

RESUMEN

Los hidrocarburos poliaromáticos (PAH) son contaminantes orgánicos presentes en el aire, suelos y en el agua. Proceden principalmente de la combustión de combustibles fósiles así como de otros procesos industriales. Son altamente tóxicos y cancerígenos, por lo tanto deben ser eliminados. Como su proceso de biodegradación es muy lento, es necesario encontrar otros métodos que permitan degradarlos más rápidamente. De esta manera también se evitaría la propagación de estos contaminantes por el medio ambiente.

Uno de los sistemas de tratamiento más efectivos para la recuperación de suelos y aguas subterráneas contaminados por PAHs es la instalación de barreras permeables reactivas (BRPs) en el subsuelo. Éstas se pueden rellenar con un material reactivo que transforme los contaminantes a productos inocuos o menos tóxicos.

En este proyecto se pretende por un lado, identificar los productos de oxidación de algunos PAH, y por otro, estudiar la aplicación de peróxidos inorgánicos para la oxidación de PAH en barreras reactivas permeables.

Se han estudiado a escala de laboratorio las reacciones de oxidación del antraceno, pireno, fluoreno y naftaleno para poder identificar sus productos de oxidación mediante cromatografía líquida (CL). En una primera etapa se ha realizado el estudio de oxidación de los PAH seleccionados con peróxido de hidrógeno y mezclas de éste con hierro (II) para estudiar el efecto catalítico. También se han realizado experimentos dinámicos en columna con antraceno y pireno para simular el paso de los PAHs por la barrera reactiva y así poder estudiar su oxidación y los subproductos formados.

Las conclusiones alcanzadas indican que la antraquinona es el principal subproducto de la oxidación del antraceno y que el peróxido de magnesio es un material válido para su uso en barreras reactivas permeables como oxidante.





SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO	3
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
1 INTRODUCCIÓN	11
1.1 Objetivos del proyecto	11
1.2 Alcance	11
2 PRESENCIA Y DESTINO DE PAH EN SUELOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS	13
2.1 Los hidrocarburos poliaromáticos (PAH)	13
2.2 Atenuación natural y transporte de PAH	15
2.2.1 Atenuación natural monitorizada	19
3 TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS: BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES (BRPs)	21
3.1 Tipos de barreras y material	23
3.2 Características hidráulicas y geoquímica	28
3.3 Ventajas e inconvenientes	31
3.4 Estudios de diseño de las BRP oxidantes	32
3.5 Tecnologías de perforación (instalación y construcción)	38
3.6 Construcción de barreras reactivas	39
3.7 Evaluación económica	41
4 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN	45
4.1 Compuestos liberadores de oxígeno (ORC®)	45
4.2 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)	48
4.2.1 Oxidación catalizada mediante la reacción de Fenton	51
4.2.1.1 Intensificación del proceso	53



4.2.1.2 Tratamiento con reactivo Fenton	54
4.2.1.3 Oxidación con proceso de Fenton modificado	55
4.2.2 Oxidación con permanganato	56
4.2.2.1 Mecanismo de la reacción	57
4.2.2.2 Viabilidad del sistema de tratamiento	58
5 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN	
DE LOS PAHs	61
5.1 Introducción	61
5.2 Parte experimental	61
5.2.1 Material	61
5.2.2 Reactivos	62
5.2.3 Técnicas analíticas	62
5.2.4 Descripción de experimentos	64
5.3 Metodología de cuantificación e identificación de PAHs	64
5.3.1 Cuantificación: Cromatografía líquida (CL)	
y Fluorescencia molecular	64
5.3.2 Identificación: Cromatografía líquida (CL) y GC-MS	68
5.4 Diseño de experimentos	69
5.4.1 Estudios en Batch	69
5.4.1.1 Optimización de las condiciones de oxidación	69
5.4.1.2 Estudio de la cinética de oxidación	70
5.4.1.3 Identificación de productos de oxidación	73
5.4.1.4 Determinación de la cinética de oxidación de PAH	75
5.4.1.5 Comparación de los valores obtenidos	
con los datos bibliográficos	81
5.4.1.6 Relación entre constante cinética y	
número de anillos	82
5.4.2 Estudios en continuo	83
5.4.2.1 Estudios en columna	83
6 APLICACIÓN DE PERÓXIDOS EN LA ELIMINACIÓN DE PAH	
EN BARRERAS REACTIVAS	85
7 PRESUPUESTO DEL PROYECTO	87
8 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO	91



Estudios de los procesos de oxidación de hidrocarburos poliaromáticos (HPA) mediante peróxidos inorgánicos en barreras reactivas permeables	5
--	---

CONCLUSIONES	93
--------------	----

AGRADECIMIENTOS	95
-----------------	----

BIBLIOGRAFÍA	97
--------------	----





ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 3.1 Remediación de aguas subterráneas mediante barrera permeable reactiva	22
Fig. 3.2 Mecanismo de biodegradación de contaminantes	31
Fig. 3.3 Disposiciones típicas para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta	38
Fig. 3.4 Comparación de costes BRP versus bombeo y tratamiento	44
Fig. 4.1 Esquema propuesto para la oxidación de naftaleno con permanganato y oxidación ultrasónica que produce radicales hidróxilo	59
Fig. 5.1 Efecto del acetonitrilo en la velocidad de reacción	73
Fig. 5.2 Relación log K – nº de anillos de los PAHs	83
Fig. 5.3 Columna de oxidación de antraceno	84





ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación	48
Tabla 4.2 Constantes de velocidad de algunos compuestos orgánicos con radicales hidroxilo	50
Tabla 5.1 Presentación de los experimentos realizados en el laboratorio	61
Tabla 5.2 Gradientes utilizados para cada PAH	63
Tabla 5.3 Funciones de calibración obtenidas por CL: absorbancia versus concentración	65
Tabla 5.4 Funciones de calibración obtenidas por fluorescencia molecular: absorbancia versus concentración	67
Tabla 5.5 Espectros de los PAHs obtenidos por cromatografía líquida	68
Tabla 5.6 Longitudes de onda utilizadas para la cuantificación de los PAHs	69
Tabla 5.7 Condiciones de cada experimento de optimización	70
Tabla 5.8 Condiciones óptimas de oxidación	70
Tabla 5.9 Condiciones de los experimentos cinéticos	71
Tabla 5.10 Comparación entre proceso Fenton y proceso con MgO ₂	72
Tabla 5.11 Sucesivas oxidaciones Fenton de una disolución de antraceno	74
Tabla 5.12 Gráficos del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos	76
Tabla 5.13 Parámetros del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos	80
Tabla 5.14 Constantes para cinética de primer orden de los PAHs de trabajo	81



Tabla 5.15 Comparación de las constantes obtenidas experimentalmente con datos bibliográficos	81
Tabla 5.16 Constantes cinéticas de primer orden, para varios PAHs	82
Tabla 5.17 Constantes cinéticas de pseudo primer orden, para varios PAHs	82
Tabla 6.1 Espesores de barrera para diferentes condiciones de operación	85



1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos del proyecto

El objetivo de este proyecto es evaluar la viabilidad de la utilización de procesos de oxidación en la descontaminación de hidrocarburos poliaromáticos en aguas subterráneas y suelos in-situ, utilizando barreras reactivas permeables (BRPs).

Más concretamente, primero se pretendía identificar los compuestos resultantes de la oxidación de los PAHs para determinar el grado de mineralización de estos poliaromáticos. En una segunda etapa se pretendía simular la aplicación de peróxidos inorgánicos en una barrera reactiva.

1.2 Alcance

En este proyecto se han estudiado los procesos de oxidación de PAH tomando como sistemas modelo poliaromáticos con un número de anillos creciente. Los compuestos utilizados han sido el antraceno, el pireno, el fluoreno y el naftaleno.

En una primera etapa se ha estudiado su oxidación en base a la utilización de peróxido de hidrógeno y hierro (II) (reacción de Fenton). La caracterización del proceso de oxidación se ha realizado utilizando cromatografía líquida (CL) y fluorescencia molecular.

En una segunda etapa se ha determinado la cinética de oxidación de los hidrocarburos poliaromáticos. Por último se ha estudiado la viabilidad de la aplicación de BRPs de oxidación de PAHs mediante columnas con rellenos de peróxido de magnesio y arena de sílice.





2 PRESENCIA Y DESTINO DE PAH EN SUELOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

2.1 Los hidrocarburos poliaromáticos (PAH)

Los compuestos aromáticos son considerados como los componentes más tóxicos de los productos del petróleo, y también están asociados a efectos crónicos y cancerígenos. A menudo, son distinguidos por el número de anillos que poseen. Los compuestos aromáticos con dos o más anillos son referidos como PAHs. Hay más de cien PAHs diferentes [ROY,1997].

Una definición estricta de PAHs es aquella que los define como compuestos formados por dos o más anillos aromáticos unidos. Estos pueden ser divididos en dos grupos según su peso molecular: los de bajo peso molecular formados por los PAHs de 2 a 3 anillos, y los de alto peso molecular formados por aquellos PAHs que contienen en su estructura más de 3 anillos.

Los PAHs son los componentes más peligrosos en los derrames de petróleo. Los PAHs se encuentran en el crudo, en el aceite del motor usado, en el hollín, en los humos de las combustiones incompletas, y en varias mezclas químicas complejas peligrosas como es el creosote.

Químicamente los PAHs suelen ser sólidos, transparentes, blancos o amarillos verdosos pálido. Ellos pueden tener un débil y agradable olor.

Estudios realizados [ROY,1997] en animales han mostrado que los PAHs pueden causar efectos nocivos en la piel, en los fluidos corporales y en el sistema corporal si los animales están expuestos durante cortos o largos períodos de tiempo a estos compuestos químicos.

Los peligros de los PAHs en los medios acuáticos son a menudo difíciles de prever debido al gran número de PAHs y PAHs alquílicos de interés potencial y el gran número de variables que pueden aumentar o disminuir los riesgos. El interés tradicional de la toxicología medioambiental relativa a los PAHs está centrado en la interrupción metabólica del benzo(a)pireno y otros PAHs el metabolismo de los cuales es más cancerígeno y peligroso que el de los componentes originales. Los PAHs suelen depositarse en



sedimentos y suelos en pequeñas concentraciones debido a su baja solubilidad en agua. Excepto para los más solubles y particularmente tóxicos de dos anillos como es el caso del naftaleno, para la mayoría de PAHs la toxicidad en aguas, no ha sido históricamente un gran problema. Sin embargo, estudios recientes [ROY,1997] han mostrado que algunos PAHs pesados pueden mostrar toxicidad en aguas a niveles bajos de solubilidad debido a la presencia de luz ultravioleta (UV) o a otros tipos de radiaciones solares que ayudan a la toxicidad fotoinducida. Algunos expertos creen que la gran mayoría de los peligros reales de los sistemas acuáticos debidos a los PAHs pueden resultar de la toxicidad fotoinducida causada por la excitación de los estados del PAH debido a la presencia de oxígeno y radiación UV.

Los procesos más importantes que contribuyen a la degradación de PAHs en aguas son la oxidación química, la foto oxidación, y la biodegradación con microorganismos acuáticos. En el medio acuático, los naftalenos son particularmente peligrosos debido a su combinación particular de movilidad, toxicidad y en general peligro medio ambiental. Los naftalenos clorados son muy tóxicos para los organismos acuáticos y también son muy persistentes, por esto las aguas con concentraciones muy elevadas de PAHs no deberían ser tratadas con cloro.

En el medio ambiente las personas están expuestas de una forma más probable a los vapores de PAH y a otras partículas en el aire. Las fuentes son diversas: humo de tabaco, humos de escape de vehículos, asfalto, carreteras, carbón, residuos de incineración municipal e industrial, incendios [LETZEL,1999]. Los niveles de algunos PAHs representativos en el aire suelen ser de 0.02-1.2 ng/m³ en las zonas rurales y de 0.15-19.3 ng/m³ en las zonas urbanas. En suelos, la detección de PAHs puede venir dada en zonas donde se ha producido la combustión de gasolina, carbón, madera etc...

En el medio acuático los PAHs no están distribuidos de una forma uniforme. Las concentraciones más elevadas se encuentran en las zonas más próximas a la superficie y decrecen logarítmicamente con la distancia a ésta.

La degradación metabólica de los PAHs cancerígenos es muy lenta en el subsuelo debido a que en ellos y en los sedimentos hay menos oxígeno y luz. Los PAHs más pesados (de 4 a 6 anillos) son más persistentes que los ligeros (de 2 y 3 anillos) [CONTE,2000]. El movimiento de los PAHs en el medio depende de las propiedades de éstos: de su solubilidad en agua, de la presión de vapor, de su peso molecular, como de fácil se disuelven en agua y como de fácil se evaporan en el aire. Generalmente los PAHs no se



disuelven fácilmente en agua, debido a su baja solubilidad y naturaleza hidrofóbica, los PAHs tienden a asociarse principalmente con materiales orgánicos e inorgánicos en suspensión y en sedimentos [ROGERS,2002].

Los PAHs se incluyen entre las sustancias básicas neutrales. Este grupo de sustancias suele tener las siguientes propiedades físico-químicas: escasa solubilidad, baja constante de Henry, baja presión de vapor, un elevado coeficiente de repartición agua-octanol (K_{ow}), un bajo coeficiente de repartición de carbono orgánico (K_{oc}) y un alto factor de bioconcentración (FBC).

De todos los hidrocarburos poliaromáticos, la U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ha identificado 16 como prioritarios mediambientalmente, por ser altamente contaminantes. Estos son el naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno y indeno(1,2,3,cd)pireno. De estos compuestos el benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno y indeno(1,2,3,cd)pireno, han sido identificados por la U.S. EPA como cancerígenos [ROGERS,2002].

Ver ANEXO A para algunos datos más sobre los PAHs tratados en el laboratorio.

2.2 Atenuación natural y transporte de PAH

La atenuación natural, también llamada remediación intrínseca, es un proceso natural de limpieza al que se llega cuando los mecanismos de autoremediación son activados en un suelo contaminado. Una ventaja de la atenuación natural además de disminuir la concentración del contaminante o neutralizarlo, es su naturaleza no intrusiva.

Los mecanismos de la atenuación natural contienen una serie de procesos físicos, químicos y/o biológicos que, bajo condiciones favorables, actúan sin intervención externa para reducir la masa, toxicidad, movilidad, biodisponibilidad, volumen o concentración de contaminante en suelos o aguas subterráneas. Estos mecanismos pueden ser clasificados como destructivos o no destructivos. Los mecanismos destructivos son principalmente químicos y biológicos, y incluyen biodegradación, oxidación abiótica, transformación, hidrólisis, destrucción UV (sólo en la superficie), estabilización y mineralización. Los mecanismos no destructivos son mayoritariamente físicos, y incluyen sorción, dilución,



advección, difusión, dispersión y volatilización [BASEL,2002]. Estos mecanismos no destructivos excepto la volatilización y incluyendo la biodegradación, son los que también controlan el transporte de contaminantes por el medio subterráneo [SCHIRMER,2004]. Los procesos de atenuación natural y de transporte más importantes se detallan a continuación.

- *biodegradación*

La biodegradación es el más importante de los procesos que integran la atenuación natural, y consiste en la transferencia de electrones desde los dadores (sustrato) hasta los aceptores (oxidantes). Esto causa la oxidación del dador de electrones y la reducción del aceptor. Este proceso está limitado por la disponibilidad de los aceptores de electrones y generalmente transcurre hasta que los contaminantes son transformados o eliminados [BASEL,2002].

A causa de la baja solubilidad y altos coeficientes de repartición agua-octanol de los PAH, la biodegradabilidad de éstos depende en gran medida de su biodisponibilidad. Los suelos que han estado contaminados por PAH durante un largo tiempo, típicamente muestran menos compuestos biodisponibles que otros suelos contaminados más recientemente [CARMICHAEL,1997]. Sin embargo, en algunos casos, los PAH sorbidos en suelos o sedimentos superficiales pueden estar más biodisponibles al estar más cerca de microorganismos también sorbidos en el suelo. Se ha probado que algunos organismos del suelo producen biosurfactantes que pueden favorecer la velocidad de transferencia de masa desde las fases sorbidas o FLNA, resultando en diferentes biodisponibilidades si las comparamos con microorganismos que dependen estrictamente de la transferencia de masa fisicoquímica desde estas fases [VOPARIL,2000]. La influencia global que estos organismos productores de biosurfactante tienen en la velocidad y extensión de la biodegradación aún no ha sido estudiada. Actualmente tampoco existen métodos fiables para cuantificar la biodisponibilidad o la cantidad de PAH que son susceptibles de biodegradación en un suelo dado.

Todos los 16 PAH prioritarios por la U.S. EPA son susceptibles de biodegradación. Los PAH de 2 o 3 anillos pueden ser eliminados completamente por los microorganismos tomándolos como única fuente de carbono y energía y bajo condiciones aeróbicas. Normalmente un organismo capaz de degradar compuestos con muchos anillos es capaz de degradar compuestos con menor número de anillos, sin embargo la mineralización microbiana de PAH de 4 o más anillos ocurre por cometabolismo estimulado por la



presencia de PAH de bajo peso molecular o por los subproductos de la biodegradación [ROGERS,2002].

- *volatilización*

La presión de vapor y la constante de Henry controlan el equilibrio de partición de la FLNA (fase líquida no acuosa) y el agua subterránea respectivamente. Una constante de Henry mayor, indica mayor tendencia del compuesto a volatilizarse [SEAGREN,2002]. Por lo tanto los PAH, que tienen baja constante de Henry y baja presión de vapor, no se volatilizan con facilidad aunque las pérdidas por volatilización en el subsuelo podrían ser uno de los procesos de atenuación para los PAH de bajo peso molecular, como el naftaleno, y de PAH hasta 3 anillos. A más de 3 anillos no se esperan pérdidas significativas por volatilización [BOSSERT,1986][PARK,1990]. Generalmente se asume una correlación inversa entre número de anillos y pérdidas por volatilización.

- *hidrólisis*

Los PAH son químicamente estables y no son hidrolizados por grupos reactivos bajo las condiciones ambientales del subsuelo. Por lo tanto, la hidrólisis no contribuye al cambio abiótico en los PAH [HOWARD,1991]. Los PAH pueden ser fotodegradados pero este efecto es mínimo en el subsuelo.

- *sorción*

La sorción de PAH es un área de investigación muy importante. Uno de los mayores procesos de atenuación natural en el subsuelo puede ser la sorción en la materia orgánica y superficies minerales. La sorción puede afectar a la migración de los PAH relativa al flujo subterráneo y también afecta a su concentración en disolución, lo cual a su vez afecta a la velocidad de otros procesos de transporte y transformación, por ejemplo biodegradación y volatilización [ASTM,1998].

Además, la localización de los lugares de sorción puede tener un impacto en la desorción de los PAH en el medio suelo-acuoso, ya que la difusión en los microporos y materia intraorgánica puede afectar intensamente a la transferencia de materia a la fase acuosa [BRUSSEAU,1991][LUTHY,1997]. Por estas razones, la sorción de PAHs exhibe fuertes relaciones no lineales e histéresis en las isothermas, que se intensifican con el paso del tiempo [MACLEOD,2000].



Además de la sorción, los PAH sorbidos pueden ser redistribuidos e incorporados a los materiales húmicos por enlaces covalentes, o pueden unirse irreversiblemente por acoplamiento oxidativo a enzimas microbianos o a la superficie de óxidos metálicos [BOLLAG,1992]. Por lo tanto el uso de modelos de sorción lineales y reversibles con coeficientes distribuidos no uniformemente puede no ser adecuado para modelizar la sorción individualmente de cada PAH sorbido en el subsuelo.

- *disolución*

Según la solubilidad en agua de los PAH y la composición de la FLNA, los compuestos pueden disolverse lentamente en el flujo de agua subterránea, saliendo así de la FLNA. Para una mezcla de contaminantes este fenómeno puede ser descrito en muchos casos con la ley de Raoult, que afirma que la concentración de saturación de la sustancia en las aguas subterráneas en equilibrio depende de la fracción molar de la sustancia en la mezcla. Los componentes de solubilidad mayor son eliminados de la pluma preferentemente, así pues su fracción molar disminuye con el tiempo y por lo tanto la concentración de estos compuestos que emanan de la pluma también disminuye. Por otro lado, la fracción molar de los compuestos menos solubles va aumentando con el tiempo, y sus concentraciones en el flujo de agua subterránea también van aumentando. En general, a mayor caudal del acuífero, mayores cantidades de contaminante eliminadas de la pluma [SCHIRMER,2004].

- *dispersión y difusión*

La dispersión y la difusión son los únicos mecanismos de mezcla para solutos en el subsuelo, y por lo tanto pueden desempeñar un papel fundamental para mezclar la pluma de contaminante con aceptores de electrones presentes en el acuífero, cuestión importante en cuanto a biodegradación [CHO,1997]. Además la dispersión y la difusión también pueden ser fundamentales para suministrar esos aceptores de electrones a la zona contaminada.

La dispersión hidrodinámica puede resultar en la disminución de la concentración del contaminante a causa de la dilución. Esto podría resultar de importancia para aquellos compuestos recalcitrantes a la biodegradación [SEAGREN,2002].



2.2.1 Atenuación natural monitorizada

En la última década ha habido un aumento en la aplicación de la atenuación natural como método alternativo a la remediación de medios subterráneos contaminados. Este incremento es debido a los altos costes de capital y de operación, y a las limitaciones técnicas de algunas de las tecnologías convencionales usadas en este tipo de remediación [ROGERS,2002].

El término “atenuación natural monitorizada” fue introducido por la U.S. EPA para definir la atenuación natural que ha sido implementada mediante caracterización sistemática, monitorización, análisis de riesgos y protocolo de actuación, para ilustrar que la destrucción y limpieza de contaminantes (y por lo tanto remediación del sitio) están teniendo lugar con suficiente rapidez para proteger la salud humana y el medio ambiente [BASEL,2002].

La atenuación natural presenta varias ventajas [MULLIGAN,2004]:

- Posibilidad de destruir el contaminante completamente
- Es un método de remediación potencialmente más aceptable para el público que otras tecnologías de remediación
- Se puede combinar con otros métodos como pre- o post- tratamiento
- Puede reducir significativamente los costes de una remediación

Las desventajas potenciales son [MULLIGAN,2004]:

- Tiempos de remediación más largos, en comparación con otras tecnologías
- Falta de conocimientos sobre los mecanismos de remediación
- Gran necesidad de monitoreo
- Los subproductos formados pueden ser más peligrosos medioambientalmente que los compuestos originales
- Puede ocurrir desorción o solubilización de los contaminantes
- La aceptación pública es lenta
- Los datos procedentes de la modelización deben ser estudiados con cautela y pueden estar sujetos a incertezas significativas.





3 TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS: BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES (BRPs)

Según el lugar donde se aplica el tratamiento para eliminar la contaminación, existen dos tipos de tecnologías. Si la contaminación está muy localizada puede ser adecuado utilizar técnicas *ex situ*, que consisten en excavar el suelo y luego tratarlo o bien en el mismo emplazamiento, o bien en plantas especiales preparadas para ello. Las ventajas de la excavación seguida del tratamiento *ex situ* del suelo son la gran eficacia y fiabilidad en la eliminación del contaminante, así como una rápida recuperación del suelo. No obstante, el tratamiento *ex situ* suele traducirse en unas excavaciones extensas y costosas [CONDE,2000]. Por otro lado también existen las técnicas *in situ*, que se aplican en el propio emplazamiento contaminado sin extraer el suelo. Estas técnicas son menos costosas y permiten utilizar el espacio durante su recuperación, aunque ésta es generalmente bastante larga.

Según la técnica utilizada para eliminar el contaminante, existen tres tipos de tecnologías [BONILLA,2000]:

- Tecnologías de transferencia de masas: El contaminante es extraído del suelo por medios físicos o químicos y posteriormente se elimina en un segundo paso del proceso. Algunas de estas tecnologías son venteo del suelo, lavado del suelo, desorción a baja temperatura, extracción por solvente, etc. Una de las más recientes tecnologías es la fitoremediación, en la que la extracción del contaminante se realiza por plantas.
- Tecnologías de transformación/destrucción: El contaminante es transformado en productos de diferente composición química mediante mecanismos químicos o biológicos. El objetivo de la transformación es obtener productos inofensivos o bien productos que sean más fáciles de tratar o eliminar. La bioremediación, decloración e incineración son tecnologías de este tipo.
- Tecnologías de estabilización/fijación: El contaminante es incorporado a una matriz sólida de manera que se reduce su movilidad. Esto puede conseguirse mediante técnicas físicas o químicas o bien mediante una combinación de ambas. Ejemplos de esta tecnología son la inertización con cemento o cal, la



vitrificación, la adsorción, técnicas de macro y microencapsulación, etc. En los últimos años se está investigando en relación a la técnica denominada fitoestabilización y/ o rizoestabilización. Estas consisten en la utilización de plantas, de las cuales se genera unos cambios en el suelo que fijan los contaminantes impidiéndoles su movilidad.

Las barreras reactivas permeables (BRPs) se ha convertido en una tecnología innovadora y atractiva desde el punto de vista coste-eficiencia para la remediación *in situ* de la contaminación del agua subterránea. Son paredes que se construyen bajo la superficie del terreno para eliminar la contaminación de las aguas subterráneas. Son permeables porque dejan pasar el agua a través de los poros, mientras que los materiales adsorbentes de la barrera atrapan las sustancias químicas reduciendo su movilidad y toxicidad [U.S. EPA, 2001].

