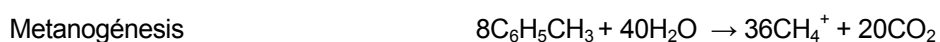
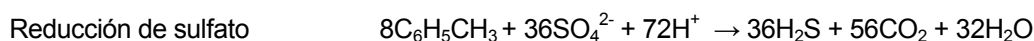
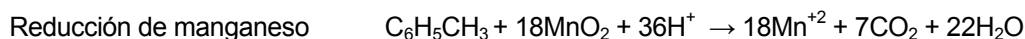
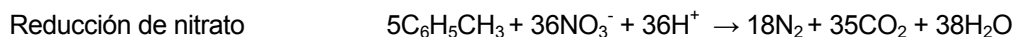
Los parámetros indicadores de la biodegradación (recopilados durante la segunda línea de evidencia) se utilizan aquí para estimar/evaluar la capacidad asimilativa del emplazamiento, es decir la masa de contaminante que puede ser degradado por unidad de volumen debido a la respiración aerobia y/o anaerobia. Esta línea de evidencia dará idea de la capacidad de los aceptores de electrones presentes en el medio para metabolizar completamente los contaminantes disueltos en las aguas subterráneas.



A continuación se detalla un ejemplo, para el caso de que el contaminante sea un hidrocarburo de petróleo. Las ecuaciones de oxidación para un compuesto orgánico dado (tolueno) [ASTM, 1998, p.22] bajo condiciones aerobias y anaerobias son:



Respiración anaerobia



A partir de los balances de masa basados en las anteriores reacciones de oxidación del tolueno se puede calcular:

1. La masa de aceptores de electrones necesarios para metabolizar la masa de tolueno
2. La cantidad de aceptores de electrones reducidos por mg de tolueno metabolizado

Si se considera que dichas ecuaciones difieren muy poco de las ecuaciones de oxidación asociadas a los demás compuestos BTEX, se puede concluir que para metabolizar 1 mg/l de BTEX es necesario 3,1 mg/l de O_2 , 4,6 mg/l de SO_4^{2-} , y 4,8 mg/l NO_3^- . Mientras que la metabolización de 1 mg/l de BTEX produce 0,8 mg/l de CH_4 , 11 mg/l de Mn^{+2} , y 22 mg/l de Fe^{2+} .

3) Estudios microbiológicos

Los estudios microbiológicos son otra línea de evidencia para demostrar que se desarrolla la biodegradación, o bien que, los microorganismos presentes en las muestras tienen el potencial para degradar los contaminantes en estudio y bajo las condiciones específicas del emplazamiento (véase apartado B.3.5 del anexo B).

Normalmente la biodegradación de los hidrocarburos de petróleo no está limitada por la disponibilidad de bacterias y está ampliamente documentada, es por ello que no se suelen realizar este tipo de estudios microbiológicos. En el caso en que la contaminación sea debida a disolventes clorados y se detecte deficiencia de microorganismos responsables de la degradación de dichos compuestos, se pueden utilizar técnicas de bioaumentación (véase subapartado 10.3 de este documento) para incrementar la masa de degradadores específicos en la zona contaminada.



El inconveniente de determinar tasas de biodegradación de los microorganismos presentes en el medio mediante ensayos de laboratorio reproduciendo las condiciones del lugar es que se obtienen valores superiores a las tasas realmente alcanzadas en campo.

También se pueden realizar estudios sobre los niveles de nutrientes existentes en el emplazamiento contaminado. Los nutrientes son necesarios para la supervivencia de los microorganismos degradadores y entre los más importantes se incluyen fósforo y nitrógeno. Normalmente es innecesario medir los niveles de nutrientes en el medio ya que raramente la biodegradación está limitada por ellos.

9.8. Comparación de los objetivos de remediación estimados por MNA versus los fijados

La remediación en un emplazamiento mediante MNA se evalúa principalmente de acuerdo a:

- Comportamiento de la pluma y contención de ésta debido a la atenuación natural (primera línea de evidencia).
- Tasa de atenuación de los contaminantes en estudio e indicadores que favorezcan la biodegradación de los contaminantes (segunda línea de evidencia).

La remediación mediante MNA se acepta cuando la pluma es estable o se reduce (primera línea de evidencia) y, no existe riesgo de impacto sobre receptores potenciales. Los objetivos de remediación, la reducción del riesgo y la contención de la pluma serán alcanzados mediante MNA. La segunda línea de evidencia es útil para demostrar y evidenciar finalmente la remediación mediante MNA.

Si la pluma se está expandiendo a una tasa inferior a la velocidad de las aguas subterráneas, se alcanzarán los objetivos de remediación y la reducción del riesgo dependiendo de la presencia y localización de los receptores. En este caso en concreto, se deberá predecir la migración de la pluma con mayor precisión mediante estudios más detallados a fin de asegurar la protección de los receptores.

La remediación mediante MNA será viable para alcanzar las concentraciones objetivo fijadas para cada uno de los contaminantes, en un cierto período de tiempo, si la pluma ya se está reduciendo y en aquellos puntos que distan de la fuente de contaminación. Por el contrario, la remediación mediante MNA no será capaz de alcanzar los objetivos de limpieza en un periodo de tiempo corto en aquellos puntos localizados cerca o en el foco de contaminación (puesto que se requieren niveles de concentración demasiados bajos). En el caso de las plumas estables o en expansión será más difícil estimar el tiempo de remediación necesario por la MNA para alcanzar las concentraciones objetivo de limpieza.



Se recomienda evaluar en todas las situaciones anteriormente planteadas, donde se plantee la MNA como opción de remediación, tomar medidas de control sobre la fuente de contaminación a fin de reducir la descarga de contaminación a las aguas subterráneas.

9.9. Comparación de la remediación mediante MNA con respecto a otras opciones

La elección finalmente de la MNA como opción de remediación entre las demás opciones debe estar fundamentada en los siguientes criterios:

- *Objetivos y tiempo de remediación*

La MNA será una opción de remediación viable con respecto a las demás opciones, si se alcanzan los objetivos de remediación y en el período de tiempo deseado, siendo éste razonable en comparación con el tardarían las demás opciones. Por lo general, la remediación mediante MNA suele estar asociada a largos períodos de tiempo. Para acortar estos largos períodos de remediación en este documento se propone la utilización de técnicas de Bioestimulación y Bioaumentación (véase capítulo 10) complementarias a la MNA que acorten el tiempo necesario para alcanzar los objetivos fijados de limpieza.

- *Reducción del riesgo y prevención a la exposición de la contaminación*

La MNA será una opción de remediación viable con respecto a las demás opciones, si reduce el nivel de riesgo hasta un umbral aceptable y si previene la exposición a la contaminación.

Comparar la reducción de riesgo que proporciona remediar un emplazamiento mediante MNA versus otras opciones. Riesgos adicionales normalmente asociados a otras tecnologías de remediación diferentes a la MNA que deben ser considerados suelen ser la exposición directa a suelos y/o gases contaminados.

- *Rentabilidad*

Para determinar si la remediación de un emplazamiento mediante MNA será rentable es necesario evaluar los costes asociados a su implementación: gastos de monitorización a largo plazo y de muestreo, costes de recopilación de datos y evaluación de las líneas de evidencia, costes de implantación de controles institucionales (Administración).

- *Limitaciones técnicas y Utilización del terreno (tipo de uso)*

La MNA será una opción de remediación viable con respecto a las demás opciones, si el uso del emplazamiento queda bien definido y no existe probabilidad de cambio del uso del terreno que pudiese causar la exposición de la contaminación a receptores no considerados durante el uso actual del emplazamiento.



- *Restricciones normativas/legislativas*

La administración ó el organismo competente debe aprobar la remediación del emplazamiento mediante MNA* (*en el marco estatal no está regulado), se deberán cumplir unos requisitos y presentar datos sobre delimitación de la pluma, eliminación de producto en fase libre de la fuente de contaminación, concentraciones objetivo aceptables, migración posible off-site, y tiempo de monitorización necesario. Por ejemplo, en el peor de los casos que un emplazamiento que actualmente tiene un uso industrial que un futuro pase a ser una zona de uso residencial.

Entre las opciones de remediación complementarias o alternativas a la MNA se encuentran [U.S EPA, 2004a, p. 4-8] y [Vik, E. A., Bardos P., 2002, p. 35-46]: bombeo y tratamiento, extracción de vapores del suelo, ventilación biológica, aspersión aire, lavado del suelo, barreras reactivas permeables, bioremediación...

9.10. Monitorización de la remediación mediante MNA

Los dos objetivos [Brady, P.V., et al., 1999, p.13-14] fundamentales de la monitorización son:

- (1) Verificar que los niveles de los contaminantes están decreciendo. Los procesos de atenuación natural se están desarrollando a las tasas suficientes para proteger a receptores potenciales aguas abajo según las expectativas; y que,
- (2) Verificar que la pluma contaminante no migra más de lo esperado ni en una dirección no esperada

El diseño de un programa de monitorización se debe adecuar a las condiciones específicas del emplazamiento, y debe incluir:

- Localización específica de los pozos de monitorización de las aguas subterráneas, y
- Elaboración de un plan de muestreo que especifique la frecuencia, el número de muestras y el tipo de análisis que debe realizarse en los puntos seleccionados.

Los factores más críticos que deben considerarse en el diseño de un programa de monitorización son la distancia a la que se encuentran posibles receptores potenciales y la velocidad de las aguas subterráneas. La combinación de ambos factores influenciará en el espaciado de los pozos de monitorización y en la frecuencia de muestreo. A mayor velocidad de las aguas y a menor distancia a posibles receptores potenciales, mayor será la frecuencia de muestreo.