Las barreras se construyen cavando una zanja larga y estrecha en el camino de las aguas subterráneas contaminadas. La zanja se llena de material reactivo capaz de eliminar las sustancias químicas contaminantes. Los materiales reactivos se mezclan con arena para facilitar que el agua fluya a través de la pared. En algunos sitios, la pared es parte de un embudo que dirige las aguas subterráneas contaminadas hacia la parte reactiva de la pared. La zanja o el embudo relleno se cubren con tierra por lo que normalmente no resulta visible en la superficie [U.S. EPA, 2001], como se puede en la fig. 3.1.

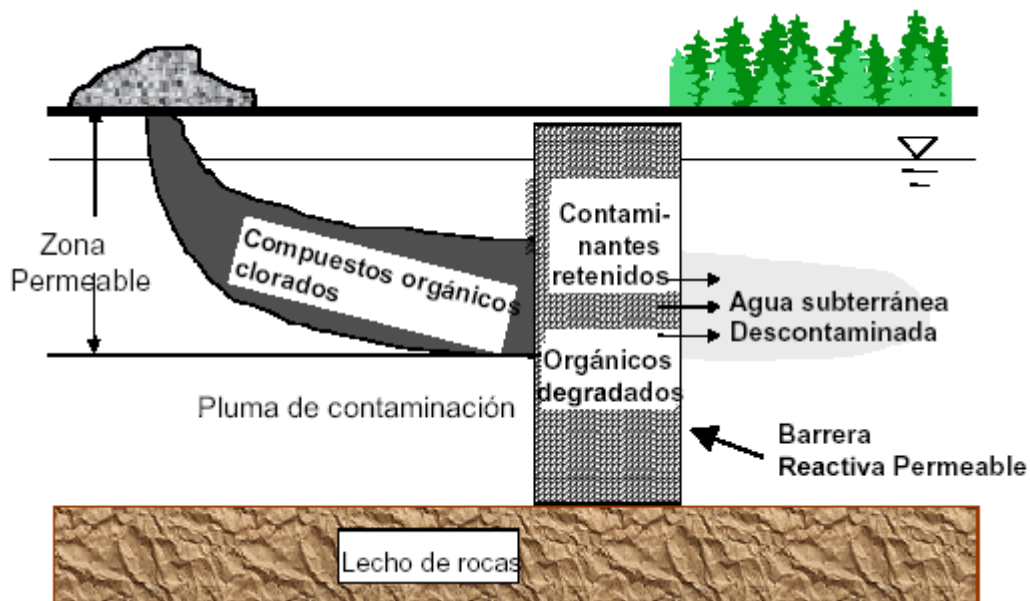


Fig. 3.1 Remediación de aguas subterráneas mediante barrera permeable reactiva [FRANZ-GEORG,2000]



Las BRPs son contenedores de ciertos contaminantes como son metales pesados, residuos radioactivos, productos petrolíferos, productos industriales químicos (disolventes clorados ligeros (LNAPLS) y disolventes clorados densos (DNAPLS)), o fertilizantes.

Algunas ventajas de las BRPs, es que son tecnologías in-situ, además que las operaciones son reducidas y los costes de mantenimiento son muy bajos [RADISAV,1996].

3.1 Tipos de barreras y material

La tecnología BRP es un método de remediación que emplea tratamientos físicos, químicos o biológicos in-situ usando medios reactivos o adsorbentes [FRANZ-GEORG,2000]. La selección del medio reactivo se basa en el tipo y concentración de los contaminantes de las aguas subterráneas, las velocidades de las aguas, la calidad de los parámetros del agua y los mecanismos de reacción para eliminar los contaminantes [RADISAV,1996]. Los procesos/reacciones más usuales son: reacciones redox, precipitación, adsorción y biodegradación [FRANZ-GEORG,2000].

Elas permiten que la pluma de contaminación se mueva pasivamente debido a que se da una precipitación, adsorción o bien una degradación de los contaminantes. Estas barreras son simples mecánicamente, pueden contener un catalizador metálico para degradar los contaminantes orgánicos, quelantes para inmovilizar metales, nutrientes y oxígeno para microorganismos para favorecer la bioremediación. Las reacciones de degradación dan lugar a que los contaminantes se transformen en productos inocuos. Por otra parte las barreras de adsorción adsorben los contaminantes en la superficie de la barrera. Y las barreras de precipitación reaccionan con los contaminantes para formar productos insolubles. [YUJUN,1999]

Las reacciones que tienen lugar en las barreras dependen de ciertos parámetros como son: el pH, el potencial de oxidación/reducción, concentración de los contaminantes, cinética..., así una buena aplicación de la tecnología requiere la caracterización del contaminante, el flujo del agua subterránea y la geología del terreno subterráneo [YUJUN,1999].

A pesar que la mayoría de barreras han sido diseñadas para operar in-situ durante años con un mantenimiento mínimo y sin la aplicación de una energía externa, la estabilidad de estas barreras aun no se ha logrado [U.S. EPA, 1995].



El rango de contaminantes que puede tratar una BRP aumenta gracias al uso de nuevos medios reactivos.

Los medios reactivos son clasificados como: reactivos, adsorbentes o medios biodegradables. Podemos encontrar los siguientes tipos de medios reactivos [YUJUN,1999]:

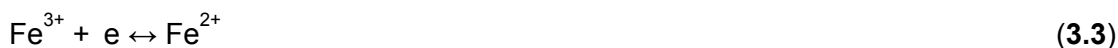
- *Metálicos*: un grupo de medio reactivo metálico como puede ser hierro-níquel, hierro-paladio...
- *Medio de adsorción*: adsorben componentes orgánicos o contaminantes metálicos. Los adsorbentes más utilizados son: carbón activo, zeolitas...
- *Medio de biodegradación*: se basa en estimular la biodegradación de los contaminantes como pueden ser compuestos perclorados o residuos explosivos.

Otros medios que se están estudiando son las barreras electroquímicas que generan reacciones oxidación-reducción [REETER,2002].

Las barreras reactivas más estudiadas y de mayor aplicación son las barreras que usan partículas de hierro. El hierro actúa como agente reductor y genera un ion férrico mediante la reacción redox siguiente [BURMEIER,1998] (Ec. 3.1):



Los componentes aromáticos como son el benceno, tolueno, etilbenceno, xileno (BTEX), PAHs etc. actúan como agentes reductores y la degradación es fuertemente oxidativa. Cuando los componentes son oxidados, los electrones liberados por la transformación del carbono tienen que ser atrapados por otras sustancias, por aceptores de electrones. [FRANZ-GEORG,2000] Los posibles medios de reacción son los siguientes (Ec. 3.2, Ec. 3.3, Ec. 3.4, Ec. 3.5)



Estas reacciones son reacciones de oxidación en sistemas naturales y son caracterizadas por potenciales decrecientes. Excepto la reacción del Fe^{3+} todas ellas dependen del pH.

- *Eliminación de componentes aromáticos por la acción de componentes que liberan oxígeno (ORC®)*

La tecnología de las barreras de oxidación es aplicada para realizar las reacciones aeróbicas. En conjunción con biotratamientos que proveen de una fuente adicional de oxígeno disuelto in-situ. [BIANCHI,1994] El óxido de magnesio libera lentamente oxígeno en presencia de agua según se muestra en la ecuación siguiente (Ec. 3.6)



La contaminación proveniente de componentes orgánicos como son BTEX pueden ser tratados con ORC. También los componentes que no pueden ser degradados fácilmente por reducción como es el cloruro de vinilo [BELL,1997]. La aireación in-situ y estos métodos oxidativos presentan el inconveniente de provocar una oxidación no deseada de sulfatos ya reducidos, o la desmovilización de metales pesados.

Otro agente oxidante es el reactivo Fenton, peróxido de hidrógeno con sulfato de hierro(II) con hierro como catalizador. Este método se emplea para la degradación de poliaromáticos en suelos [MARTENS,1995]. La reacción del Fe^{2+} con el peróxido libera radicales OH los cuales oxidarán los PAHs (Ec. 3.7).



Sin catálisis la activación del peróxido se consigue con el ajuste del pH o bien por el tiempo de reacción [MARTENS,1995].

- *Eliminación de componentes orgánicos mediante adsorción*

La adsorción es una buena solución para la atenuación de componentes orgánicos no halogenados en aguas subterráneas. Los contaminantes orgánicos son retardados por un material natural con alto contenido en carbón orgánico (carbón activo, astillas, carbón,...) [COHEN,1991]. La velocidad de adsorción y la permeabilidad deben ser optimizadas para la



aplicación de adsorción en las BRPs y son requeridos largos ciclos de regeneración. La adsorción es función de la temperatura, a bajas temperaturas la adsorción se ve favorecida y a altas temperaturas predomina la desorción. El comportamiento puede ser descrito con isothermas las cuales muestran la adsorción del material frente a la concentración en la solución. En la mayoría de los casos la dependencia no es lineal. Las isothermas de adsorción de Freundlich dan una buena aproximación de la habilidad de eliminación de los contaminantes [FRANZ-GEORG,2000] (Ec. 3.8):

$$K_d = C_s/C_w = K_{Fr} C_w^{1/n-1} \quad (3.8)$$

donde:

K_d = coeficiente de distribución (l/Kg)

C_s = concentración adsorbida (mg/Kg)

C_w = concentración en el agua (mg/l)

K_{Fr} = coeficiente de adsorción de Freundlich

$1/n$ = exponente de Freundlich (n entre 0 y 1)

(n=1 comportamiento lineal)

K_d decrece con el incremento de la concentración acuosa del soluto. Para la eliminación de componentes hidrófobos con adsorbentes naturales el coeficiente de distribución está relacionado con el contenido de carbón orgánico del sólido. También existe una correlación empírica con el coeficiente de partición agua-octanol [GRATWOHL,1997]. La isoterma de adsorción de Freundlich es aplicada ampliamente, pero tiene un problema fundamental y es que no tiene un límite superior de adsorción. Al contrario que la isoterma de Freundlich, la isoterma de adsorción de Langmuir toma una forma curvada y muestra asintóticamente un máximo [FETTER,1993].

El retardo R_d de contaminantes es el grado de reducción de velocidad de la adsorción la cual puede ser calculada a partir del coeficiente de distribución, la densidad y porosidad [FETTER,1993] (Ec. 3.9).

$$R_d = 1 + K_d \cdot \rho/\theta \quad (3.9)$$

dónde:

K_d = coeficiente de distribución (l/Kg)



ρ = densidad del material sorbente (Kg/l)

θ = porosidad del material sorbente

La porosidad para el carbón activo es de alrededor 0.5. Para BTEX y para los PAHs la evaluación de K_d con carbón activo es aproximadamente entre 10^3 y 10^7 l/Kg en el equilibrio [GRATWOHL,1997][SCHAD,1998]. La K_d obtenida de los experimentos cinéticos es más baja debido a que el equilibrio no se obtiene hasta después de 100 - 1000 horas. Así que, a pesar de los altos factores de retardo, es necesario un tiempo de residencia largo para eliminar de una forma eficiente el contaminante del agua subterránea. Esto se conseguirá con un buen diseño de la barrera, adecuada permeabilidad...

La eliminación de contaminantes orgánicos por adsorción en sistemas pantalla y puerta (funnel-and-gate) se lleva a cabo por degradación biológica. Esto puede provocar una disminución de la permeabilidad de la barrera por obstrucción biológica (bio-fouling) [GRATWOHL,1997]. Una disminución de la permeabilidad no es deseada para la zona de reacción, por ejemplo la puerta (gate) para el sistema pantalla y puerta [FRANZ-GEORG,2000].

- *Eliminación de contaminantes mediante volatilización y biodegradación*

La volatilización es un mecanismo de eliminación y la biodegradación es un mecanismo de transformación que pueden ser usados para eliminar contaminantes de aguas subterráneas. Las barreras basadas en volatilización y biodegradación se construyen con grana gruesa para poder inyectar aire o se realiza un medio permeable que contenga oxígeno.

A las BRPs se les inyecta aire, los contaminantes que entran en la barrera volatilizan en la fuente de aire y son arrastradas a la superficie donde serán recogidos o liberados en la atmósfera. El oxígeno transferido dentro de las aguas proveniente del aire inyectado o liberado por componentes que liberan oxígeno (ORC) incrementa la concentración de oxígeno disuelto en las aguas subterráneas, lo cual promueve la biodegradación aeróbica de los contaminantes de bajos gradientes de la BRP.

Una ventaja de este tipo de barrera es que no requieren una excavación futura y disposición en el medio. Sin embargo, el aire esparcido da lugar a costes de barrera más elevados que los costes que producen las barreras pasivas [BENNER,1997]



3.2 Características hidráulicas y geoquímica

Es necesaria una completa caracterización del lugar para el correcto diseño e instalación de una barrera reactiva, que incluya una evaluación del comportamiento del suelo, así como determinación de la viabilidad del suelo para la instalación de la BRP. La modelización hidrológica y el monitoreo de la instalación permiten definir las dimensiones básicas de la pluma de contaminante, la dirección del movimiento de la pluma, y la localización más apropiada de la barrera [RADISAV,1996].

- *Caracterización del emplazamiento*

La caracterización del emplazamiento es el primer paso para asegurar la aplicabilidad del tratamiento mediante una barrera, e incluye una descripción hidrológica, geológica y geoquímica del lugar y las propiedades y distribución de la contaminación [RADISAV,1996].

Por lo tanto, se tendrán que conocer la localización y extensión de la pluma de contaminación, la dirección del flujo de agua subterránea y su velocidad y la concentración de los diferentes contaminantes. Además, para el diseño de la BRP, es útil conocer las posibles informaciones relativas a las variaciones de permeabilidad de los diferentes estratos y la geoquímica del agua[PULS,1998].

Se ha de evitar que la pluma de contaminación pase por debajo o alrededor de la barrera y la zona reactiva ha de reducir la contaminación hasta los niveles exigidos, sin que se produzcan precipitaciones o pasivación del sistema. El diseño de la BRP, su localización, la metodología de emplazamiento, y la esperanza de vida estimada se basan en esta información[PULS,1998].

En general, son cuatro los aspectos de caracterización del sitio que se han de evaluar para la implementación de la BRP [PULS,1998]:

- hidrología
- cuantificación de la contaminación
- geoquímica
- microbiología



La caracterización geológica incluye un estudio sobre la litología, estratigrafía, distribución del tamaño de grano y las relaciones estructurales [RADISAV,1996].

- *Caracterización hidrogeológica*

La caracterización hidrogeológica es especialmente importante para la instalación de la BRP para asegurar que toda la pluma atraviese la zona reactiva de la barrera. Para que el sistema sea pasivo, la BRP ha de estar situada de manera que el gradiente natural del agua subterránea sea quien dirija la pluma hacia esta zona [PULS,1998].

La información que se recopila ha de incluir parámetros como la velocidad advectiva, existencia de superficies piezométricas (si el acuífero es confinado), conductividad hidráulica, gradiente del agua y dirección de flujo, porosidad, etc. También es importante conocer los cambios estacionales en la dirección del flujo debido a procesos como recarga. Puede ser de gran utilidad el conocimiento de los efectos que tienen los sistemas de bombeo, como pozos de abastecimiento de agua, o tecnologías de “Bombeo y Tratamiento”. Esta clase de efectos en la velocidad de flujo y en su dirección puede ser intermitente y tener influencias imprevistas sobre el flujo que atraviesa la BRP [PULS,1998].

Más allá de los factores hidrológicos generales, la estratigrafía y la litología del lugar suelen indicar qué tipo de diseño para la BRP es el adecuado. Por ejemplo, es deseable que la parte más baja de la barrera se asiente sobre un terreno de baja permeabilidad para así prevenir la filtración del agua contaminada. Si esta situación no se da, será necesario un sistema artificial que evite estas filtraciones.

Para conocer qué zona interceptará la barrera será necesario conocer las variaciones verticales en la estratigrafía. Si la pluma de contaminación atraviesa un terreno de alta permeabilidad entre otro menos permeable, la BRP deberá ser colocada verticalmente para coincidir con la zona de mayor permeabilidad. También es importante que las técnicas de instalación que atraviesan la zona permeable del acuífero no “ensucien” los materiales impermeables como la arcilla [PULS,1998].

Por último, es de gran utilidad conocer los comportamientos estratigráficos, como la presencia de rocas fracturadas. Si el flujo que transporta la pluma contacta con una de estas zonas, haciendo que el flujo se divida a través de estas fracturas, podría ocurrir que una de estas fracciones no atraviese la barrera, sino que la cortocircuite. De esta manera, parecería que la remediación es incompleta, cuando lo que ocurre es que la barrera no intercepta la



totalidad del flujo contaminado. En este caso, sería necesario colocar medio reactivo en el lecho de rocas para interceptar la migración de contaminantes y conseguir los propósitos de descontaminación [PULS,1998].

- *Caracterización de la contaminación*

La técnica de remediación ha de ser efectiva para tratar la concentración máxima y la masa total de contaminante que puede encontrarse en ese punto. Esto es especialmente importante para las BRPs porque una vez instaladas es muy difícil modificar el grosor de la zona reactiva. La BRP también ha de ser diseñada para eliminar la posibilidad que alguna porción de la pluma pueda fluir alrededor de la barrera en cualquier dirección. Esto requiere un conocimiento completo de la extensión, amplitud, profundidad y concentraciones de contaminante en las tres direcciones, y cómo se espera que varíen éstas con el tiempo [PULS,1998].

Se han de determinar la distribución espacial del contaminante, así como sus propiedades (solubilidad, presión de vapor, densidad específica, coeficientes de partición, etc.) y relaciones químicas con la geológica del sitio, que se determinan mediante información de literatura [RADISAV,1996] y tests analíticos del suelo y muestras de agua subterránea recogidas en la fase de estudio.

- *Aspectos microbiológicos*

Las interacciones de las poblaciones microbianas con los contaminantes y los materiales reactivos de la barrera son complejas, y pueden provocar efectos tanto benéficos, como en detrimento de la remediación. Las colonias nativas de microbios son responsables de los procesos de atenuación natural de la pluma. Otros efectos benéficos incluyen la ayuda en la degradación de los contaminantes, antes y después de pasar la pluma por la BRP. Por ejemplo, la reducción del potencial (Eh) debido a la presencia de bacterias sulfato-reductoras provoca un incremento de la reducción química de los contaminantes. Un posible efecto adverso es la pérdida de permeabilidad de la zona reactiva provocada por la obstrucción biológica. Se necesitan mayores estudios en laboratorio y en el campo para comprender mejor estas interacciones y conocer cómo potenciar los efectos positivos y reducir los efectos negativos provocados por los microorganismos nativos [PULS,1998].

En las barreras de adsorción con carbón activo se hace uso de los microorganismos para la descontaminación de aguas subterráneas. Éstos degradan los contaminantes



adsorbidos en la superficie del carbón activo, permitiendo una mayor longevidad de la barrera., según se puede ver en la fig.3.2.

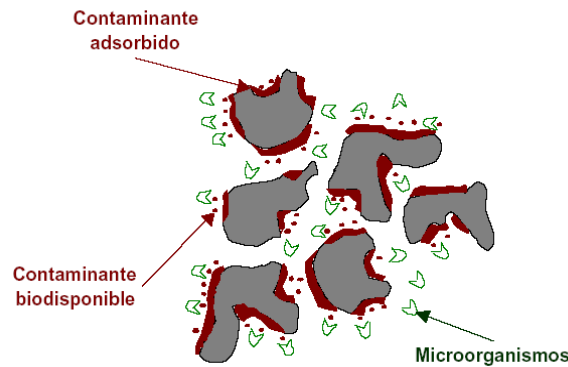


Fig. 3.2 Mecanismo de biodegradación de contaminantes [FEIJOO,2003]

3.3 Ventajas e inconvenientes

Las ventajas de las BRPs son que inmovilizan o transforman los contaminantes in-situ. También tratan componentes recalcitrantes como solventes clorados, metales pesados, componentes radionucleares. Hay contaminantes que están ubicados de tal manera que son difíciles de eliminar con los métodos tradicionales de remediación, como es el caso de la tecnología Bombeo y Tratamiento. Las BRPs son diseñadas, en general, para operar pasivamente durante décadas.

Una de las ventajas más importante, es la forma de operar, porque pueden operar durante largos períodos, los costes de mantenimiento son mínimos y no hay oportunidad de fracasos mecánicos que causen el cierre del sistema [BENNER,1997].

Otras ventajas de las BRPs respecto otros sistemas tradicionales son:

- Las paredes reactivas pueden degradar o inmovilizar los contaminantes in-situ sin necesidad de llevarlos a la superficie.
- No requieren de energía continua, porque un gradiente natural del flujo de las aguas subterráneas arrastra los contaminantes hacia la zona reactiva.
- Sólo requieren un emplazamiento o sustitución de microorganismos o precipitantes periódicamente [RADISAV,1996].
- No necesita estructuras sobre tierra [REETER,2002].



Para plumas que contienen una mezcla de contaminantes, las BRPs pueden ser construidas en series. Estos contaminantes pueden ser eliminados simultáneamente del agua.

Los inconvenientes de las BRPs provienen de su limitación de diseño y monitoreo. El diseño corriente usa un método tipo flujo-pistón para estimar el tiempo de residencia de las aguas residuales en la BRP y una ecuación de primer orden para predecir el nivel de reducción del contaminante [REETER,1999].

Otro inconveniente es que los métodos de construcción para profundidades más grandes de 30 metros no son eficaces económicamente [RADISAV,1996].

Además la incompleta reducción puede ocurrir en zonas de baja reactividad o en zonas de flujo muy elevado [BENNER,1997].

3.4 Estudios de diseño de las BRP oxidantes

La mayoría de las instalaciones de barreras reactivas permeables han sido diseñadas e implementadas basándose en los resultados de estudios "Batch" en laboratorio y en columna, para determinar el material reactivo y la cinética de eliminación del contaminante. Estos datos se usan en combinación con información específica del emplazamiento (como velocidad del agua subterránea, tipo de contaminante y concentración, y flujo másico total de contaminante que requiere tratamiento) [PULS,1998][RADISAV,1996].

En el laboratorio, básicamente se determinan los contaminantes presentes, su concentración y las condiciones geoquímicas del sitio. También se compara la reactividad y longevidad de los materiales reactivos, así como su vida media ($t_{1/2}$). La dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius, de manera que se pueden predecir las constantes de reacción para varios tipos de reacciones en un rango de temperatura. Los estudios en laboratorio se llevan a cabo con agua subterránea extraída directamente de la pluma de contaminación.

Los resultados de los experimentos en laboratorio se pueden completar con técnicas de caracterización mineralógica y procedimientos analíticos de superficies con el objetivo de aislar e identificar los productos de reacción, identificar el estado de oxidación de los elementos adsorbidos o precipitados, y caracterizar la estructura mineral de los precipitados



secundarios. Además también pueden ayudar a verificar la identidad de las fases secundarias que no se infieren de la modelización geoquímica. El progreso de la reacción, las limitaciones potenciales de transporte y la aparición de productos de reacción que bloquean las superficies reactivas pueden ser determinadas a través de las acumulaciones de minerales secundarios y de la aparición de “atascos” [PULS,1998].

- *Muestreo y selección de medios reactivos*

En general, los medios reactivos óptimos deben tener las siguientes propiedades:

- Reactividad suficiente para degradar los contaminantes con un grosor a través del cual pasa el flujo, que sea económicamente viable (tiempo de residencia).
- Habilidad para retener su reactividad bajo condiciones geoquímicas específicas del lugar por un período de tiempo económicamente viable (varios años o décadas) [PULS,1998]
- Tamaño de partícula suficiente para crear una porosidad que permita la creación de una célula reactiva que capture el ancho completo de la pluma. El medio reactivo no ha de presentar un amplio rango de tamaños de partícula, ya que podrían aparecer espacios intergranulares bloqueados (es preferible que el medio reactivo sea unimodal con respecto al tamaño de grano) [PULS,1998]
- Habilidad para retener la porosidad (conductividad hidráulica) en los niveles mínimos especificados a lo largo del tiempo o por encima, a través de la inhibición de la formación de precipitados bajo las condiciones geoquímicas del lugar.
- Productos de reacción medioambientalmente compatibles (por ejemplo Fe^{2+} , Fe^{3+} , óxidos, oxihidróxidos, peróxidos y carbonatos) [PULS,1998]
- Fácil disponibilidad a un precio razonable [PULS,1998]

Se pueden llevar a cabo pruebas en reactores Batch para muestrear los posibles medios reactivos. Los resultados obtenidos utilizando varios tipos de materiales proporcionan velocidades relativas que pueden ser útiles a la hora de escoger el material más apropiado. Las pruebas en Batch son normalmente más rápidas, baratas y simples de preparar que las columnas, y permiten una comparación rápida de los parámetros de los resultados experimentales. [POWELL,1995]

Los modelos geoquímicos también pueden ayudar a identificar medios reactivos candidatos mediante el estudio de los productos de reacción potenciales en cada célula



reactiva. Esta clase de modelos geoquímicos son llamados predictivos, y en ellos se suponen un número de reacciones y sus estequiometrías. El resultado final da la composición del agua y de las fases minerales formadas o disueltas mediante la utilización de un código de cálculo. Las predicciones basadas en este tipo de modelos tienen que comprobarse mediante experimentos en Batch o en columna, en determinados casos, para verificar que los parámetros de sistemas relevantes están bien definidos y pueden ser aplicados en un diseño a escala laboratorio [PULS,1998].