El inconveniente principal al elaborar un programa de monitorización es que éste resulte rentable económicamente de acuerdo con la consecución de los objetivos antes citados. El coste más significativo de un proyecto de remediación mediante MNA es el asociado a la monitorización del emplazamiento.

9.10.1. Programa de monitorización

1) Localización y número de puntos de monitorización y de contingencia

No todos los pozos colocados durante la fase de caracterización del emplazamiento son necesarios o adecuados para la fase de monitorización. Se deberán seleccionar aquellos que aporten datos significativos para la fase de monitorización. Los pozos de monitorización están destinados a verificar las predicciones hechas durante la evaluación de la atenuación natural para cumplir con los objetivos de limpieza, tanto en el tiempo como en el espacio. Estos pozos de monitorización se localizarán (véase un ejemplo en la figura 9.3):

- el área de la fuente e inmediatamente aguas abajo del área de la fuente;
- las zonas de flujo con las mayores concentraciones de contaminante o zonas con mayores valores de conductividad hidráulica;
- las porciones de la pluma distantes al foco de contaminación;
- los límites/márgenes de la pluma;
- las zonas en las cuales la reducción de contaminantes parece ser recalcitrante;
- las zonas laterales de la pluma (fuera de ésta) y aguas arriba de la fuente (que proporcionan valores de fondo de los parámetros).

Como mínimo deberán instalarse un pozo de monitorización aguas arriba de la pluma contaminante, dos o más a lo largo de la pluma contaminante y fuera de la zona donde haya fase libre, y uno aguas abajo y dentro de la pluma (cerca el borde de ésta) [U.S EPA, 2004b, p. IX-57-IX.61]. Asimismo, deberá también colocarse como mínimo un punto centinela o de contingencia destinado a asegurar que la pluma no se está expandiendo más allá de los límites estimados. Este tipo de pozos se localizan fuera de los límites máximos (tanto laterales como aguas abajo) de la pluma, así como inmediatamente aguas arriba de potenciales puntos receptores, para evitar que la pluma represente peligro alguno a la salud humana o medioambiental. Normalmente se localiza entre el borde la pluma aguas abajo y un receptor potencial, y suficientemente aguas arriba de dicho receptor para tomar las medidas necesarias a tiempo que eviten el impacto de la contaminación sobre dicho receptor. Si se detectan concentraciones de contaminantes inaceptables en estos pozos se procederá a la implantación del plan de contingencia. Este tipo de pozo se instala normalmente cuando existen receptores como pozos de abastecimiento de agua o en la situación en que las aguas subterráneas desemboquen en aguas superficiales.



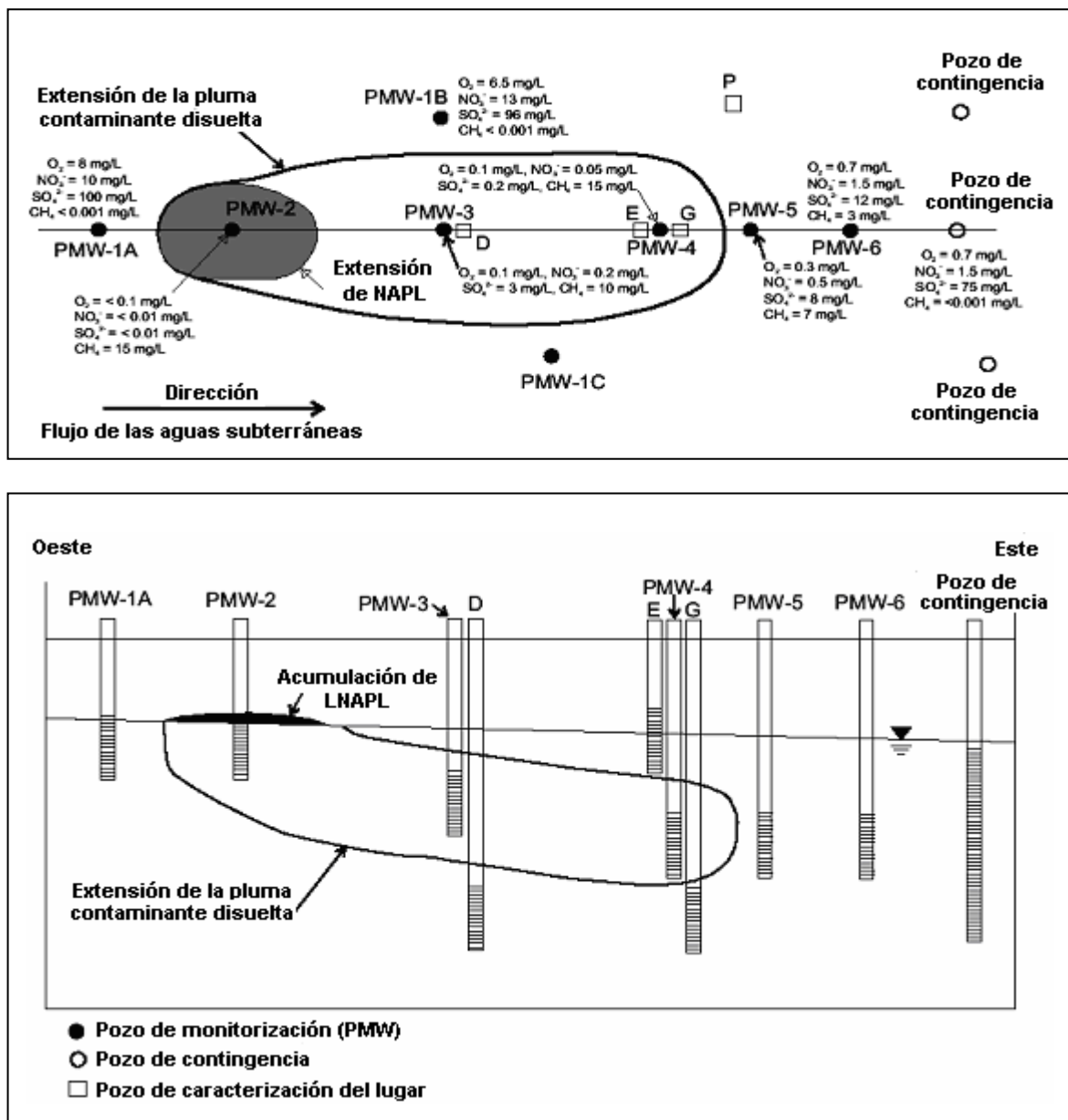


Fig. 9.3. Ejemplo de localización de pozos de monitorización de las aguas subterráneas contaminadas por LNAPL

Para obtener más información sobre la localización de los puntos de monitorización véase el apartado B.6.2 “Localización de los puntos de monitorización” del anexo B. En los apartados B.6.2.1 y B.6.2.2 del anexo B, se ejemplifican diseños de una red de pozos de monitorización típicos para emplazamientos contaminados por plumas que no descargan en aguas superficiales (tanto por LNAPL como por DNAPL) y plumas que descargan en aguas superficiales, respectivamente [Wiedemeir, T.H., Lucas, M.A., 2000, p.2.1-2.8]. En cada uno de los casos se especifican los objetivos de monitorización de las localizaciones de cada uno de los pozos, y el tipo de datos geoquímicos a muestrear en ellos.



2) Plan de muestreo (frecuencia de muestreo y parámetros a analizar)

En la tabla 9.5 se muestra los tipos de análisis y la frecuencia con que deben realizarse en la monitorización de suelo y aguas subterráneas [U.S EPA, 2004b, p. IX-25]. Además se deben realizar medidas sobre el nivel del agua durante cada ronda de muestreo para asegurarse que la dirección de flujo de las aguas subterráneas no ha cambiado.

Tabla. 9.5. Programa de monitorización para suelos y aguas subterráneas contaminadas

Monitorización: Frecuencia, analitos, y localización de muestreo			
Medio	Frecuencia de muestreo	Parámetros a monitorizar	Localización y número de muestras a monitorizar
Suelo contaminado	Como mínimo cada dos años	BTEX; TPH; disolventes clorados; cualquier otro contaminante de interés; gases del suelo (O ₂ , CO ₂ , CH ₄)	Un número significativo desde el punto de vista estadístico de muestras de suelo recogidas a lo largo del área contaminada.
Aguas subterráneas contaminadas	Como mínimo cada tres meses durante los dos primeros años de monitorización, y después una vez al año	BTEX; TPH; disolventes clorados; cualquier otro contaminante de interés; DO, Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CH ₄ , NO ₃ ⁻ , Mn ²⁺ , cloruro, pH, T, conductividad, ORP, carbono inorgánico disuelto, etano, eteno, H ₂ , CO ₂	Como mínimo tres líneas transversales a lo largo de la pluma, una línea transversal aguas arriba de la pluma, con muestras recogidas a diferentes profundidades en cada una de las localizaciones. Como mínimo un pozo centinela

La frecuencia de monitorización está estrechamente relacionada con las condiciones del emplazamiento: estado de la pluma, fluctuaciones del nivel freático, velocidad de las aguas subterráneas y distancia a receptores. A pesar de que se aconseja como mínimo durante el primer año muestrear cada tres meses para evaluar la influencia de las fluctuaciones del nivel freático durante las estaciones sobre las concentraciones de los contaminantes. Uno de los métodos más utilizados para estimar la frecuencia de muestreo es dividir la distancia entre el punto de monitorización localizado justo después del límite de la pluma y el pozo de contingencia localizado aguas abajo de la pluma en la dirección del flujo de las aguas subterráneas, entre la velocidad de las aguas subterráneas.

La monitorización debe continuar hasta que los objetivos de remediación se hayan alcanzado, y se alarga durante un período comprendido entre 1 y 2 años después de la consecución de los objetivos (para asegurar que los niveles de los contaminantes permanecen por debajo de los niveles objetivo) [U.S EPA, 1999a, p. 22-23].