El estado inicial del agua subterránea normalmente se toma como su composición anterior. La composición final o de equilibrio del agua y la masa de mineral que precipita o se disuelve se ve afectada por la descomposición química inicial. Por ejemplo, aguas subterráneas altas en carbono orgánico debido, entre otros factores, al contacto con minerales carbonatados pueden sobresaturarse en contacto con algunos minerales de la célula reactiva por el incremento en hierro disuelto y en Mg^{2+} y por el elevado pH. Tales condiciones pueden llevar a la precipitación de minerales y otros sólidos dentro de la célula reactiva. Todo esto es consecuencia de la disolución del hidróxido y peróxido de magnesio que provocará un aumento en la concentración de Mg^{2+} y un aumento de pH, consecuencia de la disolución del hidróxido [REGENESIS,2005]. Se producen las siguientes reacciones (Ec. 3.10, Ec. 3.11, Ec. 3.12):



- *Ensayos de eficacia del material barrera*

Dada la caracterización del lugar contaminado y la identificación de los posibles candidatos a medios reactivos, se deben realizar las pruebas de eficacia del tratamiento a escala laboratorio para ayudar en el diseño. En concreto, estos ensayos de eficacia del material barrera sirven para los siguientes propósitos [PULS,1998]:

- Hacer un muestreo y seleccionar un medio reactivo conveniente (por ejemplo, peróxidos de magnesio) para la célula reactiva.
- Estimar la vida media de la reacción de degradación y determinar el grosor de la célula reactiva por la cual circulará el agua contaminada.
- Evaluar la longevidad de la barrera.



Las pruebas de eficacia del tratamiento pueden realizarse en dos tipos de experimentos: ensayos en reactores Batch o en columna (en continuo). Las pruebas en reactores Batch son útiles principalmente como herramienta de mostreo inicial para evaluar los diferentes medios reactivos o para informar de la degradabilidad de los contaminantes de carácter recalcitrante. Para la mayoría de los otros propósitos son mejores las pruebas en columna por los siguientes motivos [PULS,1998]:

- Los parámetros de diseño se determinan bajo condiciones de flujo dinámicas. Debido a que las variaciones en las concentraciones de contaminantes y los cambios inorgánicos se producen a través de la distancia recorrida a lo largo de la célula reactiva, estos parámetros pueden ser medidos instalando un determinado número de puntos de toma de muestras intermedios a lo largo de la longitud de la columna.
- Las vidas medias medidas en las pruebas en columna son generalmente más fiables que las medidas en reactores Batch.
- La adsorción no linear en lugares con adsorción no reactiva se simula mejor mediante experimentos en columna.
- Los productos de reacción se acumulan en el reactor Batch, mientras que en las pruebas en columna pueden ser extraídos.

Se pueden usar diferentes tipos de agua para llevar a cabo las pruebas de evaluación de la eficiencia del medio reactivo:

- Agua desionizada a la cual se le ha añadido el/los contaminante/s a tratar a los niveles de concentración deseados.
- Agua subterránea extraída del lugar objeto del estudio a la que se le añaden las concentraciones deseadas de contaminante.
- Agua contaminada del propio lugar objeto del estudio.

Es necesario realizar algunas pruebas con agua subterránea del lugar (limpia o contaminada) debido a la importancia que tienen los parámetros inorgánicos nativos del agua subterránea.

- *Estudios Batch*

Las pruebas en reactores Batch son herramientas útiles para encontrar medios reactivos aptos para una barrera reactiva ya que pueden ser realizadas de forma rápida y



barata. No obstante hay que ir con mucho cuidado a la hora de extrapolar los resultados a flujo dinámico.

Generalmente, estas pruebas se realizan en vasos de precipitados donde se introduce una masa del medio reactivo a estudiar, un volumen de agua y una determinada concentración de contaminante. Tras agitación, se determina para cada una la concentración de contaminante. Se realizan tantas pruebas como medios reactivos queremos estudiar o también se pueden hacer pruebas usando el mismo medio reactivo pero variando las condiciones de reacción [PULS,1998].

Se puede incrementar la complejidad experimental añadiendo múltiples intervalos de muestreo, para la determinación de la velocidad de eliminación del contaminante, usando las ecuaciones de cinética clásicas. Los ensayos en batch permiten también la evaluación de nuevos métodos de emplazamiento de BRP.

- *Estudios en columna*

Los ensayos en columna son útiles para determinar la velocidad de eliminación del contaminante bajo condiciones más próximas a las de funcionamiento en el campo, como por ejemplo la velocidad de flujo [PULS,1998]. Estos datos permiten luego determinar el tiempo de residencia requerido por el contaminante en el medio. Una vez determinado éste y la velocidad de flujo, se determina el grosor necesario de la zona de tratamiento.

• *Metodología del test en columna*

Las columnas de ensayo suelen tener unas dimensiones de 10 a 100 cm de largo, y un diámetro interior entre 2 y 5 cm. Se presentan puntos de muestreo diseñados para permitir la extracción de muestras de agua a través de su eje central.

El agua subterránea obtenida del lugar se introduce en la columna a velocidad de flujo constante mediante una bomba de laboratorio. Esta velocidad se escoge próxima a la real en la zona de tratamiento. Se determinan las concentraciones de contaminante a la entrada, la salida y los diversos puntos de muestreo, cada 5-10 veces el volumen total de la columna, hasta que se obtiene un perfil de estado estacionario (en que la concentración en un punto determinado no varía con el tiempo) [PULS,1998].



- *Interpretación de los datos*

Para cada columna y cada velocidad, se grafica la concentración de contaminante en función de la distancia a través de la columna. Las constantes de velocidad de degradación o desaparición del contaminante se calculan para cada uno mediante modelos cinéticos [PULS,1998]. Si el modelo es de primer orden sigue la ecuación (Ec. 3.13):

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (3.13)$$

En que:

C = concentración del contaminante en la solución en el tiempo t (mol/l)

C₀ = concentración inicial del contaminante en la solución de entrada (mol/l)

k = constante de velocidad de primer orden (s⁻¹, h⁻¹)

t = tiempo (s, h)

Si se reordena y se toma logaritmos, la ecuación Ec. 3.13 resulta (Ec. 3.14):

$$\ln (C/C_0) = -kt \quad (3.14)$$

El tiempo en que la concentración inicial se reduce a la mitad (C/C₀ = 0.5) es la vida media (Ec. 3.15):

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (3.15)$$

- *Determinación del tiempo de residencia en las BRP*

Los tiempos de residencia requeridos para conseguir los niveles de contaminación deseados pueden ser determinados a partir del tiempo de vida media de la degradación, y la concentración inicial de contaminante. Se ha de tener en cuenta que las constantes de velocidad determinadas durante los estudios en laboratorio han de ajustarse a la temperatura con la ecuación de Arrhenius [PULS,1998].

- *Estudios complementarios*

Existen muchos tipos de estudios adicionales de los cuales se puede obtener información para el diseño de la BRP [PULS,1998]:



- Medidas hidráulicas de laboratorio, que junto con datos de campo proporcionan datos de entrada para diversos sistemas de modelización.
- Medidas de área superficial de varios candidatos a medio reactivo. En algunos casos éstas permiten predecir la actuación relativa de estos materiales.
- Análisis microbianos de fases sólidas o de muestras de aguas de pruebas en Batch o en columna.
- Estudios de trazadores, útiles para evaluar los efectos de la formación de precipitados en la actuación hidráulica del sistema. [SIVAVEC,1997]
- Estudios mineralógicos: difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.5 Tecnologías de perforación (instalación y construcción)

Las principales configuraciones para sistemas con barreras reactivas permeables son [TAMÁS,2000]:

- barreras reactivas continuas
- sistemas pantalla y puerta
- paredes rellenas con materiales reactivos
- sistemas de inyección

La figura 3.3 muestra las configuraciones más usuales para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta.

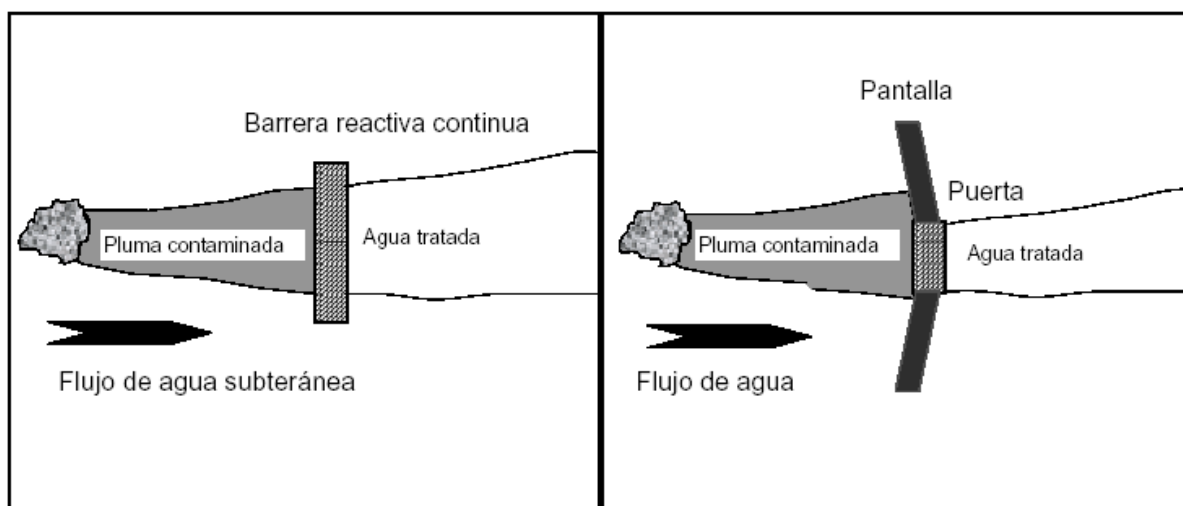


Fig. 3.3 Disposiciones típicas para barreras continuas y sistemas de pantalla y puerta

[TAMÁS,2000]



- *Métodos de construcción*

En los sistemas tradicionales las barreras no se construyen para profundidades superiores a 20 metros ya que los métodos de construcción tradicionales permiten la instalación de barreras reactivas, siempre que el límite de la capa freática no se encuentre a una profundidad superior a 20 metros. Esto es especialmente cierto para los sistemas pantalla y puerta ya que los componentes de la pantalla interceptan la circulación del flujo. A profundidades más grandes puede dar lugar a mayores problemas técnicos y elevar considerablemente los costes. Con el desarrollo de barreras reactivas a más profundidad se asegura la necesidad de métodos de instalación más avanzados conllevando unos costes más elevados. Usando sistemas de chorro a alta presión se puede resolver este problema, pero los costes de construcción serán moderados [TAMÁS,2000].

A parte de sus bajos costes de construcción, los métodos de construcción de las barreras muestran otros aspectos económicos: las barreras son instaladas, a menudo, en una posición semipermanente, construidas únicamente en el área contaminada y pueden operar inmediatamente después de su instalación [DAY,1999]. Los dos tipos de barreras principales, barreras continuas permeables y los sistemas pantalla y puerta, permiten la aplicación de los métodos de construcción geotécnicos. Nuevas técnicas proponen el uso de chorros a alta presión [DEBRECZENI,1999].

3.6 Construcción de barreras reactivas

Los requerimientos básicos que deben cumplir la estructura de las barreras son los siguientes [BEITINGER,1998]:

- Se han de poder reemplazar los materiales reactivos o adsorbentes.
- Su permeabilidad tiene que ser más elevada que la de los depósitos de agua de sus alrededores.
- Larga extensión de vida

La selección de la técnica de construcción depende de las siguientes características [GAVASKAR,1999]:

- El factor más importante es la profundidad, a mayor profundidad da lugar a un uso de equipo más especializado, tiempos de construcción más largos y costes más elevados.



- Consideraciones geotécnicas: en la selección de la técnica de construcción influyen la fuerza de las capas y presencia de guijarros, utilidades del subsuelo, construcciones..
- Excavación del suelo: el tratar y disponer del suelo (contaminado) requiere un espacio adicional en el lugar de tratamiento que da lugar a un incremento de costes.
- La salud y la seguridad son objetivos especialmente importantes cuando el personal entra en las excavaciones.

La estructura básica de las barreras reactivas consiste del relleno con material reactivo o adsorbente preferiblemente entre paneles de hormigón. Los paneles están separados de la zona circundante del suelo por filtros de arena gruesa que evitan que partículas entren en la zona reactiva. Para evitar el contacto del oxígeno del aire, las barreras son cubiertas con materiales de baja permeabilidad. La permeabilidad total de este sistema debe ser más alto que la permeabilidad de los alrededores del suelo, para fomentar que el flujo de agua fluya hacia la barrera [TAMÁS,2000].

- *Construcción de barreras reactivas usando tecnología tradicional*

Los materiales reactivos son rellenados en las zanjas con máquinas comunes de movimiento de tierras. Los elementos de la pantalla en los sistemas pantalla y puerta son esencialmente muros de contención y se construyen usando los métodos específicos para este tipo de construcción [YUJUN,1999].

- *Construcción de biobarreras*

Las biobarreras consisten de un biofilm en el cual se depositan células de microorganismos y polímeros, juntos capturan partículas orgánicas e inorgánicas [CUNNINGHAM,1997][SHARP,1998].

El primer paso para construir una biobarrera es el aislamiento e identificación de una bacteria autóctona con potencial para formar una barrera. Una vez identificada, esta bacteria será reinyectada para servir como inóculo para la formación de la biobarrera. Una vez aislada la bacteria adecuada para la construcción de la biobarrera, el siguiente paso consiste en verificar que la formación de la biobarrera y la reducción de la conductividad hidráulica pueden ser conseguidos en laboratorios [TAMÁS,2000].



Las biobarreras se pueden construir utilizando un conjunto de pozos para introducir los microorganismos, nutrientes y oxígeno en el suelo. La actividad de los microorganismos permite el desarrollo de columnas contiguas de baja permeabilidad, que, a su vez, forma la barrera [TAMÁS,2000].

Aplicaciones de biobarreras [TAMÁS,2000]:

- Estabilización de escombros de trabajos mineros y problemas causados por ácidos de drenaje de minas.
- Protección de ríos y lagos de plumas de contaminantes.
- Tratamiento de contaminantes orgánicos, metálicos...

Existe la alternativa de promover la eliminación de contaminantes orgánicos mediante reactivos oxidantes como por ejemplo el permanganato o el proceso Fenton. Más adelante se profundizará en este tema.

3.7 Evaluación económica

- *Análisis del coste de métodos de remediación de aguas subterráneas mediante sistemas de barreras reactivas permeables; comparación con el sistema de bombeo y tratamiento*

En la tecnología de bombeo y tratamiento se extrae el agua contaminada a través de pozos y zanjas, se trata de un tratamiento ex-situ en superficie, que se realiza mediante procesos como la aireación, adsorción mediante carbón activo, reactores biológicos, o precipitación química. En la determinación del coste influyen una serie de variables [U.S. ESTCP,2003] :

- Número de puntos de extracción y velocidad de bombeo (determinados por factores como la extensión de la contaminación y productividad del acuífero).
- Tipo de tratamiento escogido (según el tipo de contaminante).
- Localización del punto de descarga (lugar en que se devuelve el agua tratada al acuífero).

En la tecnología de barreras permeables reactivas, la zona de tratamiento se rellena con material reactivo que degrada o inmoviliza los contaminantes a medida que el agua subterránea lo atraviesa.



La decisión del medio reactivo de la barrera se basa en el contaminante orgánico o inorgánico específico presente [REETER,1999]. La hidrología del medio también es crucial: las BRP se aplican con mayor facilidad en acuíferos no confinados y de poca profundidad. También se han de considerar los dos tipos de configuración de barreras que pueden instalarse: pantalla y puerta, que usa unas barreras impermeables para dirigir la pluma hacia el material reactivo, y las zanjas continuas que interceptan toda la anchura de la pluma de contaminación. Por otra parte, las BRPs en profundidades inferiores a 9 metros pueden instalarse como zanjas continuas, mientras que las instaladas entre 9-21 m requieren métodos más innovadores como el uso de biopolímeros [U.S. ESTCP,2003] . Todos los aspectos anteriormente citados afectan en mayor o menor grado al coste final de instalación de una barrera permeable reactiva.

Los factores económicos a considerar para el diseño de una BRP se describen a continuación:

- *Características y propiedades de los contaminantes*

Las propiedades de los contaminantes definen la facilidad de eliminación de éstos del agua subterránea, y los pasos requeridos para tratar el agua. El tipo de contaminante determina tanto el coste de capital como el coste anual de operación. Para lugares con disolventes clorados únicamente, o en presencia de VOCs, como éteres y cetonas, los costes anuales de operación y de capital para sistemas de bombeo y tratamiento resultan inferiores a cuando se presentan combinaciones de otros contaminantes (disolventes clorados con BTEX, metales, PCBs, o PAHs). Este hecho es debido a que cuando se presentan combinaciones complejas de contaminantes, el sistema de tratamiento necesario también es más complejo, y por lo tanto más caro [REETER,1999].

El tipo de tratamiento escogido también afecta a los costes anuales de operación. Para lugares contaminados con disolventes clorados o en combinación con VOCs, y que usan la aireación in-situ como método de remediación, o bien adsorción con carbón activo granulado los costes son inferiores a cuando se necesitan otras tecnologías de tratamiento, como tratamiento biológico o filtración (por ejemplo, cuando otras sustancias presentes en el agua subterránea inhiben la efectividad de las unidades de aireación o de carbón activo, ya que se necesitan entonces más reactivos o electricidad) [REETER,1999].



- *Control de la fuente de contaminación*

Resultan en costes adicionales los esfuerzos en control de la fuente, mitigando el contacto de los líquidos de fase no acuosa (LFNA) con otras fuentes de contaminantes, como suelos altamente contaminados.

- *Factores hidrogeológicos*

En el coste total afectan las propiedades del acuífero [U.S. ESTCP,2003] : conexiones hidráulicas con otros acuíferos que posibilitan la contaminación de más de un acuífero, parámetros de flujo del acuífero, influencias de un lecho de agua adyacente en superficie, y presencia de pozos. Un ejemplo en que factores hidrogeológicos pueden afectar al coste es el caso de un acuífero cuya conductividad hidráulica es relativamente baja. Para incrementar la conductividad hidráulica se puede crear una zona de fractura artificial mediante una explosión controlada, rompiendo el lecho de rocas y drenando éstas a través de un pozo de extracción.

- *Extensión de la contaminación*

El área y la profundidad de la pluma y la concentración de los contaminantes en ésta afectan al coste de remediación. Una contaminación limitada en área y profundidad resulta más barata de remediar que una con la misma masa de contaminante pero esparcida en un área mayor. Esta extensión afecta al tamaño del sistema de extracción y tratamiento y la complejidad del sistema.

- *Objetivos de remediación*

Los límites exigidos de contaminación máxima en el acuífero afectan al diseño del sistema de remediación y al período de tiempo en que ésta ha de operar.

En la siguiente figura (Fig. 3.4) se comprueba que aun siendo la inversión para un sistema BRP mayor que el de bombeo y tratamiento, a largo plazo éste último resulta en un coste mayor.



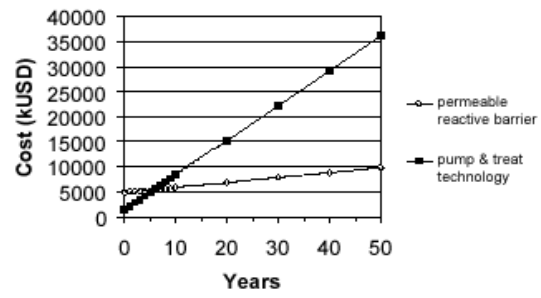


Fig. 3.4 Comparación de costes BRP versus bombeo y tratamiento. [REETER,1999]

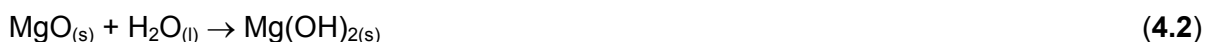


4 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN

4.1 Compuestos liberadores de oxígeno (ORC®)

ORC (Compuesto Liberador de Oxígeno) es una formulación registrada comercialmente por la empresa Regenesis (USA) compuesta por una mezcla de peróxido de magnesio (MgO_2), que es el agente activo, y una parte de óxido de magnesio (MgO) y fosfato de potasio (KH_2PO_4 o K_2HPO_4). El peróxido de magnesio está intercalado con el fosfato, es decir, el fosfato penetra dentro de la estructura cristalina del peróxido de magnesio.

El ORC libera oxígeno cuando se pone en contacto con agua. Cuando el peróxido de magnesio entra en contacto con la humedad del suelo o con aguas subterráneas produce una lenta y sostenida liberación de oxígeno molecular. A medida que se libera el oxígeno, el peróxido de magnesio se convierte en hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). Este también es el destino del óxido de magnesio que se hidrata simplemente para formar el hidróxido (Ec. 4.1, Ec. 4.2):



Si el ORC no tuviera el fosfato en su composición, estos hidróxidos formados como producto de la reacción darían lugar a un efecto de “prisión” (“lock up”), es decir, se depositarían sobre las partículas de peróxido e impedirían que la partícula fuera hidratada y liberara oxígeno. El fosfato mantiene abiertos los canales en el cristal de manera que el agua pueda fluir hacia su interior y generar la liberación de oxígeno. Por eso decimos que el fosfato le da al ORC las propiedades de liberación de oxígeno a lo largo del tiempo, que son críticas en un sistema pasivo de aplicación de oxígeno a bajo coste. La liberación continuada de oxígeno puede tener lugar durante más de un año [REGENESIS,2005].

Los microorganismos degradan aeróbicamente los contaminantes del entorno, enriquecido de oxígeno debido a los ORC, y rápidamente degradan los contaminantes del agua subterránea en subproductos inofensivos como son el dióxido de carbono y el agua. Por esto la aplicación de ORC es una excelente técnica usada para acelerar la atenuación natural de contaminantes en agua subterránea.



Los ORC también se utilizan para eliminar los hidrocarburos del petróleo (TPH) y compuestos de BTEX. También son apropiados para aplicaciones de depósitos subterráneos, contaminación de aguas subterráneas (sin provocar daño al acuífero) o para utilizarlos como barreras de oxígeno. Estos usos incrementan las tasas de remediación.

El uso de tecnologías ORC para restaurar aguas subterráneas contaminadas generalmente tiene una relación coste-efectividad mayor que otras tecnologías. Debido a que la atenuación natural estándar necesita un tiempo considerable e implica un seguimiento rutinario, el coste de utilizar ORC para acelerar estos proyectos puede ser pagado en sí mismo antes de un año de aplicación (basado en costes de los Estados Unidos) [REGENESIS,2005].

Los niveles de magnesio libre que vienen con el ORC o el hidróxido de magnesio no conllevan ningún problema. El peróxido de magnesio y el hidróxido de magnesio son virtualmente insolubles ($K_{s0} = 1,8 \cdot 10^{-11}$). Además debido a que el ORC se halla contenido en un filtro de saco, el magnesio se encuentra confinado y al mismo tiempo separable. Algunas partículas pequeñas de algunos micrones de diámetro podrían escaparse del filtro de saco y ser transportadas a una distancia limitada a la sub-superficie, antes de pasar a formar parte de la matriz del suelo. Estos compuestos son minerales simples. Los microorganismos pueden metabolizar estos compuestos utilizando sus ácidos orgánicos internos para solubilizarlos.

Los ORC contienen hasta un 3% de fosfato de potasio. El fosfato es específicamente KH_2PO_4 , también conocido como fosfato monopotásico i/o K_2HPO_4 , que es fosfato dipotásico. La concentración de fosfato de potasio está íntimamente relacionada a la estructura cristalina del peróxido de magnesio. Debido a que los fosfatos de potasio son solubles en agua, puede tener lugar una liberación eventual de éstos.

Aunque junto con el producto gastado continuará quedando una porción de fosfato, si consideramos que todo se libera, hay que valorar el volumen total de agua que solubilizará el fosfato, para calcular la concentración que podría tener el acuífero.

El óxido, el peróxido y el hidróxido de magnesio se pueden consumir en pequeñas cantidades. El óxido de magnesio se vende como suplemento de magnesio para el ganado y también se utiliza como material fertilizante. El peróxido y el hidróxido de magnesio también son seguros si fueran ingeridos, pues los dos son usados como antiácidos. Los ORC son



aplicados incluso al cultivo de productos hortícolas (Oxígeno Adicional al fertilizante) en Estados Unidos, donde el Ministerio de Agricultura ha regulado los requisitos del registro del fertilizante y los criterios de seguridad para entrar en el ambiente y en la cadena alimentaria.

Cuando se utiliza ORC en biorremediación se mantienen niveles de pH moderados. En cuanto a la naturaleza insoluble del ORC, el aumento de pH continúa localizado a un nivel elevado. Los niveles elevados de pH no migran pendiente abajo (downgradient).