En el apartado B.6.3 “Elaboración de un plan de muestreo (frecuencia y tipo de análisis)” del anexo B, se pueden consultar más detalles sobre el plan de muestreo. El tipo de análisis a realizar en suelos y aguas subterráneas contaminadas, así como las frecuencias de muestreo [Wiedemeier, T.H., Lucas, M. A., 2000, p.2.8-2.14].

9.10.2. Plan de contingencia

El plan de contingencia debe formar parte integral del programa de monitorización, y su objetivo es solventar los problemas que puedan surgir si cambian las condiciones del emplazamiento, provocando que la pluma se comporte de manera diferente a lo estimado [U.S EPA, 1999a, p. 24]. Los planes de contingencia surgen de la necesidad de proteger la seguridad humana y medioambiental en el caso de que la pluma empiece a migrar más rápido o más lejos de lo previsto. El plan de contingencia se debe revisar periódicamente según el comportamiento de la pluma. Un plan de contingencia contempla una ó varias tecnologías alternativas de remediación que serán implementadas en el lugar en el caso de que la MNA fracase o deje de ser efectiva. Es necesario especificar bajo que condiciones se activaría el plan de contingencia, asegurándose que la variabilidad en el muestreo o las fluctuaciones estacionales no necesariamente deberían activar dicho plan. En el apartado B.6.5 “Planes de contingencia” del anexo B, se especifican condiciones bajo las que se activarían el plan de contingencia [U.S EPA, 2004b, p.61-62] en el caso de suelos contaminados y en el caso de las aguas subterráneas contaminadas.

9.11. Evaluación de la remediación mediante MNA

En este paso se evalúan los datos que se recopilan durante la monitorización del emplazamiento. Si se concluye que los objetivos de remediación no han sido alcanzados se deberá evaluar el progreso de la remediación mediante MNA en base al estado de la pluma y al desarrollo de la atenuación. Si el progreso de remediación es el estimado continuar monitorizando hasta alcanzar los objetivos de remediación.

El objetivo más importante de la monitorización es confirmar que la pluma contaminante se comporta tal y como se había previsto, es decir se estabiliza y que la masa de contaminante se reduce en el tiempo mediante procesos de atenuación. Existen técnicas gráficas y tests estadísticos que se pueden utilizar para evaluar la estabilidad de la pluma con los datos obtenidos en la fase de monitorización [Wiedemeier T.H., Luca M.A, 2000, p.3.1-3.19]. Entre las técnicas gráficas se incluyen la elaboración de: mapas isopleas sobre la concentración de contaminantes en el tiempo; y gráficos sobre las concentraciones de los contaminantes versus el tiempo o versus la distancia aguas abajo, para cada uno de los diferentes pozos de monitorización.



En el apartado B.6.4.1 “Evaluación de la estabilidad y comportamiento de la pluma. Técnicas gráficas” del anexo B, se muestra un ejemplo de cada una de dichas técnicas gráficas [Bedient P.B., et al., 1999, p.457].

Los datos de monitorización recopilados también pueden ser tratados estadísticamente con tal de verificar que la pluma se atenúa en el tiempo y en el espacio. Los tests estadísticos se suelen utilizar en aquellos casos en que las técnicas gráficas no permiten determinar una tendencia uniforme en el comportamiento de la pluma. Los tests más comúnmente utilizados para evaluar la estabilidad de la pluma son: Mann Whitney U test y Mann Kendall test [Bedient P.B., et al., 1999, p.457-461]. En el apartado B.6.4.2 “Evaluación de la estabilidad y comportamiento de la pluma. Tests estadísticos” del anexo B se muestra un ejemplo de cómo se aplica cada uno de ellos sobre los datos disponibles sobre concentración de los contaminantes.

Si el progreso no coincide con el estimado reconsiderar si la remediación mediante MNA es apropiada para el emplazamiento en estudio. Se activará el plan de contingencia (véase B.6.5 “Planes de contingencia” del anexo B) en el momento en que se detecte que la MNA no será adecuada para alcanzar los objetivos de remediación fijados. El plan de contingencia contempla medidas de remediación más agresivas.

9.12. Cierre del proyecto

Si de la evaluación de los datos recopilados durante la monitorización se concluye que los objetivos de remediación han sido alcanzados se procederá al cierre del proyecto de remediación.



10. Técnicas de bioestimulación y bioaumentación

En algunos emplazamientos con tal de acortar los tiempos de remediación necesarios, se decide acelerar los procesos naturales de atenuación, en concreto los de biodegradación (responsables de la reducción de la masa de contaminante) mediante la adición de:

- *Estimulantes de la actividad microbiana: aceptores de electrones, nutrientes, o dadores de electrones.*

Es lo que se denomina técnicas de Bioestimulación. Se ha demostrado que en la mayoría de casos el factor limitante de los procesos de biodegradación es el agotamiento de aceptores de electrones más que el agotamiento de nutrientes como nitrógeno y fósforo. Entre los aceptores de electrones finales que se adicionan comúnmente al medio, se encuentran el oxígeno (comúnmente utilizado por los microorganismos para biodegradar aeróbicamente los hidrocarburos de petróleo). Actualmente, existe un producto en el mercado capaz de abastecer de oxígeno al emplazamiento contaminado denominado ORC ("Oxygen Release Compound"), compuesto que libera oxígeno.

En el caso de que un emplazamiento esté contaminado por contaminantes alifáticos clorados, el factor limitante de los procesos de biodegradación anaerobia es la insuficiencia de dadores de electrones, en concreto de H₂. Hasta la fecha, han surgido diferentes productos capaces de suministrar hidrógeno al medio para estimular la biodegradación anaerobia de los contaminantes clorados, los más ampliamente utilizados son el HRC ("Hydrogen Release Compound") y el CAP18, ambos compuestos que liberan hidrógeno.

- *Microorganismos responsables de la biodegradación de los contaminantes presentes en el emplazamiento en estudio.*

Es lo que se denomina técnicas de Bioaumentación. Las razones para considerar la bioaumentación en un proyecto de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas por disolventes clorados son:

- No haber detectado en el emplazamiento los productos finales de la dechloración reductiva bajo condiciones naturales.
- La dechloración se para en cis-1,2-dicloroetano (cDCE) incluso varios meses después de la adición de dadores de electrones.
- Los resultados de los tests microbiológicos muestran que la adición únicamente de dadores de electrones no inducen a la dechloración reductiva, y/o se observa acumulación de cDCE incluso después de largos períodos de incubación.



- El cDCE se convierte a VC, el cuál se acumula, y se detecta poco o nada de producción de eteno (indicador que la cepa de Dehalococcoides autóctona del lugar no es competente para la dechloración reductiva, por ejemplo: la cepa Cornell).
- Los tests realizados para la detección de Dehalococcoides son negativos.
- Lugares con condiciones geológicas e hidrogeológicas características: ambientes bastante permeables con baja carga orgánica y/o con condiciones oxidantes en los cuales la presencia de Dehalococcoides es nula (debido a que son microorganismos estrictamente anaerobios). Mientras que aquellos entornos con menor permeabilidad, y con aguas subterráneas estancadas y/o de movimiento lento conteniendo altos contenidos de materia orgánica, y expuestos a las mismas condiciones de contaminación por cloroetenos, seguramente poseen ya Dehalococcoides.
- Los Dehalococcoides están presentes pero a densidades de población muy bajas o escasamente distribuidas, y llevaría mucho tiempo: crecer hasta una densidad de población lo suficientemente considerable y ser distribuida adecuadamente, y por consecuencia alcanzar los objetivos de remediación establecidos u observar la producción de eteno.

Actualmente, existen dos productos en el mercado BIO-DECHLOR INOCULUM y KB-1 DECLORADOR que contienen microorganismos capaces de degradar los disolventes clorados vía dechloración reductiva y que se aplican directamente en el subsuelo.

En el presente proyecto se han considerado ambas técnicas de bioremediación in-situ (bioestimulación y bioaumentación) ya que son medidas adicionales altamente recomendadas y efectivas para reducir el tiempo requerido por la MNA para alcanzar los objetivos de limpieza en aguas subterráneas contaminadas. Todos los compuestos anteriores han sido diseñados para ser de fácil aplicación, de bajo coste, seguros medioambientalmente, y altamente efectivos. A pesar de que según la directiva 9200.4-17P de la EPA sobre la utilización de la MNA [U.S EPA, 1999, p. 4]:

“por definición, un remedio que incluya la introducción de cualquier tipo de estimulante/potenciador ya no se considera atenuación “natural””.

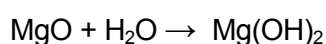
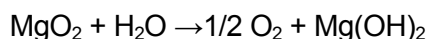


10.1. Bioestimulación de la degradación aerobia mediante un compuesto liberador de oxígeno

10.1.1. Descripción del compuesto

El ORC (“Oxygen Release Compound”) [Regenesis, 2004a] es un producto diseñado específicamente para el tratamiento in-situ de la contaminación de las aguas subterráneas por hidrocarburos de petróleo (BTEX y MTBE) o por cualquier otro contaminante degradable aeróbicamente (compuestos alifáticos menos clorados como el CV o el DCE). El ORC se suministra en forma de polvo y se inyecta a presión en el subsuelo en forma de mezcla con agua. El ORC es un compuesto que suministra aceptores de electrones al medio, en concreto que libera oxígeno cuando se hidrata. Ya que a menudo, el oxígeno es el factor limitante para que los microorganismos aerobios degraden los contaminantes.

El ORC es compuesto a base de peróxido de magnesio (MgO_2) y óxido de magnesio (MgO) con incrustaciones de iones fosfato en su estructura cristalina, los cuales conforman poros. Dicha configuración porosa, aporta al compuesto una propiedad característica: las moléculas de oxígeno se desprenden de manera “dosificada” y/o “continua” al entrar en contacto el compuesto con la humedad del suelo o con aguas subterráneas (véase figura 10.1). El peróxido de magnesio pasa a hidróxido de magnesio, desprendiéndose oxígeno. Y el óxido de magnesio simplemente se hidrata, pasando a hidróxido, según las reacciones siguientes:



El oxígeno liberado es utilizado por los microorganismos autóctonos del medio para degradar naturalmente los contaminantes en productos inocuos y no tóxicos.

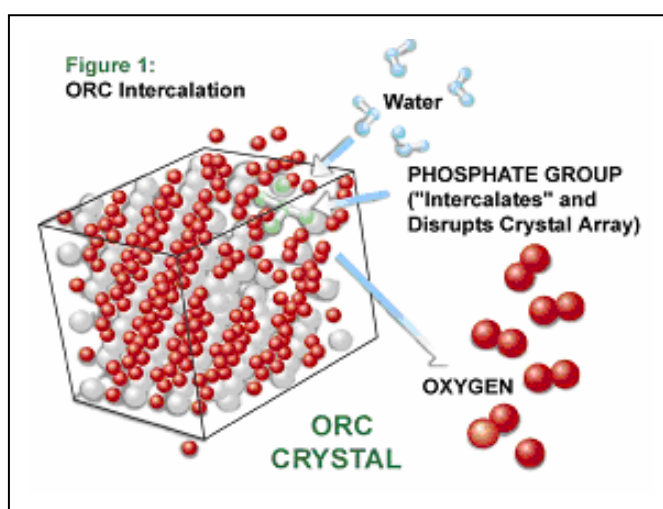


Fig. 10.1. Representación gráfica del ORC



La liberación del oxígeno de manera continuada dura aproximadamente de tres meses a un año (dependiendo de la carga contaminante del lugar y de la velocidad de las aguas subterráneas). Aproximadamente el 10% de oxígeno se desprende en las primeras 100 horas (4 días) y el 90% restante en 5.000 horas (6 meses).

La aplicación de ORC es una técnica que acelera la atenuación natural de contaminantes en aguas subterráneas, aumentando su tasa de biodegradación aerobia en 10 o en 1000. A la técnica resultante de la combinación de los procesos naturales que intervienen en la Atenuación Natural junto con el tratamiento con ORC, que potencia dicha biodegradación, actualmente se la está denominando como "Atenuación Natural Acelerada".

El ORC también está disponible en forma de filtros de varios diámetros los cuales se instalan en pozos. Estos filtros se sacan y se reemplazan por otros al final de su vida útil (cuando se agota la liberación de oxígeno).

En el apartado D.1 del anexo D se pueden consultar más datos sobre la descripción del compuesto, el tipo de contaminantes sobre los que actúa, las ventajas de su aplicación, y los costes asociados al tratamiento de la contaminación con ORC

10.1.2. Tipos de aplicación del producto

El ORC puede ser aplicado:

1. En el fondo de una excavación por deposición del producto. El objetivo que persigue esta técnica de aplicación es estimular la biodegradación de contaminantes presentes tanto en el suelo como en las aguas subterráneas cercanas al área de aplicación.
2. En la zona saturada (aguas subterráneas) contaminada mediante tres métodos: (1) instalación de filtros, (2) equipos de inyección directa o (3) relleno de pozos. Dependiendo de la localización de los puntos de aplicación se pueden tratar los hidrocarburos en la fuente de contaminación (diseño en cuadrícula) y/o en la pluma (diseño en barrera, evitando que la contaminación migre aguas abajo).

La elección por una técnica de aplicación y por un diseño de la red de distribución del ORC (en cuadrícula o en barrera) vendrá determinada por el objetivo de limpieza que se desee alcanzar en el tratamiento y por el tipo de emplazamiento a tratar. Cada una de las anteriores aplicaciones queda detallada ampliamente en los apartados D.1.6 y D.1.7 del anexo D, donde se determina el objetivo que persigue cada tipo de aplicación, los procedimientos a seguir para su correcta aplicación según los diferentes métodos (instalación de filtros, relleno de pozos, inyección directa o deposición del ORC).



10.1.3. Diseños para la aplicación del producto

Los diseños de los proyectos de bioremediación utilizando ORC están basados en los diferentes métodos de entrega del ORC hasta la zona contaminada anteriormente citados (instalación de filtros, relleno de pozos, inyección directa o deposición del ORC), aunque se pueden clasificar en:

- Diseños en cuadrícula
 - por inyección de una mezcla de ORC
 - por colocación de filtros
- Diseños en barrera
 - por inyección de una mezcla de ORC
 - por colocación de filtros
- Diseños que combinan excavación y bioremediación (adición del ORC a la excavación).

Se recomienda utilizar los diseños en cuadrícula para la aplicación del ORC en las aguas subterráneas contaminadas, cuando se den alguna de las siguientes condiciones:

- El objetivo del tratamiento sea el de remediación en un tiempo relativamente corto y no el de contención de la contaminación.
- El área contaminada a tratar sea de fácil accesibilidad.
- La pluma contaminante sea de tamaño pequeño o mediano siendo el área contaminada a tratar no muy extensa, ya que sino dicho diseño no resultaría factible desde el punto de vista económico.

Se recomienda utilizar los diseños en barrera para la aplicación del ORC en las aguas subterráneas contaminadas, cuando se den alguna de las siguientes condiciones:

- El objetivo del tratamiento sea el de contención de la contaminación a largo plazo.
- El área contaminada a tratar sea de accesibilidad limitada.
- La pluma contaminante a tratar sea de gran extensión o de altas concentraciones de contaminación.

Si se ha realizado una excavación en el emplazamiento, la utilización de ORC en el material de relleno es un método efectivo para el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas en las proximidades de la excavación.



En el apartado D.1.9 del anexo D se especifican los cálculos necesarios para el diseño de un tratamiento con ORC, de acuerdo con las siguientes preguntas:

1. ¿Qué cantidad de ORC se requerirá para sustentar la biodegradación de una cantidad de contaminante dada?
2. ¿Cuántos puntos de entrega se necesitan para una distribución eficaz de los aceptores de electrones en la pluma contaminante?
3. ¿Cuál es el coste del proyecto?

La empresa que comercializa el ORC ha elaborado un software que se puede descargar gratuitamente de la página de internet *www.regenesis.com* para calcular el diseño de la red de entrega del ORC a la zona contaminada y el coste total del proyecto de bioremediación. En el apartado D.1.9 del anexo D se han detallado los puntos clave que determinan el diseño de un proyecto. También se puede consultar en el apartado D.1.10 del anexo D ejemplos de aplicación real del ORC según diferentes diseños y los resultados que se obtienen de la aplicación de dicho tratamiento sobre el emplazamiento contaminado [Regenesi, 2004e].

10.2. Bioestimulación de la degradación anaerobia mediante compuestos liberadores de hidrógeno

10.2.1. Descripción de los compuestos

El HRC (“Hydrogen Release Compound”) [Regenesi, 2004b] es un producto específicamente diseñado para el tratamiento in-situ de las aguas subterráneas contaminadas por disolventes clorados (PCE, TCE, TCA, TCM (cloroformo) y sus derivados) o por cualquier otro contaminante degradable anaerobicamente. El HRC es un líquido viscoso a base de ester de polilactato (glicerol de polilactato GPL), que se inyecta a presión en el subsuelo. Al entrar en contacto con la humedad del subsuelo o con agua, el HRC desprende lentamente ácido láctico (véase figura 10.2). El ácido láctico constituye una fuente de nutrientes para ciertos microorganismos anaerobios autóctonos (como las bacterias acetogénicas) que son capaces de metabolizarlo, como muestra la figura 10.3, produciéndose en dicho proceso bajas concentraciones de hidrógeno disuelto. El hidrógeno liberado será entonces utilizado por otros microorganismos capaces de desarrollar el proceso natural conocido como dechloración reductiva. Los contaminantes se reducen finalmente a productos inocuos y no tóxicos (ver figura 10.3).

El tiempo de actuación del producto (estimulando la dechloración reductiva) se estima entre 12 y 18 meses, liberando indirecta y lentamente hidrógeno al medio.



En el apartado D.2 del anexo D se pueden consultar más datos sobre las características del compuesto y las ventajas de su utilización, así como otros datos de interés.