Regenesis tiene la patente en la intercalación de todos los peróxidos sólidos, incluyendo el de calcio (CaO_2). Pero la formulación de ORC se basa en el peróxido de magnesio por dos razones:

- El CaO_2 tiene un pH mucho más alto (11-13) que el MgO_2 (9-10), de tal manera que los rangos de pH son altamente perjudiciales para los microorganismos. Esto también se relaciona funcionalmente con las solubilidades relativas de los dos compuestos. Es decir, un subproducto más soluble del hidróxido, libera más iones hidroxilo (OH^-) que provocan una subida del pH. Estos iones hidroxilo también están disponibles para ser distribuidos al acuífero. El producto de solubilidad (K_{s0}) del CaO_2 es casi 300.000 veces más grande que el del MgO_2 o ORC. Esto se traduce en una diferencia real en la solubilidad en agua de cerca de 100 entre el CaO_2 y el MgO_2 o ORC. Por lo tanto, el CaO_2 puede elevar el pH del acuífero a niveles inaceptables.
- El efecto de “prisión” es más acusado en el CaO_2 que en el MgO_2 , incluso con intercalación.

En resumen, las diferencias importantes entre ORC y CaO_2 se encuentran en sus tasas relativas de liberación de oxígeno y en sus efectos sobre las poblaciones microbianas.

Tanto el ORC (como MgO_2) como el CaO_2 son factibles como fuentes de oxígeno producido por reacción química, no obstante, el ORC tiene un pH que permanece localizado a un nivel más alto cerca de la fuente. Los dos óxidos se transforman en sus respectivos hidróxidos durante un cierto tiempo (mientras el oxígeno es liberado) y se observan diferencias más grandes de pH. El pH de los productos de reacción con CaO_2 puede aproximarse a 13, mientras que los de ORC están por debajo de 10, dado que el producto de solubilidad del CaO_2 es mucho más alto ($K_{s0} = 5,5 \cdot 10^{-6}$) que el del MgO_2 como ORC ($K_{s0} = 1,8 \cdot 10^{-11}$).



Estas diferencias serían aún más pronunciadas en sistemas más amortiguados que el agua del acuífero. En sistemas protegidos del suelo, el pH es absolutamente benigno en ORC, que se mantiene por debajo de 8 en concentraciones de más del 1% p/p. En cambio el CaO_2 es difícil de usar por encima de 0,25% p/p y genera un pH próximo a 11 cuando se encuentra presente en un 1% p/p [REGENESIS,2005].

4.2 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)

En los países industrializados cada vez más se está recurriendo al uso de las llamadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación. Los métodos de las TAOs pueden utilizarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser también aplicados a contaminantes de aire y suelos. Incluso pueden desinfectar por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Las PAOs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluyendo la luz solar) o por otras formas de energía y tiene alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis, y otras técnicas avanzadas, utilizan además reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, por ejemplo iones metálicos o compuestos halogenados. [GLAZE,1989]

Las TAOs se clasifican en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, en la tabla 4.1 se muestra un listado de ellas:

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en agua sub y supercrítica	Ozonación en medio alcalino (O_3/OH^-)
Procesos fotoquímicos	Ozonación con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Fotólisis del agua al ultravioleta de vacío (UVV)	Proceso Fenton y relacionados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)



UV/peróxido de hidrógeno	Oxidación electroquímica
UV/ozono	Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones
Foto-Fenton y relacionadas	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica - ultrasonido

Tabla 4.1 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación

Las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales son las siguientes [METCALF-EDDY]:

- No sólo cambian de fase el contaminante, como pasa en el arrastre por aire o en el tratamiento con carbón activo, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante, en cambio las tecnologías convencionales que no utilizan especies fuertemente oxidantes no llegan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no generan fangos, los cuales necesitan un proceso de tratamiento y/o disposición posterior.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (del orden de ppb).
- No se forman subproductos de reacción o se forman a baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración)
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables entonces por métodos más económicos, como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales, como el cloro.

Los procesos involucrados en las TAOs están muy favorecidos termodinámicamente y tienen una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Esta especie tiene propiedades adecuadas para atacar a los compuestos orgánicos con unas constantes de velocidad generalmente en el rango de $10^{8-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. En la tabla 4.2 se pueden observar constantes de velocidad de algunos compuestos orgánicos con radicales hidroxilo. De todas maneras, cabe destacar



que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Compuesto	$k_{OH} \cdot 10^9 (M^{-1} \cdot s^{-1})$
Ácido fórmico	0,2
Acetaldehído	0,5
2-cloroetanol	0,9
Tetracloroetileno	2,3
Nitrobenceno	3,2
Piridina	3,8
Tricloroetileno	4,0
Clorobenceno	4,5
1-butanol	4,6
Tolueno	6,8
Cloruro de vinilo	7,1
Benceno	7,8

Tabla 4.2 Constantes de velocidad de algunos compuestos orgánicos con radicales hidroxilo
[GLAZE,1989]

Las TAO tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en cambio constante a medida que se avanza científicamente y tecnológicamente en este campo. Las técnicas de ozonación en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas [PÉREZ,2002].

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos las condiciones en las cuales las TAOs pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general las TAOs son más adecuadas para tratar caudales (o volúmenes) pequeños y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En este sentido las TAOs son técnicas complementarias a las tradicionales (especialmente al tratamiento biológico [NAM,2001]).

Básicamente la elección de la técnica de depuración se hace en base a su efectividad y coste. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir y el coste está fuertemente determinado por el equipo necesario, la energía requerida y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar los compuestos utilizados en el proceso. De ahí el interés por minimizar el agregado



de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento). Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de utilizar O₂ o H₂O₂ como oxidantes son claras, ya que son baratos, fáciles de utilizar y no generan sustancias que se tengan que eliminar posteriormente. El ozono comparte la última ventaja, per su manipulación no es tan sencilla. Las técnicas que operan en condiciones drásticas están fuertemente penalizadas por los costes de instalación (incluyendo el mantenimiento), por lo que su uso apunta a contaminantes muy especiales.

4.2.1 Oxidación catalizada mediante la reacción de Fenton

En este proceso, los residuos contaminantes se tratan con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), normalmente a presión atmosférica y a temperatura entre 20°C y 40°C. En condiciones ácidas, se consigue alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, siguiendo un apropiado programa de adición de reactivo Fenton, comprendiendo [FRANZ-GEORG, 2000]:

- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior.
- Una oxidación parcial que hace disminuir la toxicidad del efluente.
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de otros tratamientos posteriores.

En muchos casos, un sustrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

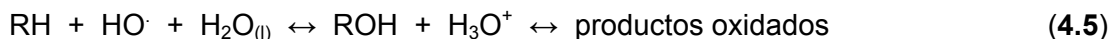
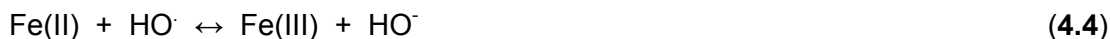
La reacción de Fenton es un proceso de oxidación avanzada que ha sido aplicado al tratamiento de suelos y aguas subterráneas [WATTS,2000]. Concretamente, existen estudios donde se aplica la reacción de Fenton a la oxidación de PAH [BELTRÁN,1998][BYUNG-DAE,2002] donde se han obtenido buenos resultados.

- *Reacciones implicadas*

Los estudios realizados han demostrado que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar la materia orgánica y que se formaba HO[·] por la reacción (Ec. 4.3) [NEYENS,2003]:



Los radicales HO \cdot pueden reaccionar luego por dos vías: la oxidación de Fe(II) (Ec.4.4) (reacción improductiva), y el ataque a la materia orgánica (Ec. 4.5):



Los radicales hidroxilo pueden atacar no selectivamente los enlaces C-H de moléculas orgánicas y es capaz de degradar muchos solventes clorados (por ejemplo, TCE, PCE), esteres, hidrocarburos poliaromáticos (por ejemplo, naftaleno), PCP, productos del petróleo (por ejemplo BTEX), y pesticidas [HAAG,1992]. Todos estos productos son muy difíciles de degradar, o permanecen un tiempo excesivo en el subsuelo.

En [HUANG,1993] ya se resumieron las principales ventajas del uso del reactivo Fenton respecto otros procesos de oxidación:

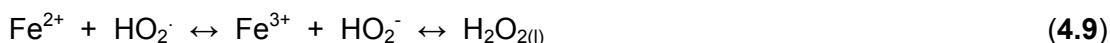
- No se forman compuestos orgánicos clorados durante la oxidación, como ocurre en la cloración. Los contaminantes tratados in-situ se convierten a compuestos inocuos como H₂O, CO₂, o O₂.
- Tanto el hierro como el peróxido de hidrógeno son baratos y no tóxicos.
- No se requiere luz como catalizador, y por lo tanto el diseño es mucho más simple que en los sistemas fotoquímicos.
- El H₂O₂ puede ser generado electroquímicamente in-situ, lo que incrementa la efectividad y viabilidad económica de este proceso para el tratamiento de zonas contaminadas.

Durante del tratamiento se pueden generar partículas de óxidos o hidróxidos de hierro, y por lo tanto el tamaño de poro y continuidad pueden verse modificados en un medio finamente dividido. Como resultado, se podría reducir significativamente la permeabilidad. [HARGETT,1985][SIEGRIST,1998]

A pH adecuados (entre 2 y 4) [CHEN,2001], el proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO \cdot , pero un exceso de iones Fe²⁺, puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo [SIEGRIST,1998].

Otras reacciones que se pueden producir son (Ec. 4.6, Ec. 4.7, Ec. 4.8, Ec. 4.9, Ec. 4.10, Ec. 4.11) [CHEN,2001]:





Los radicales $\text{HO}_2\cdot$ producidos también han demostrado participar en la oxidación de algunos compuestos orgánicos, aunque son mucho menos reactivos que los $\text{OH}\cdot$. [YUJUN,1999]

En presencia de un exceso de peróxido, la constante de velocidad para la reacción de ión ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) muy rápidamente aunque no de forma instantánea [KREMER,2003].

Las limitaciones de las técnicas basadas en Fenton son originadas por la excesiva descomposición del peróxido de hidrógeno a través de reacciones improductivas (que no originan $\text{HO}\cdot$), por la reacción del radical $\text{HO}\cdot$ con especies que no son el objetivo de la oxidación, por insuficientes concentraciones de hierro o peróxido de hidrógeno para la producción de radicales y por la baja velocidad de la reacción del radical $\text{HO}\cdot$ con los compuestos objeto de la oxidación [HULING,1998][HULING,2000]. Además, generalmente el peróxido de hidrógeno está presente en altas concentraciones en los procesos Fenton y tiene una constante de velocidad de reacción con el radical $\text{HO}\cdot$ moderada, $2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, [BUXTON,1988], por lo que el mismo peróxido es una fuente de ineficiencia [HULING,1998].

4.2.1.1 Intensificación del proceso

Se trata de satisfacer las particulares necesidades del efluente, dependiendo de la cantidad, concentración, composición, variabilidad de la carga, etc. El diseño intensificado tiene como objetivo operar en condiciones donde la probabilidad de ataque al compuesto orgánico es muy alta, tanto por la concentración de radicales hidroxilos, como por la eficacia de mezclado. Se elimina así la limitación impuesta por la velocidad de generación de los radicales libres responsables del tratamiento químico.

Los principales motivos de preocupación respecto esta tecnología están relacionados con los efectos ecológicos y el control de subproductos. La introducción de soluciones ácidas puede tener efectos potenciales sobre el ecosistema. Durante las reacciones, se pueden producir tanto OH^- como H^+ , sin embargo las cantidades son relativamente



pequeñas comparando con la introducción de la solución ácida, y por lo tanto no debería tener un efecto significativo en el pH del medio. [YUJUN,1999]

Por otra parte, se deben tomar medidas especiales durante el proceso ya que el H_2O_2 puede descomponerse fácilmente a H_2O vapor y O_2 . Este podría provocar emisiones de VOCs y un aumento de la presión. Una ventaja de la descomposición de H_2O_2 es que el O_2 producido podría estimular la actividad biológica aeróbica. [YUJUN,1999]

El agente oxidante también elimina la posibilidad de movimiento vertical del contaminante, excepto la inyección vertical misma, lo que era inconveniente de otras tecnologías de remediación.

4.2.1.2 Tratamiento con reactivo Fenton

La oxidación directa de contaminantes orgánicos en suelos ha sido investigada previamente [WATTS,1996]; [TYRE,1991]; [WATTS,2000]; [RAVIKUMAR,1994]; [GATES,1995]; [KAKARLA,1997]. La oxidación involucra un gran número de intermedios y reacciones elementales. Se ha podido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $OH\cdot$. Este radical libre es en extremo reactivo y se forma, como se ha visto, por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor [FRANZ-GEORG, 2000].

Típicamente se requiere un exceso de H_2O_2 respecto los experimentos de tratamiento de soluciones acuosas, porque los constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo retienen y consumen los radicales $OH\cdot$ presentes.

Numerosos parámetros medioambientales afectan a la posibilidad de tratamiento de contaminantes orgánicos. Además del pH (las condiciones óptimas de pH para iniciar la oxidación Fenton en suelos se ha encontrado entre 2 y 3), también es importante la concentración de peróxido requerido: por ejemplo, en [WATTS,1990] se investigó la oxidación de pentaclorofenol (PCP) en suelo con una solución de H_2O_2 al 6,5% y a pH de 2-3. Después de las primeras 24 horas de tratamiento, más del 99% del PCP presente era degradado.

Los contaminantes pueden ser oxidados con reactivo Fenton con o sin $Fe(II)$. En ausencia de $Fe(II)$, los radicales hidroxilo se generan a partir de la reacción del H_2O_2 y el $Fe(II)$ contenido en los minerales del suelo [YUJUN,1999].



La cantidad de H_2O_2 aplicada puede tener un efecto significativo en el tratamiento. En [KELLY,1991] se estudió la posibilidad del tratamiento de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) en suelo con reactivo Fenton. Se tomaron muestras de 10 g de suelo virgen con ^{14}C -benzo(a)pireno (BaP), y se trató con 2 mL de H_2O_2 al 33%. El 25% de PAH se convirtió a CO_2 , 50% se oxidó a compuestos no polares, y un 12% a productos oxidados polares. El incremento del volumen de H_2O_2 de 0 a 4 mL incrementó linealmente la mineralización de PAH y disminuyó la oxidación a compuestos ^{14}C polares y no polares.

La presencia de materia orgánica natural en el suelo y agua subterránea puede tener también efectos significativos en el tratamiento de contaminantes orgánicos por el reactivo Fenton. Los contaminantes orgánicos pueden repartirse en la materia orgánica natural, lo que produciría una disminución de la concentración en fase acuosa. El reactivo Fenton aplicado en aguas subterráneas y suelos puede también ser retenido por la materia orgánica natural. En ambos casos, la presencia de materia orgánica natural afecta negativamente a la posibilidad de tratamiento [WATTS,1991][TYRE,1991].

La velocidad de las reacciones Fenton depende ampliamente de la temperatura. En [WATTS,1991] se estudió la degradación de octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD) en cuatro subsuelos en un intervalo de temperaturas de 20, 40, 60, y 80°C. La materia orgánica del suelo se clasificó entre 0,6 y 6,1%. La degradación de OCDD resultó ser menor para concentraciones mayores de materia orgánica, a una concentración de H_2O_2 dada. Después de 30 minutos de reacción, quedaba remanente entre el 80 y el 90% del OCDD tratado a 20°C, mientras que quedaba menos del 20% del OCDD tratado a 60°C.

La utilidad del reactivo Fenton puede verse limitado por la baja permeabilidad del suelo, la incompleta delineación de la zona a tratar, heterogeneidades del subsuelo, y suelos altamente alcalinos en que iones carbonato actúan como retenedores de radicales libres (hidroxilo).

4.2.1.3 Oxidación con proceso de Fenton modificado

El proceso Fenton modificado ha sido utilizado en un gran número de aplicaciones medioambientales, incluyendo el pretratamiento de aguas industriales residuales o la remediación de suelos y aguas subterráneas. Aunque el proceso Fenton estándar utiliza peróxido de hidrógeno diluido con un exceso de catalizador de hierro (II), se han desarrollado varias modificaciones para aplicaciones medioambientales específicas, como son la utilización de catalizador de hierro quelado para promover las reacciones bajo condiciones neutras de pH, la utilización de oxihidróxidos de hierro como catalizador en



suelos, y el uso de altas concentraciones de peróxido de hidrógeno para favorecer la desorción del suelo del contaminante. [WATTS,2000]

El agente reactivo Fenton modificado retarda la formación de radicales hidroxilo reactivos, permitiendo al agente oxidante dispersarse primero a través del subsuelo.

El uso de procesos Fenton modificado es una alternativa viable económicamente. La efectividad del proceso es ampliamente dependiente del tamaño de la pluma, y la zona asociada de contaminación. Las zonas que contienen mayor contaminación en la fase disuelta son más efectivas económicamente que aquellas que contienen productos en la fase libre residual, las cuales requieren eliminación física del producto previa a la aplicación del agente reactivo para mejorar la efectividad del coste [WATTS,1996].

Otra ventaja del uso del proceso Fenton modificado es la rapidez del tratamiento. Éste puede ser llevado a cabo en horas o días, mientras que otros procesos duran meses o años. Una de las razones de esta rapidez es la capacidad de desplazar otros contaminantes adsorbidos con la subsecuente degradación en el agua intersticial próxima [WATTS,2000].

4.2.2 Oxidación con permanganato

El permanganato potásico ha sido usado para el tratamiento de aguas contaminadas desde décadas porque puede oxidar efectivamente muchas clases de contaminantes. La reacción con KMnO_4 con los compuestos orgánicos produce dióxido de manganeso y dióxido de carbono o compuestos orgánicos intermedios [YUJUN,1999] (Ec.4.12)



Donde R_{ox} se refiere a los compuestos orgánicos oxidados intermediarios.

Los compuestos que se pueden oxidar por permanganato incluyen alcanos, aromáticos, fenoles, pesticidas, ácidos orgánicos y PAHs, objeto de nuestro estudio. El rango óptimo de pH se encuentra entre 7 y 8, pero es efectivo en un amplio intervalo [SIEGRIST,1998].

Debido a que el Mn es un elemento abundante en la corteza terrestre, y que el MnO_2 se encuentra naturalmente presente en los suelos, la introducción de KMnO_4 en el suelo, así como la producción del subproducto MnO_2 por la oxidación no debería ser un problema medioambiental. Comparado con el H_2O_2 , el KMnO_4 es tanto o más efectivo en la oxidación



de compuestos orgánicos [VELLA,1990][WEST,1997]. Además, el permanganato potásico es más estable y fácil de controlar [YUJUN,1999].

El problema que se podría presentar reside en la generación de partículas de MnO_2 y la posible pérdida de permeabilidad.

Aunque el tratamiento de aguas residuales con $KMnO_4$ ha sido bien documentado, varios estudios han conducido a investigar la posibilidad de remediación de suelos y aguas subterráneas usando $KMnO_4$. En [GATES,1995] se comparó la tratabilidad de TCE, PCE, y TCA en suelos usando $KMnO_4$, H_2O_2 , o H_2O_2 con hierro (reactivo Fenton). Para concentraciones de contaminante de 130 mg/kg de TCE, 30 mg/kg de PCE, y 130 mg/kg de TCA, ninguno de los tratamientos destruyó significativamente el TCA (menos del 2%). Tanto el TCE como el PCE fueron eliminados en mayor o menor proporción dependiendo del agente oxidante utilizado. El $KMnO_4$ mostró la eficiencia mayor en la oxidación, seguido del reactivo Fenton, y por último el peróxido de hidrógeno sólo.

La alta eficiencia del tratamiento de TCE con $KMnO_4$ [WEST,1997] fue observada en laboratorio y estudios en el campo. Observaron que con una solución de $KMnO_4$ al 1,5% se podía reducir la concentración de TCE inicial de 1000 mg/l a 10 mg/l en 90 minutos.

4.2.2.1 Mecanismo de la reacción

El permanganato es un agente oxidante con una afinidad específica para la oxidación de compuestos orgánicos que contengan dobles enlaces carbono-carbono, grupos aldehidos o grupos hidroxilo. El ión permanganato, electrófilo, es fuertemente atraído por los electrones en el doble enlace carbono-carbono presente en alquenos clorados, tomando prestado densidad electrónica de estos enlaces para formar unos compuestos oxigenados e inestables conocidos por diésteres hipomanganatos. Este producto intermediario puede reaccionar a continuación mediante una serie de mecanismos como hidroxilación o hidrólisis. Bajo condiciones de pH y temperatura normales del subsuelo, el doble enlace de los alquenos se rompe espontáneamente y los compuestos intermedios inestables se convierten en dióxido de carbono través de hidrólisis o oxidación por el ión permanganato [SIEGRIST,1998].

Si la precipitación del dióxido de manganeso en el suelo es excesiva, se puede reducir la permeabilidad del suelo, limitando de esta forma la inyección del oxidante acuoso. Aunque el dióxido de manganeso es soluble en las aguas subterráneas, el manganato



(Mn^{4+}) puede reducirse a manganeso divalente disuelto bajo condiciones redox o valores bajos de pH.

El ión Cl^- producido en la reacción de oxidación, puede convertirse a cloro gas (Cl_2) debido a las condiciones redox. El cloro reacciona inmediatamente con el agua subterránea y el agua del suelo para formar ácido hipoclorhídrico (HOCl). Este ácido podría reaccionar con metano para formar concentraciones traza de clorometanos en el agua subterránea inmediatamente después del tratamiento.

El permanganato puede ser también usado para tratar compuestos orgánicos que contengan grupos funcionales hidroxilo como alcoholes primarios y secundarios, así como algunos ácidos orgánicos como el fenol. Estas reacciones de oxidación ocurren preferentemente a pH altos, en que la pérdida del hidrógeno crea una carga negativa en el átomo de oxígeno. El permanganato es atraído por la carga negativa, resultando una reacción que convierte el compuesto en un aldehído, cetona o ácido carboxílico. Estos aldehídos, metilcetonas y ácidos carboxílicos alifáticos saturados pueden ser oxidados a continuación por el permanganato, pero con hidrocarburos oxigenados más complejos la oxidación es incompleta [SIEGRIST, 1998].

4.2.2.2 Viabilidad del sistema de tratamiento

La oxidación química in-situ ha sido más recientemente utilizada para remediar zonas contaminadas en suelos y aguas subterráneas mediante permanganato sólido y acuoso. Los procesos de adición del permanganato incluyen: mezcla en suelo profundo, fractura hidráulica, inyección vertical multi-punto, y recirculación en pozo horizontal y vertical [TAMÁS, 2000].

La oxidación química con permanganato es rápida y efectiva económicamente, y mucho más barata que las alternativas de descontaminación ex-situ, ya que el tiempo de remediación se ve reducido significativamente. También es más económico que otros sistemas porque permite el tratamiento de grandes volúmenes de suelo con dosis múltiples de oxidante [BARTON, 2000].

Por otra parte, la recirculación en el proceso permite un control mejor de la oxidación en el área tratada, comparado con la inyección en pozo aislada.

Ejemplo: Mecanismos de la reacción de oxidación de naftaleno con permanganato o bien con los radicales hidroxilo generados por el reactivo de Fenton (Fig.4.1):



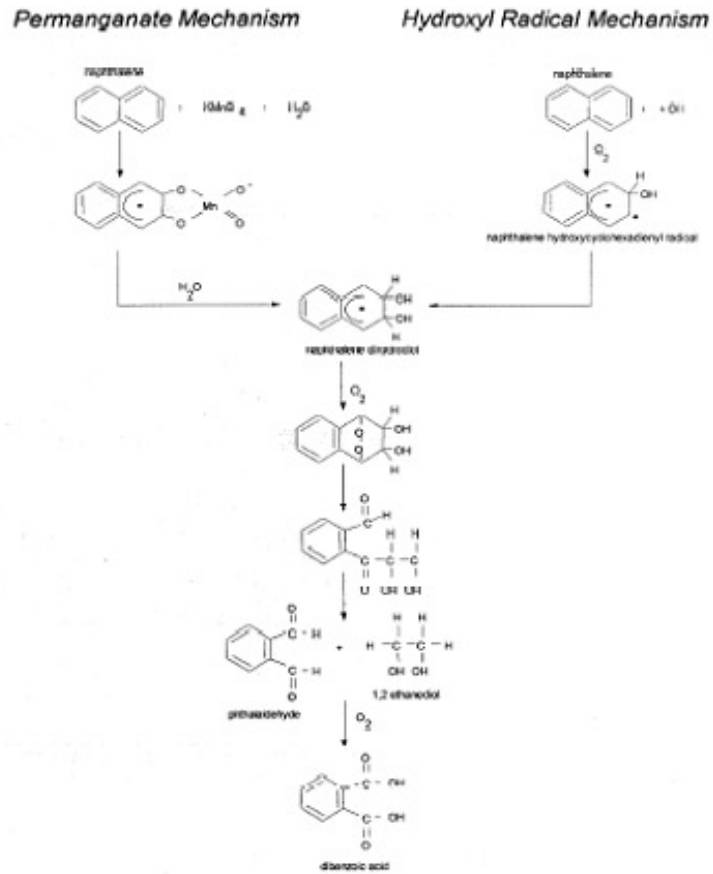


Fig.4.1 Esquema propuesto para la oxidación de naftaleno con permanganato y oxidación ultrasónica que produce radicales hidróxilo [BARTON, 2000].