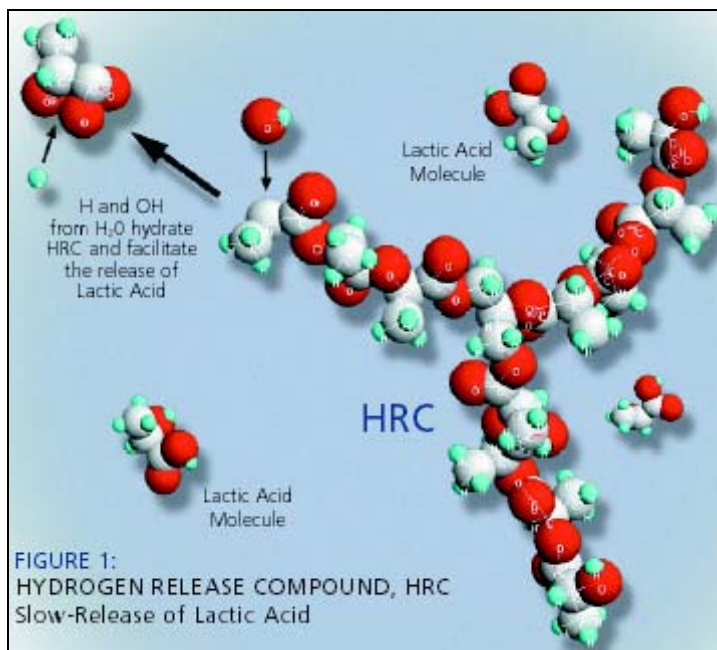


Fig. 10.2. Representación gráfica del HRC. Liberación de ácido láctico

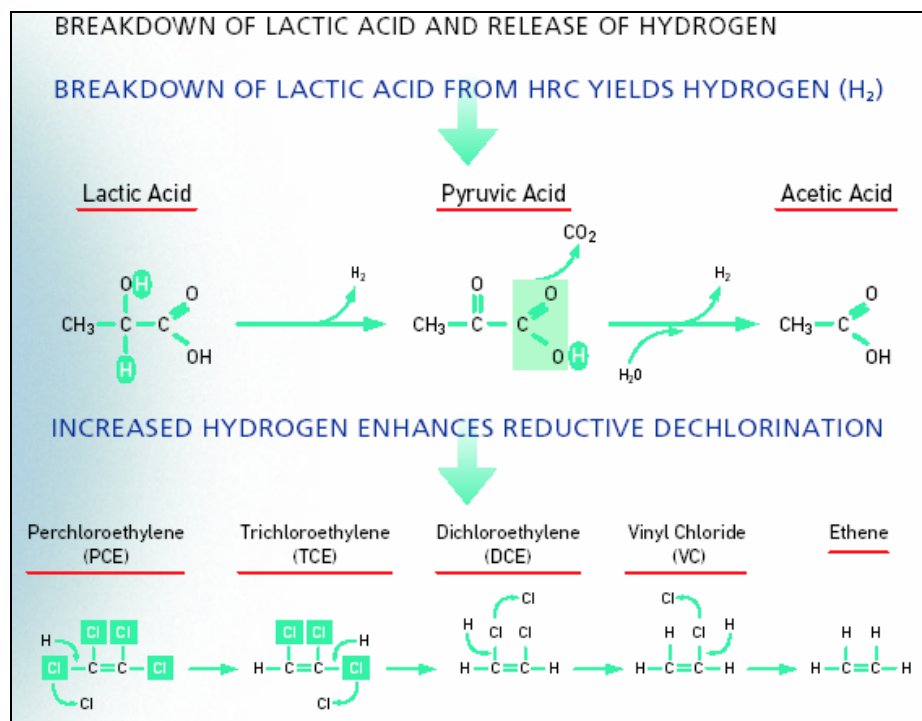


Fig. 10.3. Rotura del ácido láctico del HRC, liberación de H₂, y dechloración reductiva



CAP18™ [DBI, 2003a] es otro compuesto líquido muy levemente viscoso derivado de aceites vegetales de soja y que se utiliza para la bioestimulación de la degradación anaerobia mediante la liberación de hidrógeno. El producto ha sido refinado específicamente para la bioremediación anaerobia in-situ de aguas subterráneas contaminadas por disolventes clorados (PCE, TCE, TCE) mediante la concentración de ácidos grasos C18 insaturados. Los ácidos grasos C18 son compuestos naturales que inhiben la metanogénesis, incrementando la eficiencia del tratamiento de bioremediación anaerobia.

CAP18™ está catalogado como un nutriente que estimula la degradación anaerobia de los contaminantes. Como todos los aceites vegetales, CAP18™ está compuesto por una combinación de triacilglicérols, que se disuelven lentamente y liberan ácidos grasos, los cuales son metabolizados por los microorganismos vía β -oxidación desprendiendo H_2 en el proceso. Una de sus principales ventajas es que minimiza la metanogénesis, manteniendo las condiciones óptimas para que se desarrolle la dechloración reductiva, mejorando así la eficiencia del tratamiento. Uno de sus inconvenientes es que el rendimiento del producto se reduce si las aguas son duras, por precipitación por el ion calcio.

En el apartado D.3 del anexo D se describe detalladamente el proceso de hidratación de los triacilglicérols con la consecuente liberación de ácidos grasos y glicerol. Y como los microorganismos metabolizan los ácidos grasos vía β -oxidación produciéndose en dicho proceso el hidrógeno, que será utilizado para la dechloración reductiva de los contaminantes clorados. El producto es fácil de instalar en el lugar a bioremediar, puede ser aplicado con equipos de inyección estándar o mediante pozos de monitorización. El CAP18™ mantiene la producción de hidrógeno y las condiciones anaerobias durante 1 año.

La empresa que comercializa este compuesto ha elaborado un software que se puede descargar gratuitamente de la página de internet www.dbiproducts.com para calcular el diseño de la red de entrega del CAP18 a la zona contaminada [DBI, 2003b]. En el apartado D.3 del anexo D se detallan más características del producto y de las ventajas de su utilización, así como una breve comparación con otros productos dadores de electrones como el HRC.

10.2.2. Tipos de aplicación del compuesto

El HRC es un líquido altamente viscoso que puede ser aplicado:

- (1) En el fondo de una excavación por deposición del producto. El objetivo que persigue esta técnica de aplicación es estimular la biodegradación de contaminantes presentes en el suelo, subsuelo y aguas subterráneas cercanas al área de aplicación.



- (2) En la zona saturada (aguas subterráneas) contaminada mediante equipos de inyección directa o mediante relleno de pozos. Dependiendo de la localización de los puntos de aplicación se podrá tratar los contaminantes en la fuente de contaminación y/o en la pluma. Existen dos diseños de aplicación del HRC: en cuadrícula y en barrera.

La elección por una técnica de aplicación vendrá determinada por el objetivo que se desee alcanzar en el tratamiento y por el tipo de emplazamiento a tratar. Cada una de las anteriores aplicaciones quedan descritas en el apartado D.2.6 y D.2.7 del anexo D.

10.2.3. Diseños para la aplicación del compuesto

Los diseños de los proyectos de bioremediación utilizando HRC están basados en los diferentes métodos de entrega del HRC hasta la zona contaminada (relleno de pozos, inyección directa o deposición del HRC), aunque se pueden clasificar en:

- Diseños en cuadrícula por inyección de una mezcla de ORC
- Diseños en barrera por inyección de una mezcla de ORC
- Diseños que combinan excavación y bioremediación (adición del HRC a la excavación).

Se recomienda utilizar los diseños en cuadrícula para la aplicación del HRC en las aguas subterráneas contaminadas, cuando se den alguna de las siguientes condiciones:

- El objetivo del tratamiento sea el de remediación en un tiempo relativamente corto y no el de contención de la contaminación.
- El área contaminada a tratar sea de fácil accesibilidad.
- La pluma contaminante sea de tamaño pequeño o mediano siendo el área contaminada a tratar no muy extensa, ya que sino dicho diseño no resultaría factible desde el punto de vista económico.

Se recomienda utilizar los diseños en barrera para la aplicación del HRC en las aguas subterráneas contaminadas, cuando se den alguna de las siguientes condiciones:

- El objetivo del tratamiento sea el de contención de la contaminación a largo plazo.
- El área contaminada a tratar sea de accesibilidad limitada.
- La pluma contaminante a tratar sea de gran extensión o de altas concentraciones de contaminación.



Si se ha realizado una excavación en el emplazamiento, la utilización de HRC en el material de relleno es un método efectivo para el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas localizadas inmediatamente por debajo de la excavación.

La empresa que comercializa el HRC ha elaborado un software que se puede descargar gratuitamente de la página web www.regenesis.com para calcular el diseño de la red de entrega del HRC a la zona contaminada y el coste total del proyecto de bioremediación [Regenesis, 2004b]. Los cálculos a seguir son similares a los que se realizan para el cálculo del diseño de una red de entrega de ORC. También se puede consultar en el apartado D.2.10 del anexo D ejemplos de aplicación real del HRC según diferentes diseños (vía inyección en barrera o en cuadrícula, o junto el material de relleno de una excavación) y los resultados que se obtienen de la aplicación de dicho tratamiento sobre el emplazamiento contaminado [Regenesis, 2004e].

10.3. Bioaugmentación de los degradadores de etenos clorados mediante cultivos microbianos

El KB-1TM [SIREM, 2003a] es un cultivo microbiano natural y no patógeno que contiene varias especies de Dehalococcoides, el único grupo de microorganismos documentados hasta el momento capaces de degradar etenos clorados, como el PCE, TCE, DCE y VC, a productos finales, no tóxicos y aceptables medio ambientalmente, como el eteno. En aquellos lugares donde dichos microorganismos están ausentes o se encuentran en un periodo de crecimiento, la dechloración del PCE y TCE se para en cDCE, a pesar de la amplia disponibilidad de dadores de electrones. La bioaugmentación con KB-1TM DECLORADOR aporta dichos microorganismos al medio, asegurando que dichos contaminantes sean completamente dechlorados a eteno.

El KB-1TM no ha sido genéticamente modificado, simplemente es un enriquecimiento derivado de las bacterias que se han hallado naturalmente en subsuelos y aguas subterráneas contaminadas por compuestos clorados. En el apartado D.4.1 del anexo D se detalla la composición microbiana del compuesto y la testación del compuesto ante la presencia de patógenos.

Las principales ventajas de la utilización de KB-1 en un proyecto de bioaugmentación son:

- La dechloración completa y acelerada de contaminantes como PCE/TCE/cDCE/VC, mediante el suministro de Dehalococcoides al medio y/o la reducción de los períodos de aclimatización de las bacterias indígenas. El KB-1TM ha sido probado para la remediación tanto de la fuente de contaminación como de la pluma, y tanto en medios porosos como en lechos de roca fracturada.



- La creación de una Zona Activa Biológicamente (BAZ: "Biological Active Zone") conteniendo KB-1TM representa aproximadamente un 5% del coste de capital de un proyecto de bioremediación. Porcentaje pequeño que puede ser determinante en el éxito del tratamiento de un lugar por remediación (la completa dechloración hasta eteno evitando la acumulación de cDCE).
- Solo es necesaria una única adición durante el transcurso del proyecto de bioremediación, a diferencia de lo que suele ocurrir con la adición de dadores de electrones.

Se detallan más ventajas del producto en el apartado D.4.2 del anexo D, así como ejemplos de su aplicación [SIREM, 2003b] en emplazamientos contaminados por disolventes clorados en el apartado D.4.3 del anexo D.

El Bio-Dechlor INOCULUMTM [Regenesis, 2004c] es otro cultivo microbiano natural que contiene varias especies de Dehalococcoides. Desde que originariamente estos microorganismos fueron aislados de acuíferos contaminados por disolventes clorados, el cultivo microbiano ha sido enriquecido a fin de incrementar su capacidad de dechlorar los contaminantes más rápidamente durante los procesos de bioremediación in-situ. La bioaumentación con Bio-Dechlor INOCULUMTM estimula la rápida y completa dechloración de compuestos como el tetracloroetano (PCE), tricloroetano (TCE), cis-dicloroetano (cDCE) y el cloruro de vinilo (VC).

En particular, El Bio-Dechlor INOCULUMTM está constituido básicamente por una cepa de Dehalococcoides identificada como BAV-1, la cual se caracteriza por su habilidad en dechlorar cis-DCE y VC rápida y completamente. De hecho, el BAV-1 es la primera especie de Dehalococcoides aislados capaz de degradar cloruro de vinilo directamente.

El Bio-Dechlor INOCULUMTM se distribuye en forma líquida y es inyectado directamente en la zona contaminada, donde trabaja acelerando la existente tasa de dechloración de los compuestos clorados, ya que la adición de dicho cultivo al medio supone un suministro de aquellos degradadores (en especial de Dehalococcoides) responsables de la completa y rápida dechloración de los contaminantes clorados.

En el apartado D.5 del anexo D se pueden consultar más detalles sobre este compuesto: su composición, las ventajas de utilización, y las instrucciones generales para su aplicación.



11. Costes de un proyecto de remediación por MNA

El coste para la remediación de un emplazamiento contaminado según diferentes tecnologías ex-situ y in-situ [Vik, E. A., Bardos, P., 2002, p. 5] se muestra en la tabla 11.1 (datos publicados por CLARINET en base a diferentes proyectos de remediación realizados en Europa).

Tabla 11.1 Costes de las diferentes opciones de remediación

Tecnologías de remediación	Coste* (euros / tonelada)
Tecnologías ex situ	
Bioremediación	20 € / tm (Compostaje) 40 € / tm (Bioslurry)
Lavado del suelo	20 – 200 € / tm
Estabilización/Solidificación	80 – 150 € / tm
Incineración	170 - 350 € / tm
Tratamiento térmico	30 – 100 € / tm
Tecnologías in situ (MNA)	20 – 60 € / tm

**Datos publicados en el año 2002*

Según los datos recogidos en la tabla anterior, se evidencia que los costes asociados al uso de tecnologías de remediación ex situ tienden a ser superiores a los de las tecnologías in situ. La MNA pertenece al grupo de tecnologías in situ que operan durante un largo período de tiempo con poco mantenimiento, bajo coste y bajo requerimiento de energía. A diferencia de las tecnologías in situ de remediación, denominadas tecnologías de tratamiento intensivo que operan durante un período de tiempo relativamente corto pero se caracterizan por sus altos costes y requerimientos de energía.

En el anexo J se incluyen los costes detallados por unidad tratada (tonelada de suelo, metro cúbico de agua o metro cuadrado de área) mediante tecnologías in – situ o ex – situ según diferentes países europeos [Vik, E. A., Bardos, P., 2002, p.51-62]. También se incluye en el anexo K los costes por volumen/cantidad de suelo tratado/agua tratada o por cantidad de contaminante eliminada recopilados por AFCEE según diferentes tecnologías de remediación (Venteo biológico, Desorción Térmica, Extracción de vapores del subsuelo, y Bombeo y Posterior tratamiento) aplicadas en emplazamientos contaminados en U.S [U.S EPA, 2001b, p. 2.7, 3.5, 4.5, 4.7, 6.7, 6.9, B.2-B.12].



La mayor iniciativa para evaluar la efectividad de la Atenuación Natural Monitorizada como opción única ó en combinación con otras tecnologías de remediación de las aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo [Parsons Engineering Science, 1999a], tuvo lugar en U.S durante un estudio que duró 6 años y en el que se evaluaron 42 emplazamientos. La tabla 11.2 muestra el coste medio actualizado de los 7 emplazamientos donde se decidió elegir la Atenuación Natural Monitorizada como única opción de remediación (Alternativa 1). Así como el coste medio de remediación si en dichos emplazamientos se hubiera utilizado la Atenuación Natural Monitorizada en combinación con una tecnología (Alternativa 2) focalizada en la eliminación de la fuente de contaminación (como por ejemplo extracción de vapores del suelo, recuperación de la fase libre, ventilación biológica, aspersión de aire) ó en combinación con dos tecnologías de remediación (Alternativa 3) (siendo una de ellas más agresiva como por ejemplo excavación y/ó bombeo y posterior tratamiento).

Tabla 11.2 Costes y tiempos de remediación según diferentes alternativas

Remediación de emplazamientos contaminados por hidrocarburos de petróleo		Coste (€)	Tiempo de remediación (años)
Alternativa 1	MNA	163.996 €	22 años
Alternativa 2	MNA + 1 tecnología de remediación	324.622 €	12 años
Alternativa 3	MNA + 2 tecnologías de remediación	421.610 €	11 años

Al combinar la Atenuación Natural Monitorizada con otras tecnologías de remediación se pretendía determinar:

1. como se limitaba la migración de la pluma, reduciendo el tiempo de remediación hasta alcanzar los objetivos de limpieza de 22 a 11 años.
2. como se incrementaba significativamente el coste de remediación, a más del doble.

En los emplazamientos restantes donde se descartó el uso únicamente de la MNA, se eligió la alternativa 2 para acortar los períodos de remediación mediante la reducción de la contaminación en la fuente, ya que mediante el uso solo de MNA el tiempo de remediación sería superior a 30 años y así proteger a receptores potenciales. La alternativa 3 (la más costosa) se implantó únicamente en aquellos emplazamientos donde la pluma contaminante ponía en riesgo/amenaza inminente la salud y seguridad humana o medioambiental.



En las tablas L.1 y L.2 del anexo L se detallan las características de estos siete emplazamientos y sus programas de monitorización, así como los costes de remediación asociados a cada una de las alternativas anteriores. En este mismo anexo L, también se adjuntan las tablas que contiene el Apéndice A del documento original que son un resumen de los datos recopilados en los emplazamientos en estudio.

La misma iniciativa para evaluar la efectividad de la Atenuación Natural Monitorizada como opción única ó en combinación con otras tecnologías de remediación de las aguas subterráneas contaminadas por disolventes clorados [Parsons Engineering Science, 1999b], tuvo lugar en U.S durante un estudio que duró 6 años y en el que se evaluaron 14 emplazamientos. Se concluyó que la efectividad de la MNA en emplazamientos contaminados por CAH's era inferior a la conseguida en emplazamientos contaminados por hidrocarburos de petróleo, y que en la mayoría de casos se requerían de al menos una tecnología de remediación para reducir la fuente de contaminación ó de dos para contener la migración de la pluma por poner en riesgo la salud y seguridad humana y medioambiental. Los costes medios actualizados asociados a cada una de las alternativas implantadas se muestran en la tabla 11.3:

Tabla 11.3. Costes de remediación según diferentes alternativas

Remediación de emplazamientos contaminados por disolventes clorados		Coste (€)
Alternativa 1	MNA	447.770 €
Alternativa 2	MNA + Reducción de la fuente	817.180 €
Alternativa 3	MNA + Reducción de la fuente + Contención de la pluma	1.679.136 €

Para mayor detalle consultar el anexo M donde se adjuntan las tablas que contiene el Apéndice A del documento original, que son un resumen de los datos recopilados en los emplazamientos en estudio.



12. Coste del estudio

El coste aproximado para la realización del estudio “Guía técnica de Atenuación Natural Monitorizada en emplazamientos contaminados. Técnicas de bioestimulación y bioaumentación para la potenciación de la biodegradación de contaminantes” se detalla a continuación:

Fases del proyecto	Horas dedicadas	Coste (€)
Recopilación de la información	150	4.500
Análisis y síntesis de la información	90	2.700
Diseño de la guía técnica	60	1.800
Elaboración del documento	210	6.300
Revisión del documento	70	2.100
Entrega y presentación del documento	30	900
Total		18.300 €

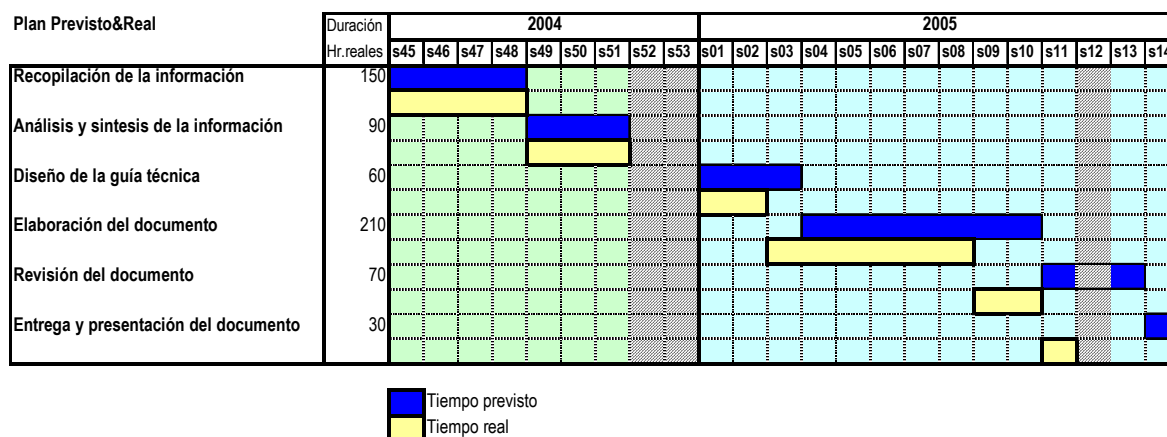
Gastos	Coste (€)
Equipos: 1 ordenador	250 €
Servicios: telefónica e internet y electricidad (100 €/mes)	600 €
Diversos:	
Dietas y desplazamientos	600 €
Material de papelería y programas informáticos	150 €
Impresión y fotocopias	100 €
Normativas/legislación/guías técnicas	200 €