5 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DE LOS PAHs

5.1 Introducción

En esta parte del proyecto se recogen los estudios realizados sobre los procesos de oxidación de PAH, la identificación de los productos de oxidación y el estudio de la cinética de oxidación. También se pretendía determinar si se produce la mineralización total de los PAHs. Los experimentos realizados para alcanzar los objetivos planteados se recogen en la tabla 5.1.

Tipo de estudio	Experimento	Finalidad
Desarrollo del método cromatográfico de cuantificación e identificación	- Preparación de patrones de PAHs, en acetonitrilo y agua.	- Obtener un gradiente para cromatografía líquida (CL) para favorecer la separación de PAH. - Obtener los parámetros de calibrado para cada PAH.
Optimización de las condiciones de oxidación	- Oxidación de PAH mediante reacción de Fenton.	- Obtención de las condiciones óptimas de oxidación.
Estudio de la cinética de oxidación y productos de oxidación	- Oxidación de PAH's con reacción de Fenton y peróxido de magnesio.	- Estudio de la cinética de degradación con reacción de Fenton y peróxido de magnesio. - Identificación de productos de oxidación.
Continuo	- Oxidación de PAH en columnas.	- Simular la aplicación práctica de la oxidación de PAHs en una BRP.

Tabla 5.1 Presentación de los experimentos realizados en el laboratorio

5.2 Parte experimental

5.2.1 Material

El material utilizado ha sido el siguiente:

Vasos de precipitados de 500 ml; Pipetas graduables Transferpette de 10-100 μ L y de 100-1000 μ L; Pipetas de simple y doble enrasado; Espátula; Pesa sustancias de vidrio; Soportes; Tubos de PTFE; Cronómetro; Estufa; Placa calefactora; Balanza de precisión marca METTLER, modelo AE 240; Bomba peristáltica MASTERFLEX L/S[®] PTFE-Tubing Pump;



Peras de goma; Matraces aforados de varios volúmenes; Probetas de 10 ml y 1L; Agitadores magnéticos; Imanes recubiertos de PTFE; Columna; pH-metro marca CRISON, modelo GLP 22; Jeringuillas; Filtros de PTFE y celulosa para jeringuilla de 0,2 µm; Aparato de ultrasonidos; Viales Cromatografía de 1 y 2 mL; Cubetas de cuarzo para espectrofotometría UV-Visible; Cubetas de cuarzo para fluorimetría

5.2.2 Reactivos

Los reactivos utilizados han sido los siguientes:

PAHs: Antraceno, Fluoreno, Naftaleno, Pireno (Merck); Acetonitrilo calidad cromatografía líquida (CL) (Panreac); Agua Millipore; Sulfato de hierro (II) heptahidratado (Panreac); Peróxido de hidrógeno (Panreac); Peróxido de magnesio (Solvay y Regenesis); Lana de vidrio; Arena de sílice de 2-4 mm de tamaño; *Óxidos de hierro*: residuos de hierro de la empresa Celsa; *Mezcla crómica*: disolución de ácido sulfúrico y dicromato potásico (Panreac); Ácido sulfúrico (Panreac); Ácido clorhídrico 32% (Panreac)

La composición de los peróxidos de magnesio Solvay y Regenesis, se recogen en el ANEXO B.

5.2.3 Técnicas analíticas

Para el análisis de los PAHs se emplearon las siguientes técnicas analíticas:

- Fluorescencia molecular:

Las medidas se realizaron con un espectrofluorímetro de luminiscencia marca *SLM-AMINCO BOWMAN series 2, modelo AB2*. En el ANEXO C se hallan los fundamentos de la espectroscopía de fluorescencia.

- Cromatografía líquida de alta resolución (Cromatografía líquida (CL)):

El equipo de CL estaba formado por un cromatógrafo Waters con un detector UV/visible *Waters Photodiode Array Detector 996*. La columna que se empleó para PAHs fue una *C18 Nova-Pack de 3,9 x 150 mm* y 4 µm. La fase móvil era una mezcla de agua y acetonitrilo aplicada en forma de gradiente. Los gradientes empleados para cada PAH se muestran en la tabla 5.2. Cada muestra analizada por cromatografía líquida (CL) había sido filtrada previamente con filtros de PTFE (politetrafluoroetileno) o celulosa de poro de 2µm.



En el ANEXO D se hallan explicados los fundamentos de la cromatografía líquida (CL) y en el ANEXO E los fundamentos del detector de espectroscopía uv/visible.

<i>Antraceno</i>	Tiempo (min)	%Agua	%Acetonitrilo
	0	60	40
	5	46,7	53,3
	10	43,4	56,6
	15	40	60
	20	60	40
<i>Pireno</i>	Tiempo (min)	%Agua	%Acetonitrilo
	0	60	40
	5	46,7	53,3
	10	43,4	56,6
	15	40	60
	20	50	50
	24	60	40
<i>Fluoreno</i>	Tiempo (min)	%Agua	%Acetonitrilo
	0	60	40
	5	46,7	53,3
	10	43,4	56,6
	14	40	60
	16	60	40
<i>Naftaleno</i>	Tiempo (min)	%Agua	%Acetonitrilo
	0	70	30
	2	60	40
	8	46,7	53,3
	12	43,4	56,6
	14	50	50
	16	60	40

Tabla 5.2 Gradientes utilizados para cada PAH

- Cromatografía de masas (GC-MS) del Centre Tecnològic de Manresa (CTB-UPC)

El sistema utilizado fue un cromatógrafo de gases con inyector de espacio de cabeza de *Agilent Technologies*. La muestra se introducía en una Columna *GC DB-624* (25 m x 0.2 mm x 1.12 μ m) (*J&W Scientific*) con un caudal de helio de 1 ml/min.



5.2.4 Descripción de experimentos

Se realizaron experimentos tanto en discontinuo como en continuo. Para los experimentos en discontinuo se emplearon reactores de vidrio de 500 ml que eran homogeneizados mediante un agitador magnético. Para los experimentos en continuo se utilizaron columnas de 15 mm de diámetro y 120 mm de longitud. Las conexiones eran tubos de PTFE y el fluido era impulsado por una bomba *MASTERFLEX L/S® PTFE-Tubing Pump*. El relleno de la columna era una mezcla de peróxido de magnesio marca Solvay y arena de sílice de 2-4 mm de tamaño, con lana de vidrio en la parte superior para evitar cualquier tipo de pérdida del material de relleno, a causa de la fuerza del flujo continuo.

Mientras se llevaban a cabo los experimentos Batch se fueron extrayendo muestras. Las que iban destinadas a ser analizadas por cromatografía líquida se extraían a diferentes tiempos, eran de un volumen de 2 ml y se filtraban con filtros de PTFE de poro 2 µm. Finalmente se inyectaban en viales. Las que iban a ser analizadas por fluorimetría se extraían al cabo de una hora de haber empezado el experimento, eran de 5 ml aproximadamente y se colocaban en la cubeta de cuarzo a medida que se iban extrayendo. Los análisis de las mismas se realizaban de forma inmediata.

5.3 Metodología de cuantificación e identificación de PAHs

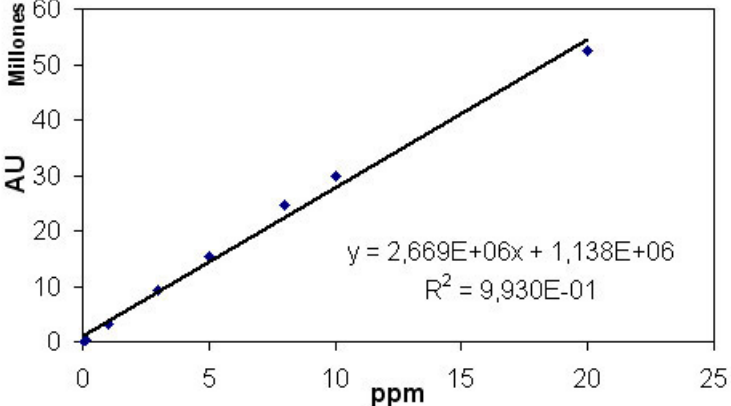
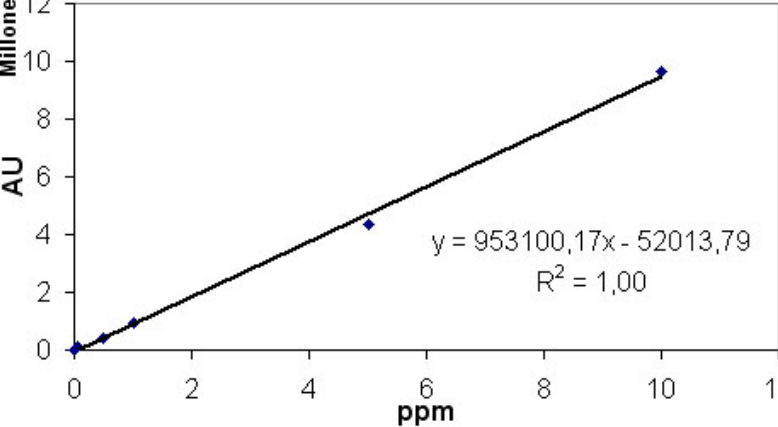
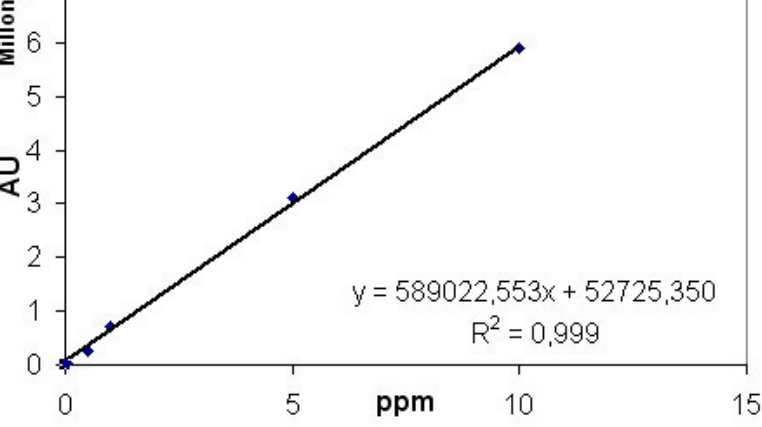
Para cuantificar los PAHs se empleó tanto la fluorescencia molecular, como la cromatografía líquida (CL) y para identificarlos se utilizó cromatografía líquida (CL) y en casos muy concretos la cromatografía de masas (GC-MS).

5.3.1 Cuantificación: Cromatografía líquida (CL) y Fluorescencia molecular

Para realizar la cuantificación de cada poliaromático es necesario disponer de las funciones de calibración. En el caso de la fluorescencia molecular no fue posible superar los 5 mg/L. En el caso de la cromatografía líquida (CL) el rango lineal se extendía hasta 10 ppm. Los patrones se prepararon por diluciones adecuadas de la disolución madre de cada PAH.

Las funciones de calibración obtenidas experimentalmente mediante cromatografía líquida para cada poliaromático se muestran en la tabla 5.3.



Tabla de valores	Funciones de calibración por CL																		
<p style="text-align: center;">Antraceno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Concentración (ppm)</th> <th style="width: 50%;">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,05</td><td>130472</td></tr> <tr><td>0,1</td><td>291580</td></tr> <tr><td>1</td><td>3073597</td></tr> <tr><td>3</td><td>9145196</td></tr> <tr><td>5</td><td>15467867</td></tr> <tr><td>8</td><td>24553150</td></tr> <tr><td>10</td><td>29767430</td></tr> <tr><td>20</td><td>52528964</td></tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Área	0,05	130472	0,1	291580	1	3073597	3	9145196	5	15467867	8	24553150	10	29767430	20	52528964	<p style="text-align: center;">Función de calibración antraceno</p>  <p style="text-align: center;"> $y = 2,669E+06x + 1,138E+06$ $R^2 = 9,930E-01$ </p>
Concentración (ppm)	Área																		
0,05	130472																		
0,1	291580																		
1	3073597																		
3	9145196																		
5	15467867																		
8	24553150																		
10	29767430																		
20	52528964																		
<p style="text-align: center;">Pireno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Concentración (ppm)</th> <th style="width: 50%;">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,01</td><td>18362</td></tr> <tr><td>0,05</td><td>89101</td></tr> <tr><td>0,5</td><td>405978</td></tr> <tr><td>1</td><td>946733</td></tr> <tr><td>5</td><td>4359031</td></tr> <tr><td>10</td><td>9652051</td></tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Área	0,01	18362	0,05	89101	0,5	405978	1	946733	5	4359031	10	9652051	<p style="text-align: center;">Función de calibración pireno</p>  <p style="text-align: center;"> $y = 953100,17x - 52013,79$ $R^2 = 1,00$ </p>				
Concentración (ppm)	Área																		
0,01	18362																		
0,05	89101																		
0,5	405978																		
1	946733																		
5	4359031																		
10	9652051																		
<p style="text-align: center;">Fluoreno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Concentración (ppm)</th> <th style="width: 50%;">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,05</td><td>38388</td></tr> <tr><td>0,5</td><td>275188</td></tr> <tr><td>1</td><td>703296</td></tr> <tr><td>5</td><td>3111083</td></tr> <tr><td>10</td><td>5883995</td></tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Área	0,05	38388	0,5	275188	1	703296	5	3111083	10	5883995	<p style="text-align: center;">Función de calibración fluoreno</p>  <p style="text-align: center;"> $y = 589022,553x + 52725,350$ $R^2 = 0,999$ </p>						
Concentración (ppm)	Área																		
0,05	38388																		
0,5	275188																		
1	703296																		
5	3111083																		
10	5883995																		



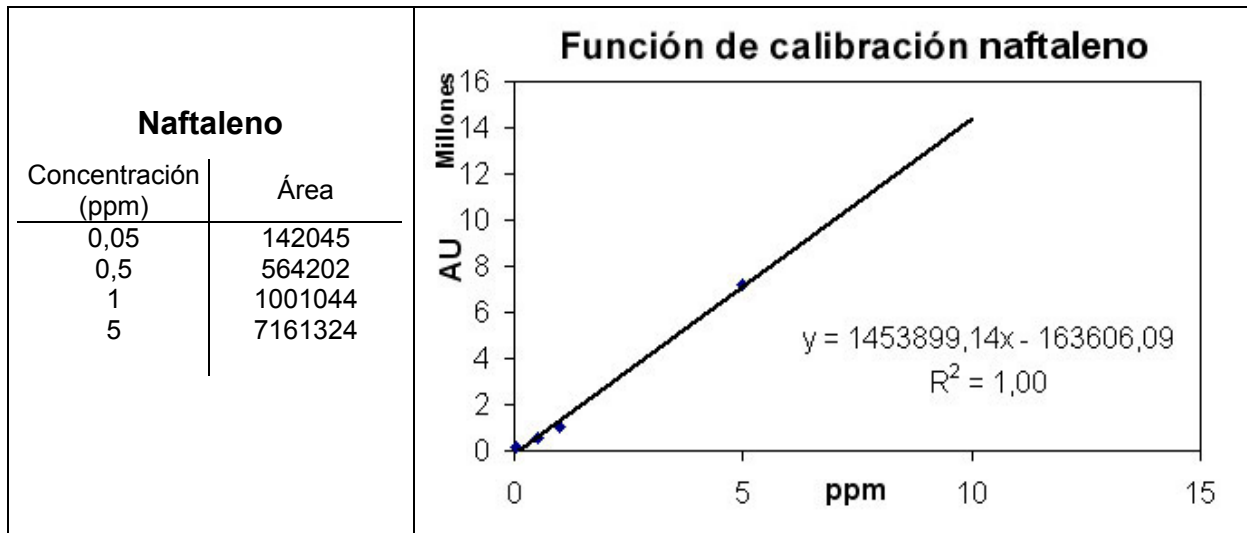


Tabla 5.3 Funciones de calibración obtenidas por CL: absorbancia versus concentración

En el caso de la fluorescencia molecular las funciones de calibración fueron las que se muestran en la tabla 5.4.



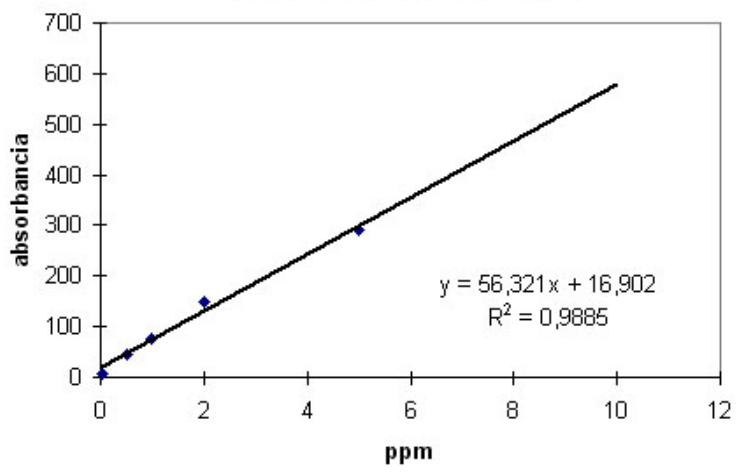
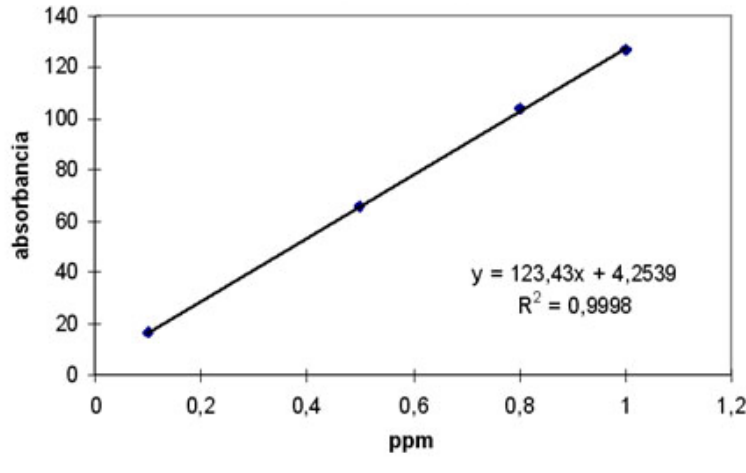
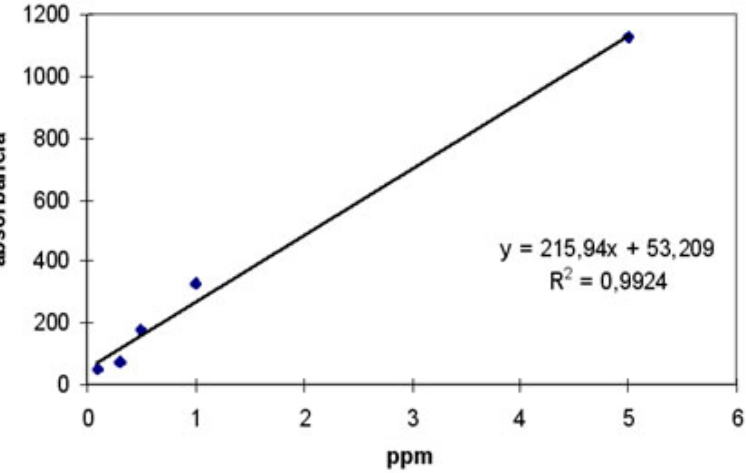
Tabla de valores	Funciones de calibración por fluorescencia molecular												
<p style="text-align: center;">Pireno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">Concentración (ppm)</th> <th style="text-align: center;">Absorbancia</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0,05</td> <td style="text-align: center;">6,1089</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,5</td> <td style="text-align: center;">44,8005</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">77,0213</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">147,331</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">290,798</td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Absorbancia	0,05	6,1089	0,5	44,8005	1	77,0213	2	147,331	5	290,798	<p style="text-align: center;">Función de calibración pireno</p>  <p style="text-align: right;">$y = 56,321x + 16,902$ $R^2 = 0,9885$</p>
Concentración (ppm)	Absorbancia												
0,05	6,1089												
0,5	44,8005												
1	77,0213												
2	147,331												
5	290,798												
<p style="text-align: center;">Fluoreno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">Concentración (ppm)</th> <th style="text-align: center;">Absorbancia</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0,1</td> <td style="text-align: center;">16,4609</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,5</td> <td style="text-align: center;">65,7971</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,8</td> <td style="text-align: center;">104,046</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">126,95</td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Absorbancia	0,1	16,4609	0,5	65,7971	0,8	104,046	1	126,95	<p style="text-align: center;">Función de calibración fluoreno</p>  <p style="text-align: right;">$y = 123,43x + 4,2539$ $R^2 = 0,9998$</p>		
Concentración (ppm)	Absorbancia												
0,1	16,4609												
0,5	65,7971												
0,8	104,046												
1	126,95												
<p style="text-align: center;">Naftaleno</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">Concentración (ppm)</th> <th style="text-align: center;">Absorbancia</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0,1</td> <td style="text-align: center;">53,9429</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,3</td> <td style="text-align: center;">74,3678</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0,5</td> <td style="text-align: center;">178,333</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">326,667</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">1122,74</td> </tr> </tbody> </table>	Concentración (ppm)	Absorbancia	0,1	53,9429	0,3	74,3678	0,5	178,333	1	326,667	5	1122,74	<p style="text-align: center;">Función de calibración naftaleno</p>  <p style="text-align: right;">$y = 215,94x + 53,209$ $R^2 = 0,9924$</p>
Concentración (ppm)	Absorbancia												
0,1	53,9429												
0,3	74,3678												
0,5	178,333												
1	326,667												
5	1122,74												

Tabla 5.4 Funciones de calibración obtenidas por fluorescencia molecular: absorbancia versus concentración



5.3.2 Identificación: Cromatografía líquida (CL) y GC-MS

Como se ha mencionado anteriormente, los PAHs contienen anillos aromáticos en su estructura, los cuales son capaces de absorber radiación UV. Esta absorbancia es función de la longitud de onda de la radiación incidente, de manera que el espectro que relaciona estas dos variables es característico para cada compuesto.

Para la identificación de los productos de oxidación se utilizaron dos vías, la primera fue revisar la bibliografía en busca de posibles productos, encontrar los espectros UV de esos productos y finalmente compararlos con los espectros UV de los productos detectados en la separación cromatográfica. La segunda fue utilizar GC-MS, que automáticamente realiza la identificación gracias a las librerías de espectros.

Los espectros de los PAHs de trabajo se han obtenido experimentalmente y se presentan en la tabla 5.5.

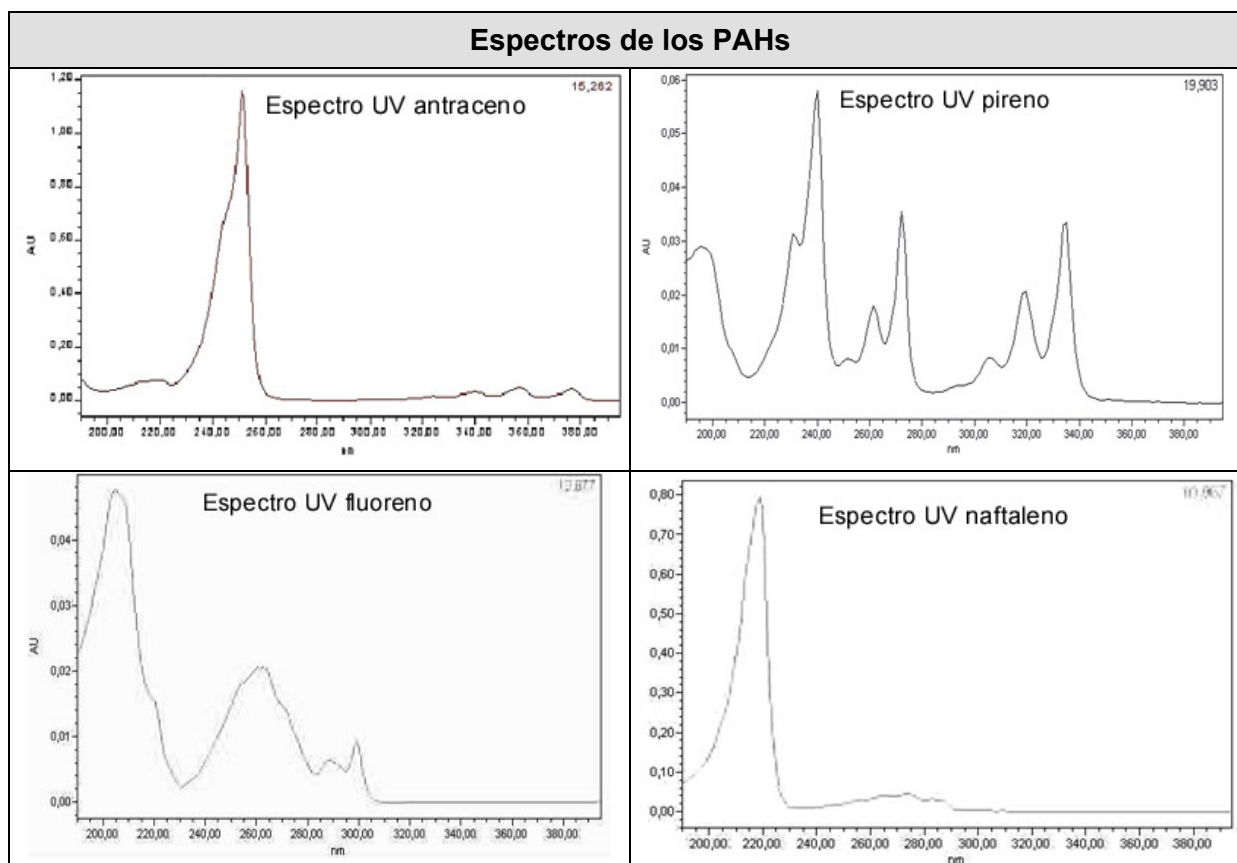


Tabla 5.5 Espectros de los PAHs obtenidos por cromatografía líquida



Las longitudes de onda características a las que se ha decidido analizar cada poliaromático en cromatografía líquida se presentan en la tabla 5.6.

PAH	λ (nm)
Antraceno	254
Fluoreno	261
Naftaleno	220
Pireno	335

Tabla 5.6 Longitudes de onda utilizadas para la cuantificación de los PAHs

5.4 Diseño de experimentos

5.4.1 Estudios en Batch

5.4.1.1 Optimización de las condiciones de oxidación

Con objeto de encontrar las condiciones óptimas de oxidación de la reacción de Fenton, se estudió el efecto del pH, la concentración de Fe (II) y peróxido de hidrógeno.

Los experimentos realizados para determinar estas condiciones consistieron en tres series de reactores en los que variaba sólo uno de los tres parámetros antes mencionados. Durante el transcurso del experimento se fueron extrayendo muestras para cuantificar por fluorescencia molecular la concentración de poliaromático aún presente en ellas al acabar el experimento. El volumen de disolución de poliaromático para cada reactor era de 200 ml. Se trabajó con concentraciones de 10 ppm para el pireno y 5 ppm para el fluoreno y el naftaleno. El porcentaje de acetonitrilo en todas las disoluciones era de un 30%.

El procedimiento seguido para oxidar las disoluciones mediante la reacción de Fenton consistía en la adición del Fe (II) al reactor, que contenía el poliaromático en agitación. A continuación, se ajustaba el pH de la disolución mediante adición de ácido sulfúrico diluido que añadíamos gota a gota hasta llegar al pH deseado. Una vez hecho esto, se añadía el volumen necesario de peróxido de hidrógeno mediante una pipeta graduable y este momento se consideraba como punto de inicio de la reacción ($t = 0$).

Las condiciones de cada experimento se muestran en la tabla 5.7



		PIRENO			FLUORENO			NAFTALENO				
		pH	[Fe(II)] (M)	[H ₂ O ₂] (M)				pH	[Fe(II)] (M)	[H ₂ O ₂] (M)		
Optimización pH	R1	2,1	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F1	2,1	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N1	2,1	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
	R2	2,3	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F2	2,3	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N2	2,3	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
	R3	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F3	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N3	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
	R4	2,7	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F4	2,7	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N4	2,7	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
	R5	2,9	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F5	2,9	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N5	2,9	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
Optimización Fe ²⁺	R6	2	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F6	2,5	10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	N6	2,5	10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴
	R7	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F7	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	N7	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴
	R8	2	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	F8	2,5	10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	N8	2,5	10 ⁻³	5·10 ⁻⁴
	R9	2,5	10 ⁻⁴	10 ⁻³	F9	2,5	5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	N9	2,5	5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴
Optimización H ₂ O ₂	R10	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	F10	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	N10	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
	R11	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	F11	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	N11	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴
	R12	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	F12	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	N12	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³
	R13	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻²	F13	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	N13	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
	R14	2,5	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻²	F14	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻²	N14	2,5	5·10 ⁻⁴	10 ⁻²

Tabla 5.7 Condiciones de cada experimento de optimización

Las condiciones óptimas de oxidación obtenidas para cada poliaromático se resumen en la tabla 5.8. Para el pireno, fluoreno y naftaleno se han obtenido a partir de los experimentos descritos en este apartado, pero para el antraceno han sido obtenidas previamente por César Valderrama [VALDERRAMA,2005].

	ANTRACENO	PIRENO	FLUORENO	NAFTALENO
Concentración inicial (mg/L)	20	10	5	5
pH	2,5	2,5	2,5	2,5
[Fe(II)] (M)	9·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³
[H ₂ O ₂] (M)	9·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴

Tabla 5.8 Condiciones óptimas de oxidación

5.4.1.2 Estudio de la cinética de oxidación

En este apartado se estudió la cinética de oxidación de los PAHs de trabajo. Para ello se estudió la evolución de la concentración del poliaromático con el tiempo.



A partir de los datos obtenidos en este estudio también se pretendía determinar qué modelo cinético es el más adecuado para describir la oxidación de PAHs.

Los experimentos realizados se llevaron a cabo en reactores. Se utilizaron dos tipos de reactores. Se utilizaron dos tipos de oxidación: oxidación homogénea y oxidación heterogénea. En el primer caso se oxidó la disolución de PAH mediante la reacción de Fenton partiendo de las condiciones óptimas obtenidas en el apartado anterior. En el segundo caso se añadió peróxido de magnesio en polvo como oxidante.

El procedimiento para realizar las oxidaciones mediante reacción de Fenton es idéntico al explicado en el apartado de optimización de las condiciones de oxidación. Para preparar los reactores con peróxido de magnesio se hacía una medida del pH de la disolución de poliaromático en agitación, se pesaba la cantidad deseada de peróxido de magnesio y se añadía a la disolución. Este momento se consideraba como punto de inicio de la reacción ($t = 0$) y se iban midiendo los valores de pH a diferentes tiempos y se realizaba extracción de muestra para determinar la concentración de PAH.

Durante el transcurso de los experimentos se fueron extrayendo muestras durante 4 horas excepto para el naftaleno, que tiene una oxidación muy rápida y se tomó el mismo número de muestras que para los otros poliaromáticos pero repartidas durante 3 horas. Todas las muestras se analizaron por cromatografía líquida (CL). Las condiciones de los experimentos se muestran en la tabla 5.9

ANTRACENO				PIRENO			
Fenton		MgO ₂ (A2)		Fenton (R15)		MgO ₂ (R16)	
-	Volumen	200 ml		Volumen	200 ml	Volumen	200 ml
-	Concentración (mg/L)	2,5		Concentración (mg/L)	2,5	Concentración (mg/L)	2,5
-	% acetonitrilo	29%		% acetonitrilo	15%	% acetonitrilo	15%
-	[MgO ₂] (M)	0,016		pH	2,5	[MgO ₂] (M)	0,016
-	Masa MgO ₂	0,5 g		[Fe(II)] (M)	$5 \cdot 10^{-4}$	Masa MgO ₂	0,5 g
-	% MgO ₂	100%		[H ₂ O ₂] (M)	$1 \cdot 10^{-3}$	% MgO ₂	100%
FLUORENO				NAFTALENO			
Fenton (F6)		MgO ₂ (F7)		Fenton (N5)		MgO ₂ (N6)	
Volumen	200 ml	Volumen	200 ml	Volumen	200 ml	Volumen	200 ml
Concentración (mg/L)	5	Concentración (mg/L)	5	Concentración (mg/L)	5	Concentración (mg/L)	5
% acetonitrilo	15%	% acetonitrilo	15%	% acetonitrilo	1%	% acetonitrilo	1%
pH	2,5	[MgO ₂] (M)	0,016	pH	2,5	[MgO ₂] (M)	0,016
[Fe(II)] (M)	$5 \cdot 10^{-3}$	Masa MgO ₂	0,5 g	[Fe(II)] (M)	$5 \cdot 10^{-3}$	Masa MgO ₂	0,5 g
[H ₂ O ₂] (M)	$1 \cdot 10^{-3}$	% MgO ₂	100%	[H ₂ O ₂] (M)	$5 \cdot 10^{-4}$	% MgO ₂	100%

Tabla 5.9 Condiciones de los experimentos cinéticos



En la tabla 5.10 se muestran los gráficos de relación entre concentración y concentración inicial de PAH, versus tiempo obtenidos en este apartado. En ellos se puede observar como la oxidación mediante reacción de Fenton es más rápida que la oxidación con MgO_2 . En el caso del naftaleno la oxidación es muy rápida tanto para la reacción de Fenton como para el peróxido de magnesio. En el ANEXO F se muestran más condiciones y resultados de los experimentos de estudio de la cinética de oxidación.

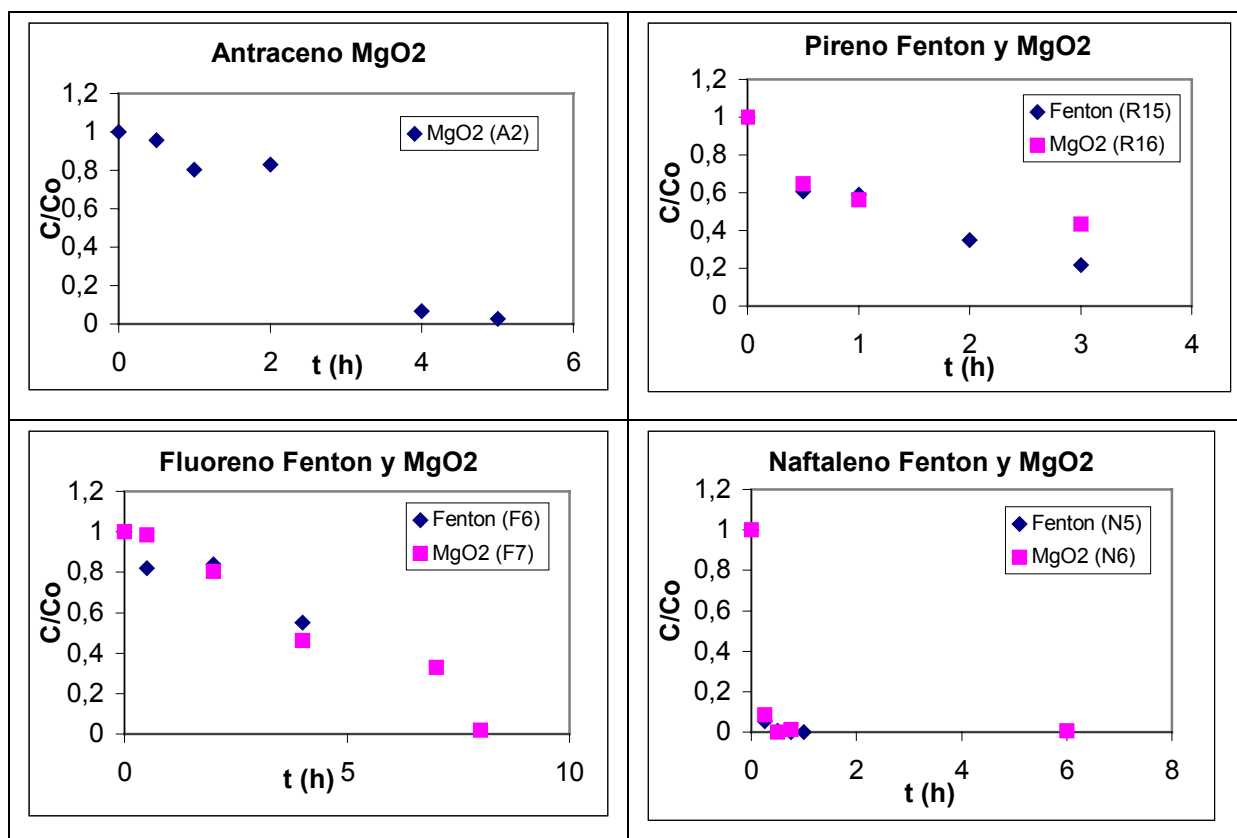


Tabla 5.10 Comparación entre proceso Fenton y proceso con MgO_2

Como ya se ha dicho, el porcentaje de acetonitrilo influye mucho en los resultados de los experimentos, tanto en el análisis cromatográfico como en la velocidad de reacción. Para estudiar la influencia del acetonitrilo sobre la velocidad de reacción se hicieron pruebas con disoluciones de fluoreno y naftaleno, preparadas con varios porcentajes de acetonitrilo. Con antraceno y pireno no se pudieron realizar porque su solubilidad en agua es mucho más baja que la del fluoreno y naftaleno. En la fig. 5.1 se muestra el resultado obtenido para el fluoreno. F7 tiene un 15% de acetonitrilo y F8 tiene un 5%. Se puede observar claramente como al aumentar el porcentaje de acetonitrilo la velocidad de reacción disminuye. Podemos decir que la presencia de acetonitrilo no favorece la oxidación del poliaromático. En el ANEXO G se muestran los resultados para el naftaleno.



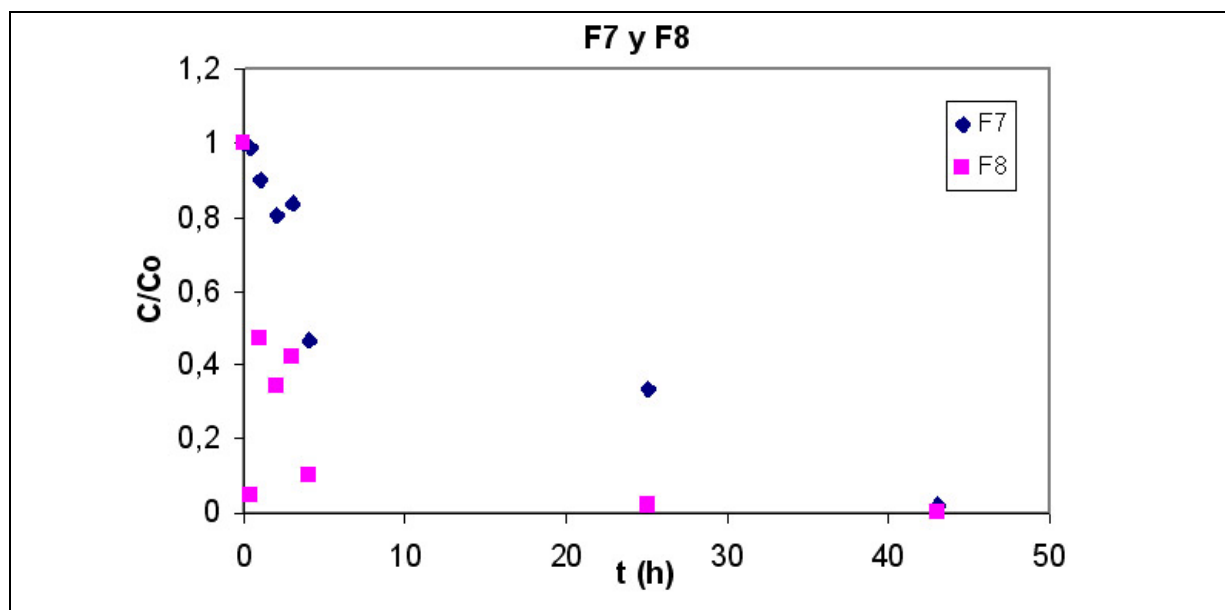


Fig. 5.1 Efecto del acetonitrilo en la velocidad de reacción

5.4.1.3 Identificación de productos de oxidación

En los mismos experimentos que se realizaron para determinar la cinética de oxidación, también se pretendía identificar los productos obtenidos. Aunque las condiciones de partida de la reacción de Fenton eran las óptimas, en ocasiones se variaron para asegurarnos una oxidación completa para poder ver los productos de oxidación y se añadieron los reactivos en exceso.

Como ya se ha comentado, las muestras de los experimentos cinéticos fueron analizadas por cromatografía líquida (CL). En los cromatogramas obtenidos se podía apreciar la presencia de compuestos distintos al PAH de trabajo. No se puede asegurar que todos ellos sean productos de oxidación.

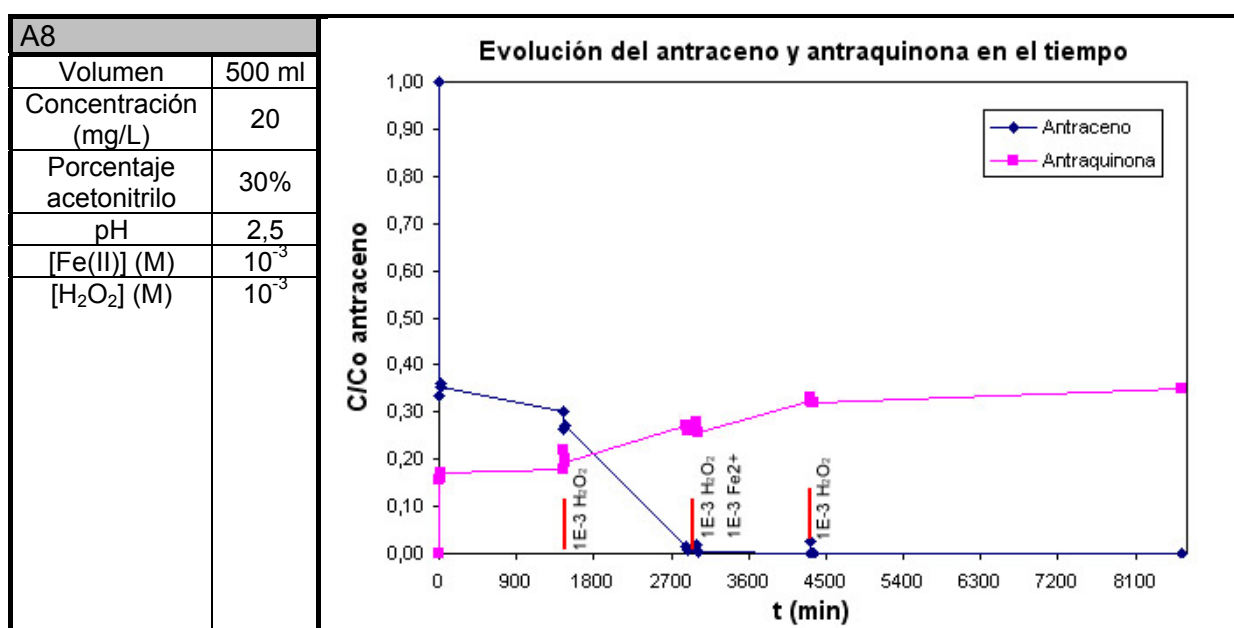
El pico del acetonitrilo en algunos casos se solapaba con otros picos, lo cual impedía estudiarlos. Por este motivo, en los experimentos tuvo especial importancia el ir provando disoluciones con distintos contenidos de acetonitrilo para poder comparar el efecto que este tiene sobre el cromatograma. Algunos experimentos fueron repetidos cambiando únicamente la concentración de acetonitrilo.

La identificación de los posibles productos de oxidación se realizó a través de los espectros UV obtenidos en la cromatografía líquida (CL) por comparación con la bibliografía. Dentro de este proyecto sólo se ha llegado a identificar la antraquinona como producto de



oxidación del antraceno. En [MALLAKIN,2000] aparece la antraquinona como producto de oxidación del antraceno. Su espectro UV se obtuvo a través de una base de datos [SDBS,2005]. Por comparación de ambos espectros se vio que se trataba posiblemente del mismo compuesto. Para comprobar si esto era cierto, se analizaron muestras de antraceno oxidado mediante GC-MS. El resultado fue confirmado.

La antraquinona resultó ser un compuesto bastante recalcitrante. Después de sucesivas oxidaciones Fenton de una disolución de antraceno oxidada previamente (en la tabla 5.11 se muestran los datos de estos experimentos con la evolución de los dos compuestos, antraceno y antraquinona, en el tiempo) la antraquinona seguía presente en la muestra. Cabe destacar que al ser la antraquinona un compuesto de tan difícil oxidación sería muy recomendable combinar la oxidación química con la biológica mediante microorganismos para favorecer su subsiguiente oxidación.



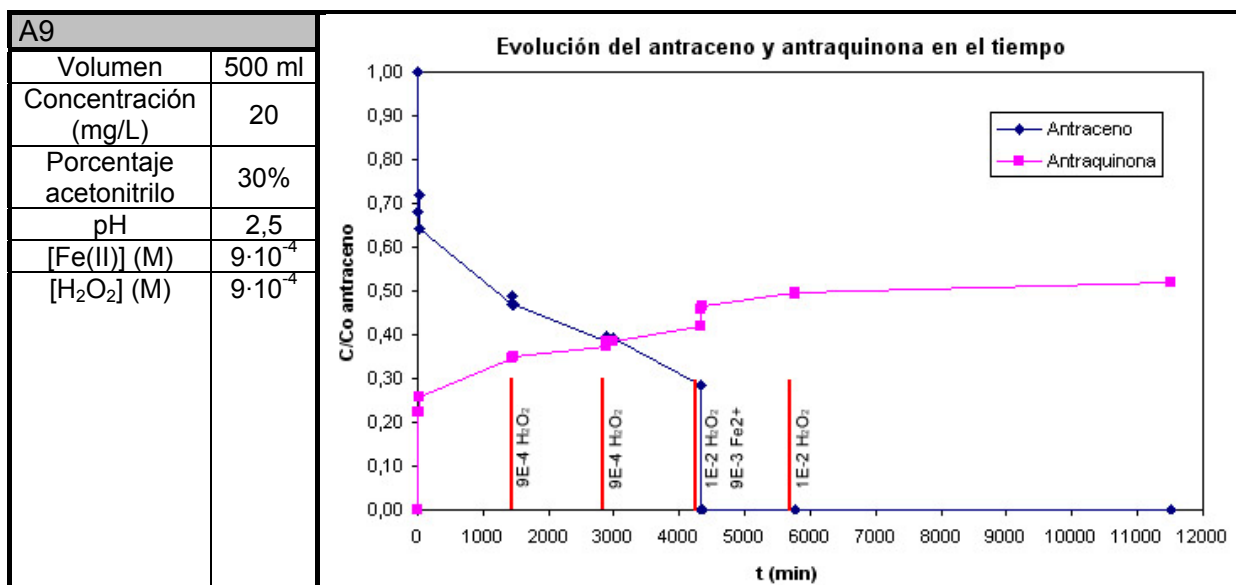


Tabla 5.11 Sucesivas oxidaciones Fenton de una disolución de antraceno

Los productos de oxidación de los PAHs de trabajo que quedan por identificar serán objeto de un estudio posterior, dentro del proyecto de estudio de los PAHs del Departamento de ingeniería química de la UPC.

5.4.1.4 Determinación de la cinética de oxidación de PAH

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Algunas de las razones que hacen importante el estudio de la cinética son [LEVENSPIEL,2001]:

- Permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabildades.
- Es una herramienta que da información sobre la fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos que intervienen en la reacción, a través del modo en que reaccionan.
- Es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos
- A escala técnica, es necesaria para hacer un diseño satisfactorio del aparato donde se efectuará la reacción.