Descripción de costes y gastos	Coste (€)
Coste del personal	18.300 €
Gasto equipos	250 €
Gasto servicios	600 €
Gastos diversos	1.050 €
COSTE TOTAL DEL ESTUDIO (sin IVA)	20.200 €



- *Coste del personal:* se considera que en la elaboración del estudio han participado un ingeniero cuyo coste por hora es de 30 € y la dedicación total de horas para la realización del documento ha sido de 610 horas.
- *Coste de equipos:* se necesita un ordenador para la realización del estudio. El coste de adquisición del ordenador es de 1.500 €, y se considera que el equipo se amortiza en 3 años. Siendo la duración del estudio de 6 meses.
- *Coste de servicios* como teléfono, internet, y electricidad. Se considera que el coste aproximada por mes es de 100 €, siendo la duración del estudio de 6 meses.
- *Costes diversos:* se incluyen dietas y desplazamientos del ingeniero por motivos del estudio, material de papelería y programas informáticos necesarios para la realización del estudio, gastos en impresión y fotocopias, y gastos asociados a la compra y/o consulta de normativas, legislación y guías técnicas.

Debido a que se trata de un estudio teórico no se consideran costes por la realización de ensayos y/o pruebas.



Conclusiones

De acuerdo con el nuevo marco legal que regula la contaminación de suelos a nivel estatal (Real Decreto 9/2005), “la declaración de un suelo contaminado obligará a la realización de las actuaciones necesarias para proceder a su recuperación ambiental (...) hasta niveles de riesgo aceptables tanto para la salud humana como para los ecosistemas de acuerdo con el uso del suelo (...) y utilizar en la medida de lo posible, técnicas de tratamiento in situ que eviten la generación, traslado y eliminación de residuos”. La Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) estimó en 1999 entre 300.000 y 1.500.000 el número de zonas o áreas contaminadas en Europa Occidental. Teniendo en cuenta que la contaminación de dichas zonas deriva, en la mayoría de las situaciones, en una contaminación de las aguas subterráneas, al finalizar este proyecto se concluye que:

- 1) Se han establecido criterios que permitan seleccionar aquellos emplazamientos con unas condiciones apropiadas para utilizar la Atenuación Natural Monitorizada como técnica de bioremediación, principalmente de las aguas subterráneas contaminadas por hidrocarburos de petróleo y disolventes clorados.
- 2) Se recomienda eliminar la fuente de contaminación mediante técnicas activas como pueden ser la de bombeo a superficie y posterior tratamiento (en especial cuando se trate de contaminantes en fase libre sobrenadando sobre la columna de agua) ó tecnologías de remediación in-situ (aspersión de aire, extracción de vapores del subsuelo,...), para remediar después la pluma residual restante mediante opciones in-situ como MNA, bioaumentación y/ó bioestimulación.

En la revisión crítica más importante publicada y realizada por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos [U.S EPA, 2004a, p.30-35] concluyen que las opciones de remediación más utilizadas para el tratamiento de las aguas subterráneas en los emplazamientos pertenecientes al Superfund son: bombeo y posterior tratamiento, tratamiento in situ (tales como tratamiento físico, químico, bioremediación....), y MNA, por reducir la concentración de los contaminantes y su movilidad. Normalmente, en un proyecto de remediación se combinarán las anteriores opciones, según la parte de la pluma a tratar. Desde 1982 hasta el 2002, la opción más comúnmente utilizada, en un 65%, es la de bombeo y posterior tratamiento, seguida por la MNA que es la técnica elegida para la remediación del 11% de emplazamientos. Cuando se utilizan dos tipos de remediación para las aguas subterráneas en un mismo emplazamiento, el tratamiento por bombeo y posterior tratamiento se combina normalmente con la MNA (en el 8% de los casos) ó con tratamientos in situ (en el 4% de los casos).



El número total de emplazamientos donde se utilizó la MNA, sola o combinada con las otras dos opciones asciende al 19%, con respecto al 68% de casos donde se utilizó técnicas de bombeo y tratamiento. Los estudios revelan que la tendencia de remediación de las aguas subterráneas por Bombeo y posterior Tratamiento tiende a decrecer en favor de la MNA y los Tratamientos in situ (entre los que se incluirían los expuestos en este proyecto como bioaumentación y bioestimulación). Los emplazamientos tratados exclusivamente con técnicas de Bombeo y posterior Tratamiento han decrecido de un 80% antes de 1993 hasta una media de un 21% en los últimos 5 años (desde 1998 hasta 2002) en el Superfund. Por contra, el bombeo y posterior tratamiento ha sido crecientemente utilizado en combinación con la MNA ó Tratamiento in situ, desde el 5% al 10% entre los años 1982 y 1995 hasta una media del 14% entre los años 1996 y 2002. Los emplazamientos donde se eligió la MNA o Tratamientos in situ y, no Bombeo y posterior Tratamiento, para la remediación de las aguas subterráneas variaban entre el 5% y el 10% hasta el año 1993, en el año 1998 este porcentaje ascendió hasta un 43% descendiendo finalmente hasta un 20% en el año 2002. La tendencia creciente a utilizar el Bombeo y posterior Tratamiento junto con la MNA o Tratamientos in situ es debido a: la reducción del tiempo de tratamiento por bombeo, el cierre de tratamiento por P&T cuando los contaminantes alcancen niveles que pueden ser efectivamente tratados por MNA, reduciendo así la cantidad de pluma contaminante a ser tratada por P&T.

3) Se han establecido pautas para fijar los niveles de referencia o concentraciones objetivo de contaminantes en aguas subterráneas y suelos, cuando se lleve a cabo un proyecto de bioremediación, fundamentados en la valoración del riesgo sobre humanos y ecosistemas. En el caso particular de los suelos queda regulado legalmente por el Real Decreto 9/2005 recientemente aprobado y el tema de aguas subterráneas se recomienda seguir la guía E-1739-95 de la ASTM "Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites". A nivel europeo se hace referencia al documento "Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Volume 1. Scientific Basis and Volume 2: Policy Frameworks" (1998 y 1999) publicado por CARACAS (Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe).

4) Se ha propuesto utilizar técnicas de Bioaumentación y Bioestimulación complementarias a la MNA, acortando el tiempo total de duración del proyecto y los costes asociados. Con respecto al uso de técnicas únicamente de Bombeo y Posterior Tratamiento dicho coste puede verse disminuido de un cuarto a un medio.

5) Actualmente, existen otras técnicas innovadoras alternativas de remediación de suelos y aguas subterráneas contaminadas que podrían ser igualmente evaluadas, junto la MNA.



Entre ellas se citan las siguientes: extracción de vapores del suelo mediante pozos de aspiración y posterior tratamiento; aspersión de aire o inyección de aire en el suelo debajo de la zona contaminada, el aire forma burbujas que suben, llevando contaminantes atrapados y disueltos hasta la superficie; desorción térmica o calentamiento del suelo a temperaturas bajas para vaporizar los contaminantes con un punto de ebullición bajo para después capturarlos y tratarlos; lavado de suelo o uso de agua o de una solución de lavado y procedimientos mecánicos para depurar suelos excavados y retirar contaminantes peligrosos; barreras reactivas permeables.





Bibliografía

12.1. Referencias bibliográficas

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *E 1739-95 Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*. ASTM U.S. Philadelphia, Septiembre 1995.
- [2] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *E 1943-98 Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites*. ASTM U.S. Philadelphia, Abril 1998.
- [3] AZADPOUR-KEELY, A., H.H. RUSELL Y G.W. SEWELL. *Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface, EPA/540/S-99/001*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, 1999. [<http://www.epa.gov/ada/download/issue/microbial.pdf>]
- [4] BENDIENT, P. B., RIFAI H. S., NEWELL C. J. *Ground Water Contamination. Transport and Remediation. Second Edition. Chapters 7,8,10,12,13*. Prentice Hall PTR. New Jersey, 1999.
- [5] BOE núm 15, 895. *Real Decreto 9/2005, de 14 enero*. Madrid, 14 enero de 2005.
- [6] BRADY, P.V., [et al.]. *Site Screening and Technical Guidance for Monitored Natural Attenuation at DOE Sites. SAND99-0464*. U.S. Department of Energy, Sandia National Laboratory. Albuquerque, NM, 1999. [<http://www.sandia.gov/eeseector/gc/gc/na/mnatoolbox.pdf>]
- [7] BUSQUET, E. *Elaboració dels Criteris Provisionals de Qualitat del Sòl a Catalunya*. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient , Agència de Residus. 1997.
- [8] DBI, Remediation Products, LLC. *CAP18: Product Overview. Products Comparisons. Technical Presentation: CAP 18 Substrate for Anaerobic Bioremediation. Material Safety Data Sheet. Applicable Compounds; FAQ'S; Current Events*. New Jersey, 2003a. [<http://www.dbiproducts.com>, Octubre 2004]



- [9] DBI, Remediation Products, LLC. Reagent Design Software. Operating Instructions. Version 1.0d Beta. New Jersey, 2003b.
[<http://www.dbiproducts.com/html/pdfs/SoftwareInstructions.pdf>, Octubre 2004]
- [10] ENVIRONMENT AGENCY OF ENGLAND AND WALES. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation fo Contaminants in Groundwater*. Environment Agency. R&D Publication 95. London, 2000
- [11] EWEIS, J. B., [et al.], *Principios de Biorecuperación. Tratamientos para la descontaminación y regeneración de suelos y aguas subterráneas mediante procesos biológicos y físico-químicos*. WCB/McGraw-Hill, Madrid 1999. p. 97-143.
- [12] MINISTERIE VAN VOLKSHUISWESTING, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. *Intervention values and target Values: Soil quality standards*. Anexo A. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment; Directorate-General for Environmental Protection; Department of Soil Protection. The Nederlands, Febrero 2000.
- [13] PARSONS ENGINEERING SCIENCE, INC. *Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons Performance and Costs Results from Multiple Air Force Demonstration Sites, Technology Demonstration Technical Summary Report*. AFCEE. Denver, 1999a.
- [14] PARSONS ENGINEERING SCIENCE, INC. *Natural Attenuation of Chlorinated Solvents Performance and Costs Results from Multiple Air Force Demonstration Sites, Technology Demonstration Technical Summary Report*. AFCEE. Denver, 1999b.
- [15] REGENESIS. *Products ORC: Overview, How it works, Material Safety Data Sheet, Installation Instructions, Publications*. California, 2004a.
[<http://www.regenesis.com/products/orc/...>, Septiembre 2004]
- [16] REGENESIS. *Products HRC: Overview, How it works, Material Safety Data Sheet, Installation Instructions, Publications*. California, 2004b.
[<http://www.regenesis.com/products/hrc/...>, Septiembre 2004]
- [17] REGENESIS. *Products Bio-Dechlor Inoculum: Overview, How it works, Material Safety Data Sheet, Installation Instructions*. California, 2004c.
[http://www.regenesis.com/products/bd_inoculum/..., Septiembre 2004]
- [18] REGENESIS. *Products Bio-Dechlor Census: Overview*. California, 2004d.
[http://www.regenesis.com/products/bd_census/..., Septiembre 2004]
- [19] REGENESIS. *Resources: Technical Bulletins: ORC, HRC*. California, 2004e.
[<http://www.regenesis.com/resources/bulletins/>, Septiembre 2004]



- [20] SINKE, A., LEHECHO, I., Monitored Natural Attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-MEP R 99/313. TNO-NICOLE. The Netherlands, Noviembre 1999.
- [21] SINKE, A.J.C. *Monitored Natural Attenuation; Moving Forward to Consensus. Land Contamination & Reclamation. Volume 9. Number 1.* TNO Environment, Energy and Process Innovation. The Netherlands, 2001.
- [22] SIREM. Site Recovery & Management. *Services & Products: KB-1TM, Dechlorinator for Bioaugmentation of Chlorinated Ethene Contaminated Sites. Detailed Information FAQs. Pricing; Limited Warranty.* Canada, 2003a. [<http://www.siremlab.com/kb1.asp>, Octubre 2004]
- [23] SIREM. Site Recovery & Management. *Services & Products: Treatability Studies for Bioremediation and Chemical Oxidation of Chlorinated and Recalcitrant Chemicals.* Canada, 2003b. [<http://www.siremlab.com/genetrac.asp>, Octubre 2004]
- [24] U.S.EPA. *A Citizen's Guide to Natural Attenuation. EPA 542-F-96-015.* U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Cincinnati, OH, Octubre 1996.
- [25] U.S.EPA. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128.* U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, 1998a. [<http://www.epa.gov/ada/download/reports/protocol.pdf>]
- [26] U.S. EPA. *Seminars on Monitored Natural Attenuation for Ground Water. EPA 625/K-98/001.* United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Development. Washington, DC, Septiembre 1998b.
- [27] U.S.EPA. *Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, Directive 9200.4-17P.* U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington. DC., 21 Abril de 1999a. [<http://www.epa.gov/swerust1/directiv/d9200417.pdf>]
- [28] U.S.EPA. *Commonly Asked Questions Regarding the Use of Natural Attenuation for Chlorinated Solvent Spills at Federal Facilities.* Cincinnati, OH, Mayo 1999b. [www.epa.gov/swerffrr/documents/chlorine.htm]
- [29] U.S.EPA. *Commonly Asked Questions Regarding the Use of Natural Attenuation for Petroleum – Contaminated Sites At Federal Facilities.* Cincinnati, OH, Mayo 1999c. [www.epa.gov/fedfac/documents/petrol.htm]



- [30] U.S.EPA. Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons. U.S.EPA Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/021. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Mayo 1999d. [www.epa.gov/ada/download/fact/pet-hyd.pdf]
- [31] U.S.EPA. *Monitored Natural Attenuation of Chlorinated Solvents. U.S.EPA Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/022*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Mayo 1999e. [www.epa.gov/ada/download/fact/chl-solv.pdf]
- [32] U.S.EPA. *A Citizen's Guide to Monitored Natural Attenuation. EPA 542-F-01-004*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Cincinnati, OH, Abril 2001a. [<http://www.clu-in.org/download/citizens/mna.pdf>]
- [33] U.S.EPA. *Remediation Technology Cost Compendium – Year 2000. EPA 542-R-01-009*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Cincinnati, OH, Septiembre 2001b.
- [34] U.S.EPA. *Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies. EPA/540/S-02/500*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, 2002. [<http://www.epa.gov/ada/pubs/issue.html>]
- [35] U.S.EPA. *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition), EPA/542/R-03/009*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Cincinnati, OH, Febrero 2004a. [www.epa.gov/tio/clu-in.org/asr]
- [36] U.S. EPA. *How to evaluate alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. A guide for Corrective Action Plan Reviewers. EPA 510-R-04-002. Chapter IX: Monitored Natural Attenuation*. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC, Mayo 2004b.
- [37] VIK, E. A., BARDOS, P. *Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe*. CLARINET. Austria, Octubre 2002.
- [38] WIEDEMEIR T.H, LUCAS, M. A. *Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation*. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division. Texas. Enero 2000.



12.2. Bibliografía complementaria

- [39] ADEQ: Arizona Department of Environmental Quality. English/Spanish Glossary of Environmental Terms. Includes Superfund and WQARF terms.
- [40] AZIZ, C. E., [et al.], *Biochlor. Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual Version 1.0. EPA/600/R-00/008*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Cincinnati, OHIO. Enero 2000.
- [41] AZIZ, C. E., [et al.], *Biochlor. Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual Addendum. Versión 2.2*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Cincinnati, OHIO. Marzo 2002.
- [42] FERGUSON, C., [et al.], *Risk Assessment For Contaminated Sites in Europe. Volumen 1 Scientific Basis*. CARACAS. Nottingham, UK. 1998.
- [43] FERGUSON, C., KASAMAS, H., *Risk Assessment For Contaminated Sites in Europe. Volumen 2 Policy Frameworks*. CARACAS. Nottingham, UK. 1999.
- [44] NEWELL, C. J., [et al.], *Bioscreen. Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual. Version 1.3. EPA/600/R-096/087*. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OHIO. Agosto 1996.
- [45] REGENESIS. *Products ORC Advanced: Overview, Material Safety Data Sheet, Installation Instructions*. California, 2004. [<http://www.regenesis.com/products/orc-adv/default.aspx>, Febrero 2005]
- [46] REGENESIS. *Products HRC-X: Overview, How it works, Material Safety Data Sheet, Installation Instructions, Publications*. California, 2004. [<http://www.regenesis.com/products/hrc-x/>, Febrero 2005]
- [47] RIFAI, H. S., [et al.], *Bioplume II. Computer model of two-dimensional contaminant transport under the influence of oxygen limited biodegradation in ground water. User's Manual Versión 1.0*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory. Oklahoma, ADA. Octubre 1989.
- [48] RIAFAI, H. S., [et al.], *Bioplume III, Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual Version 1.0. EPA/600/R-98/010*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Cincinnati, OHIO. Enero 1998.



- [49] U.S. EPA. Proceedings of Symposium on natural attenuation of groundwater, EPA 600/R-94/162. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Washington, DC. 1995.
- [50] U.S.EPA. *Guía del ciudadano: Medidas biocorrectivas*, EPA/542/F-96/023. Organismo para la Protección del Medio Ambiente (Estados Unidos), Desechos Sólidos y Respuesta en Situaciones de Emergencia. Cincinnati, OH, Abril 1996.
- [51] U.S.EPA. *Guía del ciudadano: Técnicas de tratamiento innovadoras. Para suelos contaminados, fango residual, sedimentos y detritos*. EPA/542/F-96/017. Organismo para la Protección del Medio Ambiente (Estados Unidos), Desechos Sólidos y Respuesta en Situaciones de Emergencia. Cincinnati, OH, Abril 1996.
- [52] U.S.EPA. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA/540/R-97/504. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Mayo 1997.
- [53] U.S.EPA. *Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground Water Restoration, Workshop Summary*. Dallas, Texas, April 25-27, 2000. EPA/600/R-02/002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, 2000.
- [54] U.S.EPA. *Natural Attenuation of MTBE in the Subsurface under Methanogenic Conditions*, EPA/600/R-00/006. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Enero 2000.
- [55] U.S.EPA. *Evaluation of the Protocol for Natural Attenuation of Chlorinated Solvents: Case Study at the Twin Cities Army Ammunition Plant*, EPA/600/R-01/025. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Marzo 2001.
- [56] U.S.EPA. *Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water*. EPA/600/R-04/027. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, OH, Abril 2004.
- [57] YANG, X., [et al.], Natural Attenuation Study In Wisconsin and Illinois. U.S. Environmental Protection Agency Region 5, Wisconsin Department of Natural Resources (WDNR), Illinois Environmental Protection Agency (IEPA), y Amoco Corporation. U.S 1997. [<http://www.epa.gov/OUST/cat/mnastudy.pdf>]