Los modelos cinéticos resultan de la integración de la ley de velocidad de reacción. Ésta relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los compuestos que toman parte en ella. Los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos de orden 0,1,2 y pseudo primer orden. Las expresiones que definen cada una de estas cinéticas son las siguientes (Ec. 5.1, Ec. 5.2, Ec. 5.3, Ec. 5.4):

- Cinética de orden 0: $C_{eq} = C_o - Kt$ (5.1)

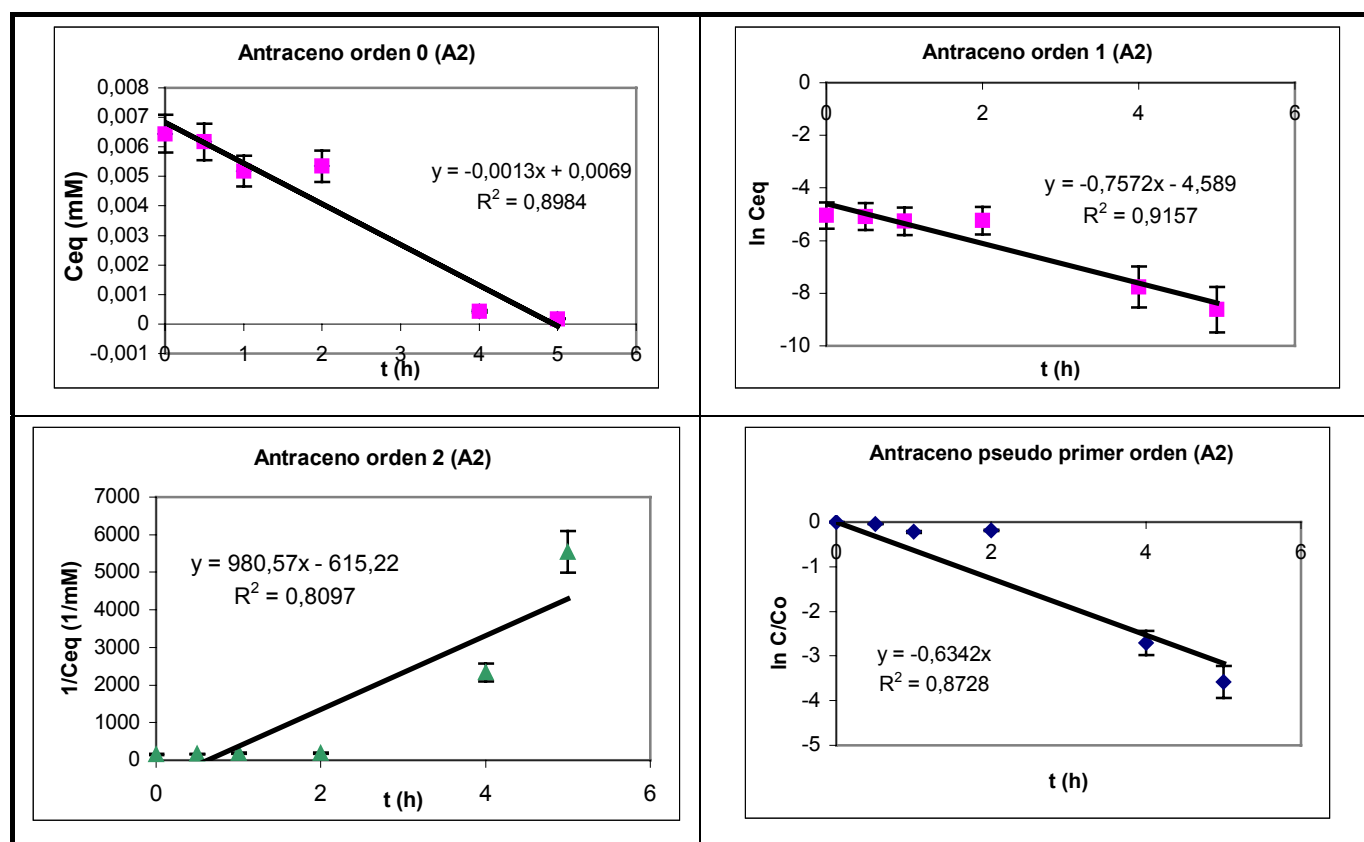
- Cinética de orden 1: $\ln C_{eq} = \ln C_o - Kt$ (5.2)

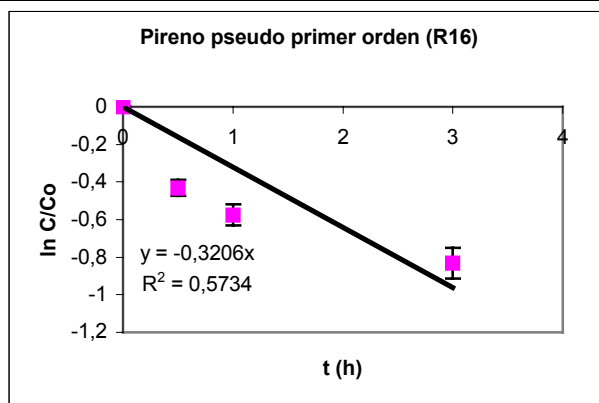
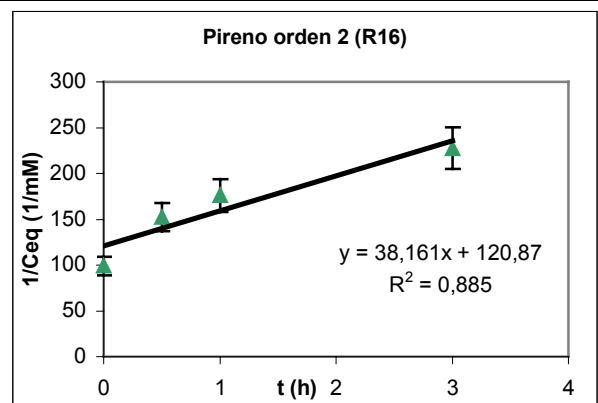
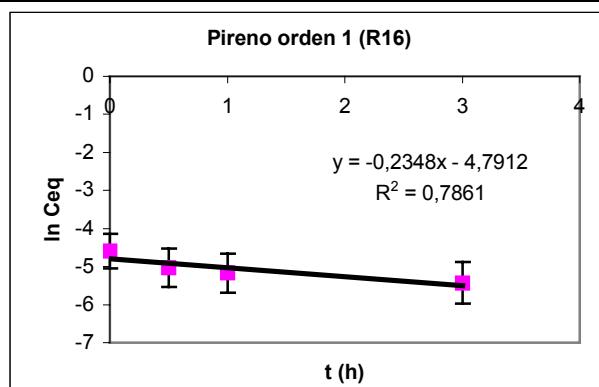
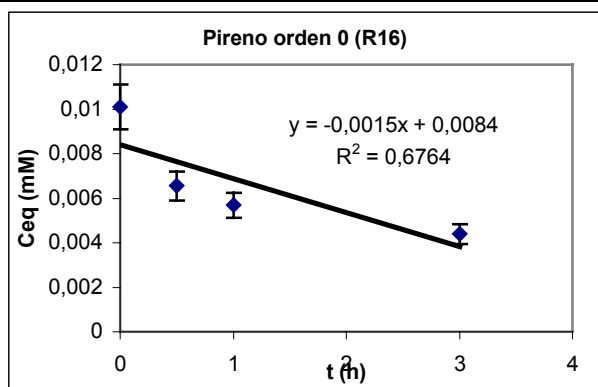
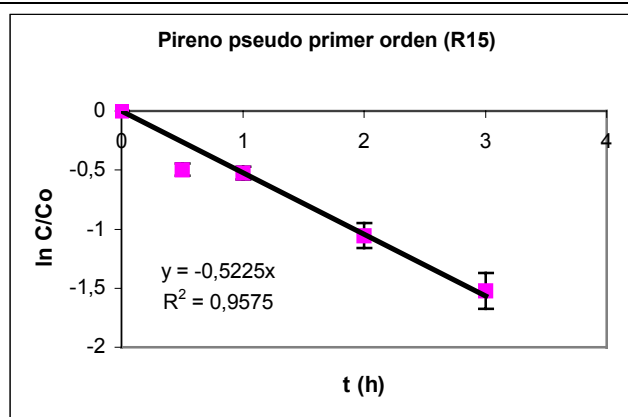
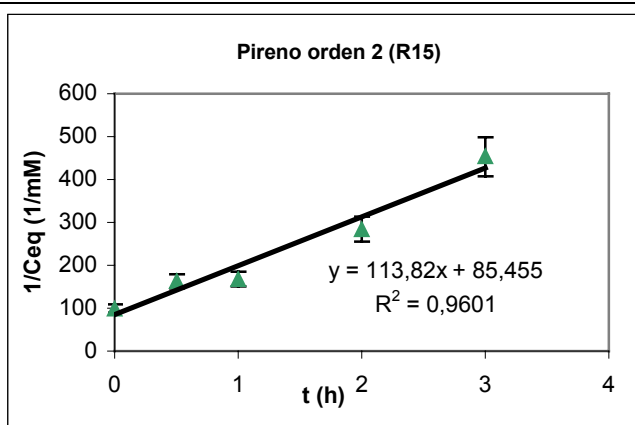
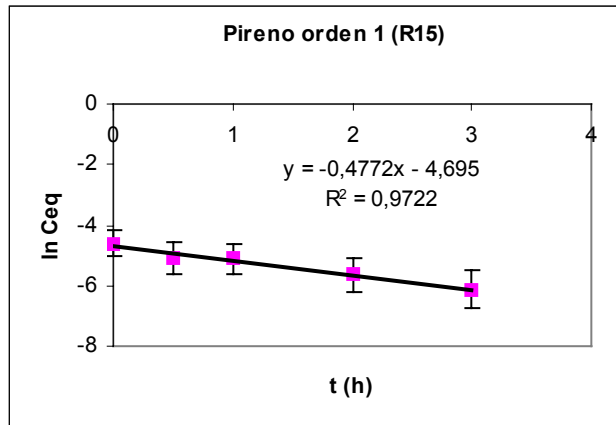
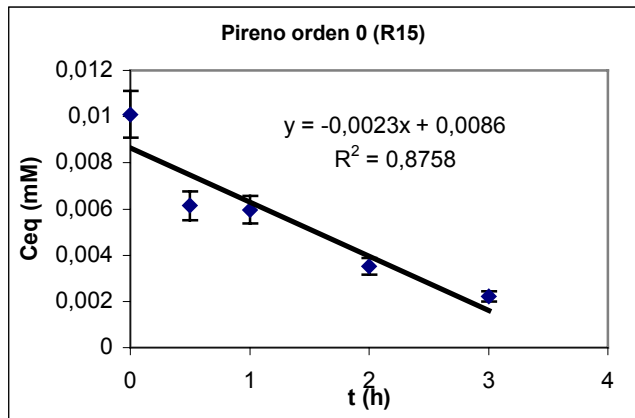
- Cinética de orden 2: $1/C_{eq} = 1/C_o + Kt$ (5.3)

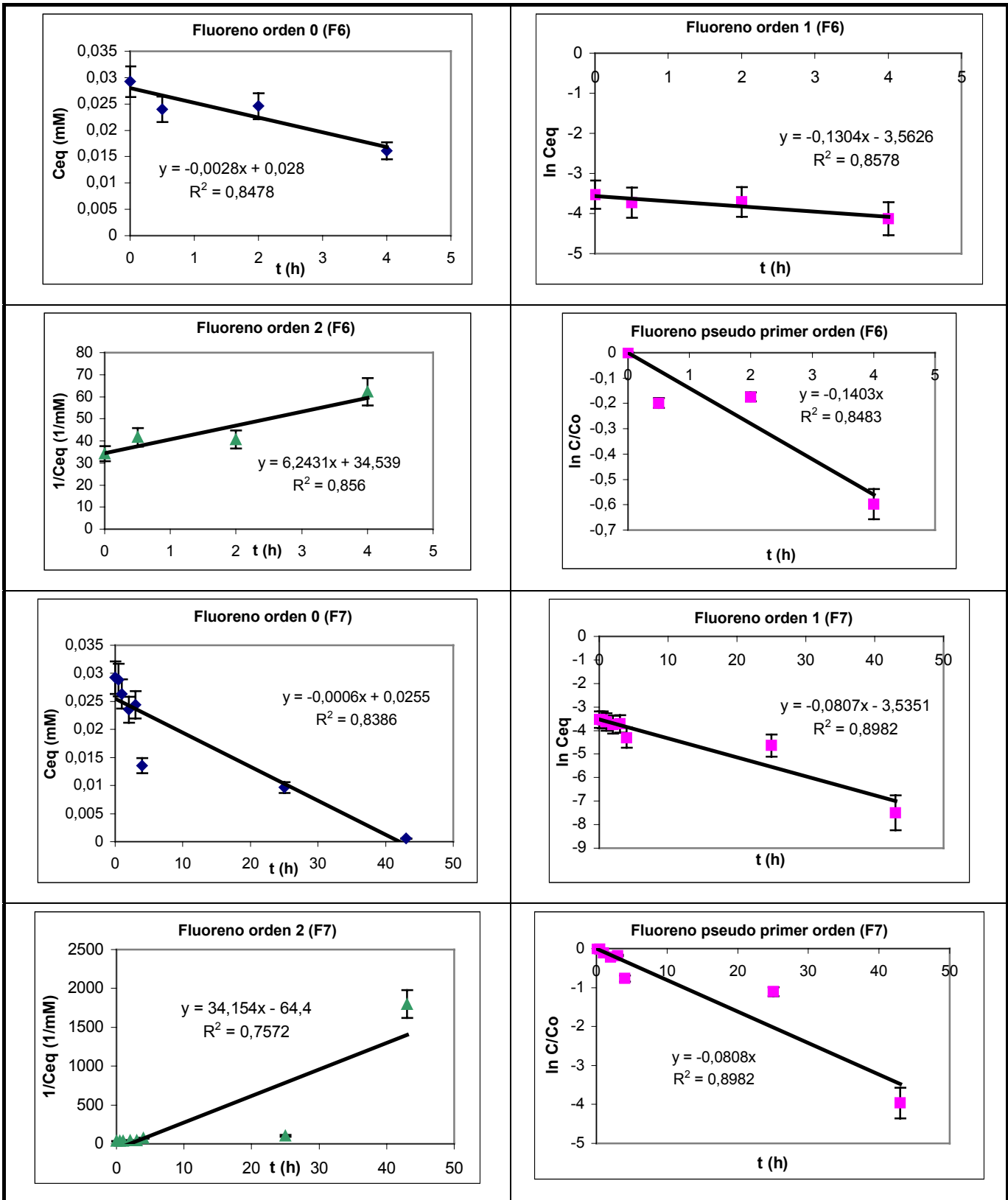
- Cinética de pseudo primer orden: $\ln (C_{eq}/C_o) = -Kt$ (5.4)

C_{eq} es la concentración de equilibrio a cada instante de tiempo, C_o es la concentración inicial, t es el tiempo y K es la constante cinética para cada modelo.

Los gráficos obtenidos del ajuste de los datos a estos modelos cinéticos se muestran en la tabla 5.12 y sus parámetros correspondientes se encuentran resumidos en la tabla 5.13.







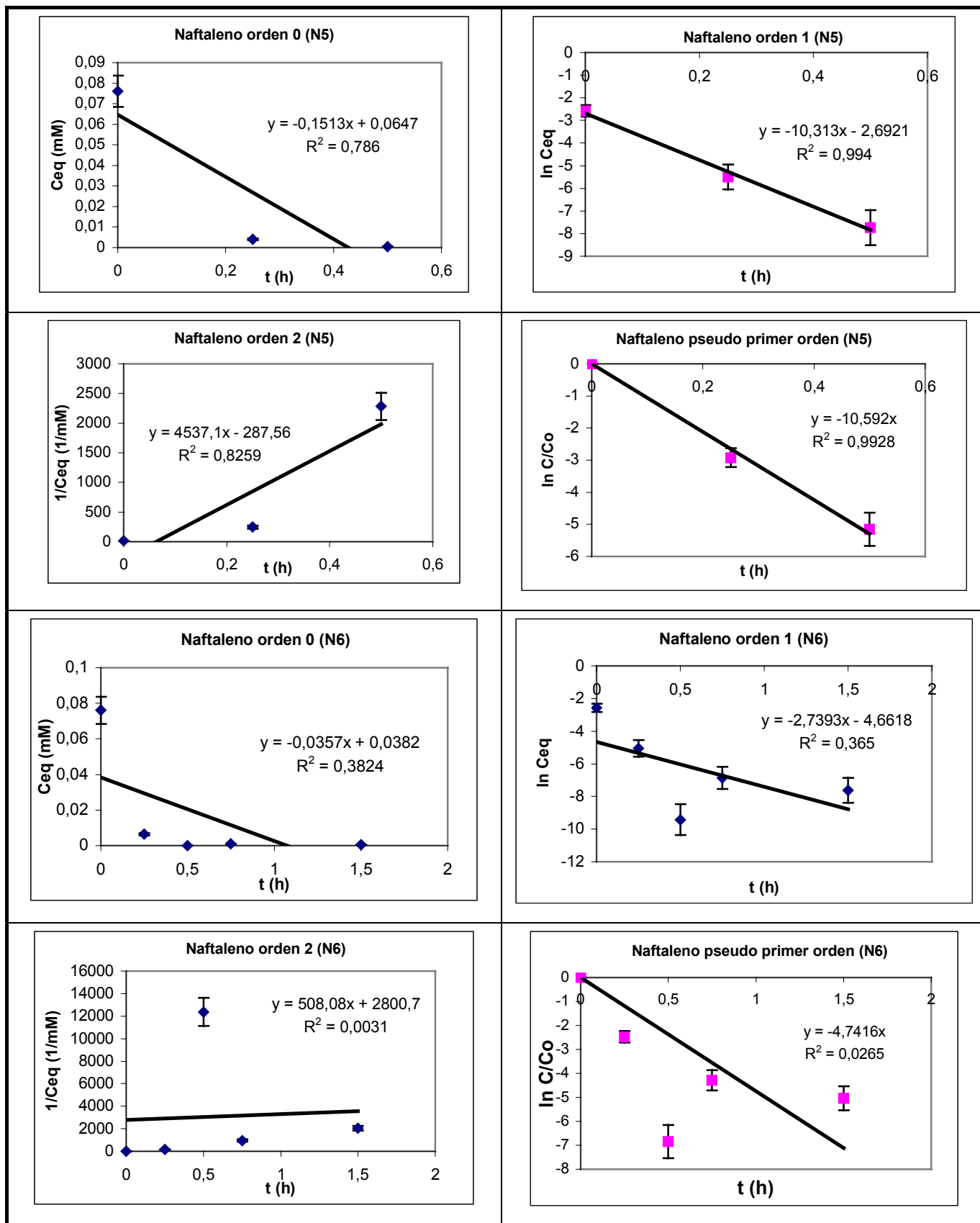


Tabla 5.12 Gráficos del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos



	Orden 0 $C_{eq} = C_o - Kt$		Orden 1 $\ln C_{eq} = \ln C_o - Kt$		Orden 2 $1/C_{eq} = 1/C_o + Kt$		Pseudo primer orden $\ln C_{eq}/C_o = - Kt$	
ANTRACENO								
MgO₂ (A2)	k (mM·h ⁻¹)	0,0013	k (h ⁻¹)	0,7572	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	980,57	k (h ⁻¹)	0,6342
	Co calc. (mM)	0,0069	Co calc. (mM)	0,0102	Co calc. (mM)	-0,0016	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,8984	R ²	0,9157	R ²	0,8097	R ²	0,8728
PIRENO								
Fenton (R15)	k (mM·h ⁻¹)	0,0023	k (h ⁻¹)	0,4772	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	113,82	k (h ⁻¹)	0,5225
	Co calc. (mM)	0,0086	Co calc. (mM)	0,0091	Co calc. (mM)	0,0117	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,8758	R ²	0,9722	R ²	0,9601	R ²	0,9575
MgO₂ (R16)	k (mM·h ⁻¹)	0,0015	k (h ⁻¹)	0,2348	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	38,161	k (h ⁻¹)	0,3206
	Co calc. (mM)	0,0084	Co calc. (mM)	0,0083	Co calc. (mM)	0,0083	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,6764	R ²	0,7861	R ²	0,885	R ²	0,5734
FLUORENO								
Fenton (F6)	k (mM·h ⁻¹)	0,0028	k (h ⁻¹)	0,1304	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	6,2431	k (h ⁻¹)	0,1403
	Co calc. (mM)	0,028	Co calc. (mM)	0,0284	Co calc. (mM)	0,0290	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,8478	R ²	0,8578	R ²	0,856	R ²	0,8483
MgO₂ (F7)	k (mM·h ⁻¹)	0,0006	k (h ⁻¹)	0,0807	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	34,154	k (h ⁻¹)	0,0808
	Co calc. (mM)	0,0255	Co calc. (mM)	0,0292	Co calc. (mM)	-0,0155	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,8386	R ²	0,8982	R ²	0,7572	R ²	0,8982
NAFTALENO								
Fenton (N5)	k (mM·h ⁻¹)	0,1513	k (h ⁻¹)	10,313	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	4537,1	k (h ⁻¹)	10,592
	Co calc. (mM)	0,0647	Co calc. (mM)	0,0677	Co calc. (mM)	-0,0035	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,786	R ²	0,994	R ²	0,8259	R ²	0,9928
MgO₂ (N6)	k (mM·h ⁻¹)	0,0357	k (h ⁻¹)	2,7393	k (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	508,08	k (h ⁻¹)	4,7416
	Co calc. (mM)	0,0382	Co calc. (mM)	0,0094	Co calc. (mM)	0,0004	Co calc. (mM)	-
	R ²	0,3824	R ²	0,365	R ²	0,0031	R ²	0,0265

Tabla 5.13 Parámetros del ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos

De los parámetros obtenidos experimentalmente podemos decir que el modelo que más se ajusta a nuestros datos es la cinética de primer orden, ya que el coeficiente de regresión lineal es mayor en los ajustes a cinética de primer orden. En el caso de R16, en que R² de orden 2 es mayor que el de orden 1, se observa en el gráfico que los puntos están más próximos a la recta para orden 1 que para orden 2. Este mismo caso se puede observar



más claramente en N6, donde los puntos de orden 1 se acercan mucho más a la forma de una recta que los de orden 0, aunque R^2 de orden 0 sea mayor que R de orden 1.

5.4.1.5 Comparación de los valores obtenidos con los datos bibliográficos

Las constantes de cinética de primer orden obtenidas para cada tipo de reactor y para cada poliaromático, se muestran en la tabla 5.14

	K (h ⁻¹) Reactores Fenton	K (h ⁻¹) Reactores MgO ₂
Antraceno	-	0,76 ± 0,11
Pireno	0,48 ± 0,04	0,23 ± 0,08
Fluoreno	0,13 ± 0,03	0,08 ± 0,01
Naftaleno	10,31 ± 0,05	2,74 ± 0,23

Tabla 5.14 Constantes para cinética de primer orden de los PAHs de trabajo

Como se puede observar, las constantes cinéticas obtenidas para la reacción en fase homogénea son mayores que las obtenidas con oxidación en fase heterogénea, con MgO₂.

Las constantes anteriores se han comparado con valores de la bibliografía [BARTON, 2000][SUSHIL,2004][TRAPIDO,1995] en la tabla 5.15.

	Antraceno	Pireno
Fenton (pH = 2,5)	-	0,48
MgO ₂ (pH = 10)	0,76	0,23
Permanganato	0,366	0,090
Ultrasonidos	0,384	0,090
UV (pH = 3)	11,88	43,2
UV (pH = 9,5)	9	2,84
Óxidos hierro + H ₂ O ₂	0,031	0,024

Tabla 5.15 Comparación de las constantes obtenidas experimentalmente con datos bibliográficos

En la tabla 5.16 se presentan más valores de constantes cinéticas de primer orden, para varios poliaromáticos (h⁻¹) [TRAPIDO,1995]



PAH	pH = 6,5	pH = 3	pH = 9,5
Fluoreno	6,12	-	-
Antraceno	10,08	11,88	9
Fenantreno	1,08	1,08	1,224
Fluoranteno	9	7,56	3,312
Pireno	36	43,2	2,844
Benzo(a)pireno	22,68	18,36	14,4
Benzo(ghi)perileno	19,8	-	-

Tabla 5.16 Constantes cinéticas de primer orden, para varios PAHs

En la tabla 5.17 se presentan más valores de constantes cinéticas pero de pseudo primer orden (h^{-1}) [BARTON, 2000][BYUNG-DAE,2002][TRAPIDO,1995] [HAKIM,2004]

	Permanganato	Ultrasonidos	UV PH = 3	UV PH = 9,5	Fenton (etanol puro)	UV/H ₂ O ₂ (rel. molar 1:1, btex:oxidante)
Fenantreno	0,156	0,204	1,08	1,224	-	-
Fluoranteno	0,084	0,078	7,56	3,312	-	-
Criseno	0,042	0,054	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	0,258	0,228	18,36	14,4	0,012	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	0,001	-
Dibenz(a,h)antraceno	-	-	-	-	0,008	-
Benceno	-	-	-	-	-	$2,77 \cdot 10^9$
Tolueno	-	-	-	-	-	$2,27 \cdot 10^9$
Etilbenceno	-	-	-	-	-	$2,14 \cdot 10^9$
p-xileno	-	-	-	-	-	$1,98 \cdot 10^9$

Tabla 5.17 Constantes cinéticas de pseudo primer orden, para varios PAHs

5.4.1.6 Relación entre constante cinética y número de anillos

Se han graficado los logaritmos decimales de las constantes obtenidas experimentalmente frente al número de anillos de cada poliaromático en la figura 5.2.



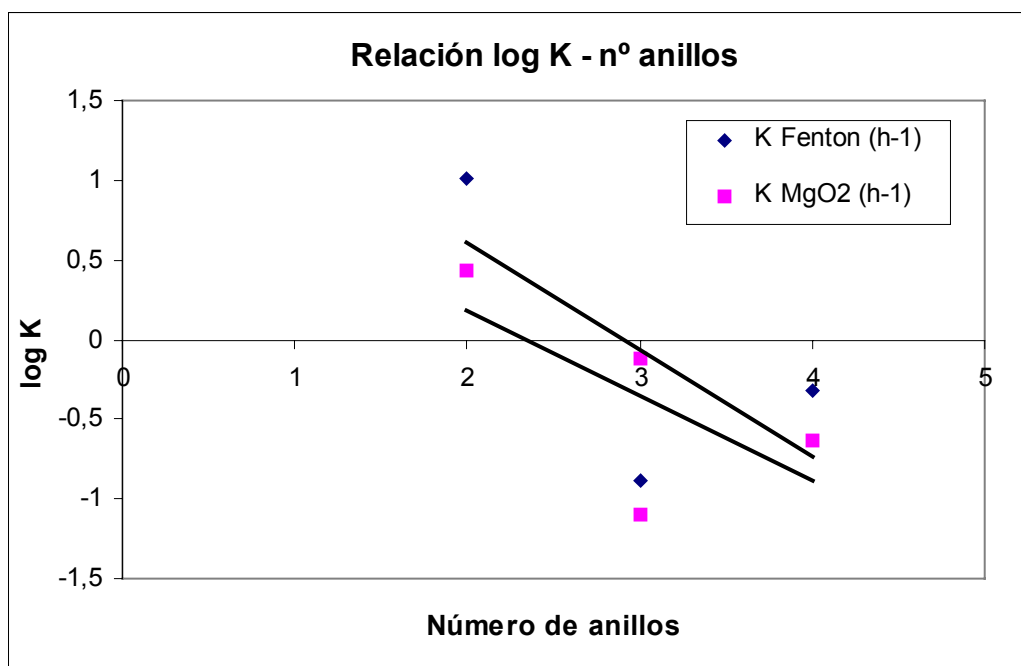


Fig. 5.2 Relación log K – nº de anillos de los PAHs

Se puede observar que claramente existe una correlación entre el número de anillos y la constante cinética. A mayor número de anillos disminuyen tanto la constante obtenida por Fenton como la constante por MgO_2 .

5.4.2 Estudios en continuo

5.4.2.1 Estudios en columna

Los estudios en columna son necesarios para simular el efecto que tendría una barrera reactiva en un acuífero subterráneo.

En trabajos anteriores [VALDERRAMA,2005], se realizó el montaje de una columna de oxidación de antraceno. En ese trabajo se pudo ver como aparecían productos de oxidación a la salida del fluido de la columna. Esto indicaba que se producía una oxidación y que nuestro material reactivo, el peróxido de magnesio, era efectivo para oxidar el antraceno. De todas formas, tampoco se puede descartar que haya existido un proceso de adsorción a la vez que una oxidación. La evolución de esta columna se puede ver en la fig. 5.3. A medida que va funcionando la columna, el material de relleno se va saturando y con el tiempo es capaz de oxidar menos antraceno. Esto se puede ver porque las concentraciones de antraceno van aumentando hasta que llega un punto en que son constantes y esto significa que la columna se ha saturado.



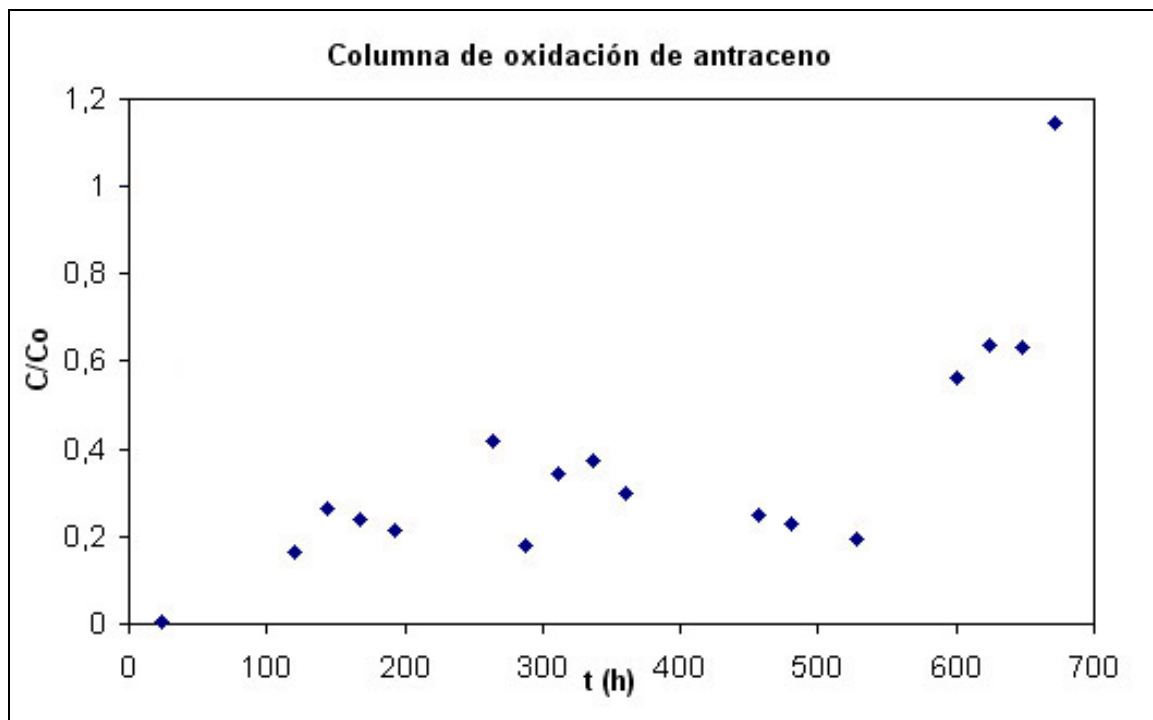


Fig. 5.3 Columna de oxidación de antraceno



6 APLICACIÓN DE PERÓXIDOS EN LA ELIMINACIÓN DE PAH EN BARRERAS REACTIVAS

En este apartado se calcula el espesor de una barrera hipotética para unas concentraciones iniciales de entrada en la barrera y unas concentraciones de salida de manera que la concentración sea ambientalmente aceptable. Para calcular estos espesores se ha aplicado la siguiente expresión (Ec. 6.1):

$$L = (-K i / K_r n) \ln (C_e / C_{in}) \quad (6.1)$$

De donde K es la conductividad hidráulica del acuífero (m/s), i es el gradiente hidráulico, K_r la constante de la cinética de primer orden (s^{-1}), n la porosidad del material de relleno de la barrera, C_e es la concentración a la salida de la barrera (ng/l) y C_i la concentración a la entrada de la barrera (ng/l).

A continuación se muestra una tabla (tabla 6.1) con los espesores calculados para barreras con diferentes condiciones de concentración inicial y final. Se ha tomado como conductividad hidráulica de $6,5 \cdot 10^{-3}$ m/s, un gradiente hidráulico de 0,01 m/m, y las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente para cada PAH y para MgO_2 como material oxidante. La porosidad para el MgO_2 es de 0,5.

PAH	$K_r MgO_2$ (s^{-1})	C_{in} (ng/l)	C_e (ng/l)	L (m)
antraceno	$2,10 \cdot 10^{-4}$	27	21	$1,55 \cdot 10^{-1}$
pireno	$6,52 \cdot 10^{-5}$	76	66	$2,81 \cdot 10^{-1}$
fluoreno	$2,24 \cdot 10^{-5}$	46	40	$8,11 \cdot 10^{-1}$
naftaleno	$7,61 \cdot 10^{-4}$	136	82	$8,64 \cdot 10^{-2}$

Tabla 6.1 Espesores de barrera para diferentes condiciones de operación

Los espesores del orden de 1 a 2 metros son valores próximos a los valores de las barreras que se han construido y definen unas dimensiones de barrera que hacen que el coste en material sea razonable. En nuestro caso salen unos espesores más reducidos.





7 PRESUPUESTO DEL PROYECTO

En este capítulo se desglosan los diferentes costes que se derivan de la realización del presente proyecto:

RECURSOS HUMANOS	13680
MATERIAL	4107
INSTRUMENTACIÓN	6000
COSTES GENERALES	100
	23887
IMPREVISTOS (15%)	3583,05
SUMA	27470,05
IVA (16%)	4395,21
TOTAL	31865,26

A continuación se muestran con más detalle los costes de cada sección:

RECURSOS HUMANOS

Actividad	Cantidad (h)	Coste unitario (€/h)	Coste total (€/h)
Búsqueda y estudio bibliográfico	150	10	1500
Realización experimental	900	12	10800
Estudio y tratamiento de datos	40	15	600
Confección de la memoria	65	12	780
SUBTOTAL RECURSOS HUMANOS			13680

MATERIAL

Material de laboratorio

Equipos	Cantidad	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Bomba Peristáltica	1	1783	1783
Tubos teflón 1,65 mm (1 rollo 10m)	1	10	10



Tubos bomba centrífuga (paquete de 10 unidades)	2	22	44
Tubos vidrio con tapón de rosca	30	10	300
Agitador magnético/calefactor	1	205	205
Material general de laboratorio			200

Subtotal material de
equipos **2542**

Reactivos	Cantidad (1bote)	Coste (€)	Coste total (€)
Antraceno	100 g	28	28
Pireno	50 g	31	31
Fluoreno	100 g	47	47
Naftaleno	100 g	17	17
Acetonitrilo	5 l x 4	276	1104
Ácido clorhídrico 32%	1 l	15	15
Dicromato potásico	50 g	16	16
Ácido sulfúrico 98%	1 l	30	30
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	500 g	18	18
Peróxido de hidrógeno	1 l	19	19
Peróxido de magnesio Solvay	1 kg	50	50
Peróxido de magnesio Regenesis	1 kg	55	55
			Subtotal material de reactivos 1430
			Subtotal material de laboratorio 3972

Material de oficina

Material	Coste total (€)
Oficina	75
Informático	60
	Subtotal material oficina 135

SUBTOTAL MATERIAL 4107

INSTRUMENTACIÓN

	Cantidad (H)	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Cromatografía líquida (CL)	360	15	5400
Fluorimetría molecular	40	15	600
			SUBTOTAL INSTRUMENTACIÓN 6000

**COSTES GENERALES
(LUZ, AGUA...)** **100**

**SUBTOTAL RECURSOS
HUMANOS 13680**
SUBTOTAL MATERIAL 4107
SUBTOTAL 6000



INSTRUMENTACIÓN	
SUBTOTAL COSTES	100
GENERALES	23887
IMPREVISTOS (15%)	3583,05
SUMA	27470,05
IVA (16%)	4395,21
TOTAL	31865,26

El coste total del proyecto asciende a **31.865,26€**.





8 TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO

En el laboratorio se han generado dos tipos de residuos: unos sólidos y otros líquidos. Como sólidos tenemos el peróxido de magnesio y óxidos de hierro utilizados en el montaje de columnas. Como residuos líquidos tenemos las disoluciones de PAHs tratadas en el laboratorio. No se han mezclado, se han separado como residuos sólidos y residuos líquidos (orgánicos) y han sido depositados en recipientes de plástico donde ha quedado señalizado correctamente el material y la naturaleza del compuesto de contención. Posteriormente estos residuos son recogidos por una empresa de gestión de residuos (TQMA).

Otros tipo de residuos son las disoluciones de ácido sulfúrico con dicromato potásico, estas han sido depositadas en un recipiente de plástico donde al igual que para los PAHs se ha señalizado el material y la naturaleza del compuesto (metálicas ácidas).





CONCLUSIONES

En el estudio experimental sobre la oxidación de los PAHs se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- En el estudio de las condiciones óptimas de oxidación, el mejor pH obtenido es muy ácido y no se corresponde con las condiciones naturales de las aguas subterráneas. Por lo tanto es mucho más viable hacer una aplicación de ORC® in situ, que hacer la oxidación in situ con reacción de Fenton.
- En los estudios de cinética de oxidación se ha comprobado que el modelo cinético que mejor describe el comportamiento experimental es el modelo de la cinética de primer orden. También se ha observado que el naftaleno es el poliaromático que se oxida más rápidamente tanto en reacción homogénea como en heterogénea. Para todos los PAH estudiados, la oxidación con reacción de Fenton es más rápida que la oxidación con MgO_2 ($K_{Fenton} > K_{MgO_2}$).
- Se ha podido identificar la antraquinona como producto de oxidación del antraceno. Este compuesto ha resultado ser muy recalcitrante, por lo tanto se recomienda la combinación de la oxidación química con la biológica mediante microorganismos, para una oxidación in situ del contaminante en el acuífero.
- En los estudios en columna se ha observado que con un relleno de peróxido de magnesio y arena de sílice se consigue oxidar el antraceno.
- En el cálculo simulado del espesor de una barrera en base a peróxido de magnesio serían necesarios unos espesores de entre 0,1 m y 0,8 m, según el poliaromático. Esta estimación se ha realizado definiendo un acuífero modelo con unos valores de conductividad hidráulica ($6,5 \cdot 10^{-3}$ m/s), un gradiente hidráulico (0,01) y una porosidad 0,5 para el peróxido de magnesio.





AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy las gracias al Ministerio de Ciencia y Tecnología por apoyar y financiar este proyecto final de carrera dentro del programa de recursos naturales: “DESarrollo de nuevas Tecnologías de Restauración de sUelos y aCuíferos contaminados por compuesTos Orgánicos (DESTRUCTOR)”.

Agradecer en segundo lugar a mi director de proyecto Dr. José Luis Cortina, por todo su apoyo e interés mostrado a lo largo de la realización de éste, y por todo el tiempo que le ha dedicado.

También agradecer a César Valderrama su apoyo y dedicación durante la realización de la parte experimental de este proyecto.

Así mismo también quiero agradecer al Centre Tecnològic de Manresa (CTB-UPC), en especial a Vicens Martí su ayuda prestada en la parte experimental del proyecto.

También quiero dar las gracias al Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona por su ayuda y colaboración.

Por último, agradecer a mis padres, familiares y amigos todo su apoyo incondicional.





BIBLIOGRAFÍA

[ALEXANDER,1999] ALEXANDER, M. *Biodegradation and bioremediation*. San Diego, Academic Press, Segunda Edición, 1999.

[ASTM,1998] ASTM, *Standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites*, 1998, ASTM E-1943-98, West Conshohocken, Pa.

[BARTON, 2000] LARRY L. BARTON, Department of Biology, BRUCE M. THOMSON, Department of Civil Engineering. *Strategies for remediation of sites containing polyaromatic hydrocarbons (PAHs)*. The University of New Mexico Albuquerque, New Mexico, 2000.

[BASEL,2002] BASEL AL-YOUSFI, *Natural Attenuation: How Is Mother Nature Aiding Us to Cleanse Our Environmental Sins?*, Practice Periodical Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management, Volume 6, Issue 3, pp. 139-140 (July 2002)

[BEDIENT,1994] BEDIENT P.H., RIFAI H.S., NEWELL C.J., *Ground Water Contamination: Transport and Remediation*, Prentice Hall, 1994

[BEITINGER,1998] BEITINGER E., *Permeable Treatment Walls - Design, Construction and Costs*, NATO/CCMS Pilot Study, Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). 1998 Special Session. Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers., Vol. 229, pp 6-16

[BELL,1997] BELL P., CASPER K., MCINTIRE P., *Treatability Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Solvents in Groundwater*, Proceedings from Air & Waste Management Association, 90th Annual Meeting & Exhibition, 1997, Toronto, Canada

[BELTRÁN,1998] FERNANDO J. BELTRÁN [et al.], *Fenton Reagent Advanced Oxidation Of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons In Water*, Water, Air, and Soil Pollution 105, 685–700, 1998.

[BENNER,1997] BENNER, S., BLOWES, D., PTACEK, C. *A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage*. Ground Water Monitoring and Remediation, 17 (3), 1997, p. 99-107.



[BIANCHI,1994] BIANCHI-MOSQUERA G.C., ALLEN-KING R.M., MACKAY, D.M., *Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound*. Ground Water Monitoring & Remediation (Winter) , 1994, 120 - 128

[BOLLAG,1992] BOLLAG J.M., *Decontaminating soil with enzymes*, 1992, Environmental Science and Technology, 26(10), 1876–1881

[BONILLA,2000] BONILLA ETXEBARRIA LABEIN A., *Actuaciones sobre suelos y aguas subterráneas contaminados*, Ingeniería Química, 2000, Vol. III, nº 369, p. 223-227.

[BOSSERT,1986] BOSSERT I.D., BARTHA R., *Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil*, 1986, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 37, 490–495.

[BRUSSEAU,1991] BRUSSEAU M.L., JESSUP R.E., RAO P. S. C., *Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes*, 1991, Environmental Science and Technology, 25 (1), 134–142

[BURMEIER,1998] BURMEIER H., *Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers*, NATO/CCMS Pilot Study, Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III) 1998 Special Session: Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, 1998, Vol. 229

[BUXTON,1988] BUXTON G.V. [et al.], *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (OH·/O·⁻) in aqueous solution*, Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17 (2), 513-886, 1988

[BYUNG-DAE,2002] BYUNG-DAE LEE, SATOSHI NAKAI, MASAOKI HOSOMI, *Application of Fenton Oxidation to Remediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Contaminated Soil*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 35, No. 6, pp. 582–586, 2002.

[CARMICHAEL,1997] CARMICHAEL L. M., CHRISTMAN R. F., PFAENDER F. K., *Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils*, 1997, Environmental Science and Technology, 31(1), 126–132



[CHEN,2001] GE CHEN [et al.], *The Mechanism And Applicability Of In Situ Oxidation Of Trichloroethylene With Fenton's Reagent*, Journal of Hazardous Materials B87 (2001) 171–186

[CHIOU,1986] CHIOU C.T., [et al.], *Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids*, Environmental Science and Technology, 20:502-508, 1986

[CHO,1997] CHO J.S. [et al.], *Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation*, 1997, Biodegradation, 8(4), 265–73

[COHEN,1991] COHEN A.D., *Method for in-situ removal of hydrocarbon contaminants from groundwater*, US Patent 5057227, 1991, University of South Carolina

[CONDE,2000] CONDE G., *Técnicas y costes de recuperación de suelos*, Ingeniería Química, 2000, Vol III, nº369, pp 211-214.

[CONTE,2000] P. CONTE, [et al.], *Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances*. Environmental Pollution, 112 (2001) 27-31.

[CUNNINGHAM,1997] CUNNINGHAM A., [et al.], *Biofilm Processes in Porous Media - Practical Applications*, 1997, The Microbiology of the Terrestrial Deep Surface, pp 325-344

[DAY,1999] DAY S.R., O'HANNESIN S.F., MARSDEN L., *Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers*, 1999, Journal of Hazardous Materials B67, 285-297

[DEBRECZENI,1999] DEBRECZENI E., MEGGYES T., *Construction of Cut-Off Walls and Reactive Barriers Using Jet Technology*, Sardinia 99, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, 1999, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy, Conference Proceedings Vol. IV, pp 533-540

[FEIJOO,2003] FEIJOO G., LEMA J.M., MOREIRA M.T. *Recuperación do litoral contaminado por fuel mediante técnicas de biorremediación*. Esc. Técnica Superior de Enxeñaría Universidade de Santiago de Compostela. Dpto. Enxeñaría Química, 2003.

[FETTER,1993] FETTER C.W., *Contaminant Hydrogeology*, Prentice Hall, 1993



[FRANZ-GEORG,2000] FRANZ-GEORG SIMON, TAMÁS MEGGYES. *Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants.* Land Contamination & Reclamation. Vol. 8 (2), 2000, p. 103-116.

[GATES,1995] GATES D.D., SIEGRIST L.R., *Chemical oxidation of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in Soil*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1995

[GAVASKAR,1999] GAVASKAR, A.R., *Design and construction techniques for permeable reactive barriers*, 1999, Journal of Hazardous Materials 68, 41-71

[GLAZE,1989] WILLIAM H. GLAZE, JOON-WUN KANG, *Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1573-1580

[GRATWOHL,1997] GRATWOHL P., PESCHIK G., *Permeable Sorptive Walls for Treatment of Hydrophobic Organic Contaminant Plumes in Groundwater*, International Containment Technology Conference, 1997, St. Petersburg, Florida, USA, pp 711-717

[GRIFOLL,1998] GRIFOLL M., KRYSTEVA M., *Applications of microorganisms in environmental technologies.* Curso de Máster. Barcelona, 1998.

[HAAG,1992] HAAG W.R., YAO C.C.D., *Rate Constants For Reaction Of Hydroxyl Radicals With Several Drinking Water Contaminants*, Environmental Science and Technology, 1992, 26, 1005 - 1013

[HAKIM,2004] ABDEL HAKIM AM DAIFULLAH, MOHAMED MOKHTAR MOHAMED, *Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 468–474, 2004

[HARGETT,1985] HARGETT D.L. [et al.], *Effects of Hydrogen Peroxide as a Chemical Treatment for Clogged Wastewater Absorption Systems*, in Proceedings of the Fourth



National Symposium on Individual and Small Community Sewage Systems, 1984, Chicago, Am. Soc. Agr. Eng. Publ., 07 – 85 pp. 273 – 284

[HOWARD,1991] Howard P.H. [et al.], 1991, *Handbook of environmental degradation rates*, Lewis, Chelsea, Mich

[HUANG,1993] HUANG C.P., DONG C., TANG Z., *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*, Waste Management, 13 (1993) 361-377

[HULING,1998] HULING S.G., [et al.], *Measurement of hydroxyl radical activity in a soil slurry using 4POBN*, Environmental science and technology, 32 (21), 3436-3441, 1998

[HULING,2000] HULING S.G. [et al.], *Predicting Fenton-driven degradation using contaminant analog*, J. Envir. Engrg., 2000, ASCE, 126 (4), 348-353

[JOHNSON,1978] EDWARD L. JOHNSON, ROBERT STEVENSON, *Basic Liquid Chromatography*, Varian, 1978

[KAKARLA,1997] KAKARLA P.K.C., WATTS R.J., *Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soil*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 123, No. 1, p 11, January 1997.

[KELLY,1991] KELLY R.L., GAUGER W.K., SRIVASTAVA V.J., *Gas, oil, coal and Environmental Biotechnology III*, Presented at 3rd International Symposium on Gas, Oil, Coal and Environmental Biotechnology, 1991, New Orleans, LA

[KREMER,2003] KREMER M.L., *The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH*, Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107, 1734-1741

[LETZEL,1999] T. LETZEL [et al.], *Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up*, Journal of Chromatography A, 855 (1999) 501-514.

[LEVENSPIEL,2001] LEVENSPIEL O., *Ingeniería de las reacciones químicas*, Editorial Reverté, 2001



[LUTHY,1997] LUTHY R.G. [et al.], *Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents*, 1997, Environmental Science and Technology, 31, 3341–3347.

[MACLEOD,2000] MACLEOD C.J.A., SEMPLE K.T., *Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils*, 2000, Environmental Science and Technology, 34 (23), 4952–4957

[MALLAKIN,2000] MALLAKIN A., NIXON D.G., GREENBERG B.M., *Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation*, Chemosphere 40 (2000), 1435-1441

[MARTENS,1995] MARTENS D.A., FRANKENBERGER W.T., *Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils with an advanced oxidative process - Fenton's reagent*. Journal of Soil Contamination, 1995, 4(2), 1-16

[METCALF-EDDY] METCALF-EDDY, *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización de aguas residuales*, McGraw-Hill, 1998

[MULLIGAN,2004] MULLIGAN C.N., YONG R.N., *Natural attenuation of contaminated soils*, 2004, Environment International, 30, 587-601

[NAM,2001] NAM K., RODRIGUEZ W., KUKOR J.J., *Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction*, Chemosphere, 45 (2001) 11-20

[NEYENS,2003] NEYENS E., BAEYENS J., *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*, Journal of Hazardous Materials B98 (2003) 33-50

[PARK,1990] PARK K. S., SIMS R. C., DUPONT R., *Transformation of PAHs in soil systems*, 1990, Journal of Environmental Engineering, 116(3), 632–640

[PÉREZ,2002] PÉREZ M. [et al.], *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*, Water Research, 36 (2002) 2703-2710

[POWELL,1995] POWELL R. M. [et al.], *Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation*, 1995, Environmental Science and Technology 29(8): 1913-1922.



[PULS,1998] ROBERT W. PULS. *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Subsurface Protection and Remediation Division National Risk Management Research Laboratory. Oklahoma, Washington DC, 1998

[RADISAV,1996] RADISAV D.V., FREDERICK G. P., *Treatment Walls*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC). Pittsburgh, PA, University of Pittsburgh. Department of Civil and Environmental Engineering, 1996.

[RAVIKUMAR,1994] RAVIKUMAR J.X., GUROL M.D., *Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand*, Environmental Science and Technology, 28 (3) (1994) 394

[REETER,1999] REETER C., CHAO S., GAVASKAR A., *Permeable Reactive Wall Remediation of Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater*, 1999, US Department of Defense, Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), ESTCP Cost and Performance Report

[REETER,2002] CHARLES REETER. *Advances in Permeable Reactive Barrier Technologies*. Naval Facilities Engineering Command. Washington, 2002.

[REGENESIS,2005] REGENESIS [www.regenesis.com, 11 de Febrero de 2005]

[ROGERS,2002] ROGERS S.W. [et al.], *Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review*, Practice Periodical Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management, Volume 6, Issue 3, pp. 141-155 (July 2002)

[ROY,1997] ROY J. IRWIN. *Environmental contaminants encyclopedia PAHs entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service 1997.

[SCHAD,1998] SCHAD H., GRATWOHL P., *Funnel and Gate Systems for In-situ Treatment of contaminated groundwater at former manufactured gas plant sites*, 1998, Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, Vol. 229, pp 56-65, NATO CCMS, Vienna

[SCHIRMER,2004] SCHIRMER M., BUTLER B.J., *Transport behaviour and natural attenuation of organic contaminants at spill sites*, 2004, Toxicology 205, p. 173–179



[SDBS,2005] SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS, SDBS [www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, 8 de Febrero de 2005]

[SEAGREN,2002] SEAGREN E.A., A.M.ASCE, BECKER J.G., *Review of Natural Attenuation of BTEX and MTBE in Groundwater*, Practice Periodical Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management, Volume 6, Issue 3, pp. 156-172 (July 2002)

[SHARP,1998] SHARP R.R., CUNNINGHAM A., *Fundamentals of Biobarriers, Design, Development and Activity*, Subsurface Barrier Technology, International Business Communications Simon F.G. and Meggyes T., Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater with permeable reactive barriers, Part 1. Treatment processes for pollutants, 1998, Land Contamination & Reclamation, 8 (2)

[SIEGRIST,1998] SIEGRIST R.L., *In Situ Chemical Oxidation: Technology Features and Applications*, Conference on Advances in Innovative Ground-water Remediation Technologies, 1998, Atlanta, Ground-water Remediation Technology Analysis Center. U. S. EPA Technology Innovative Office

[SIVAVEC,1997] SIVAVEC, T. M., MACKENZIE P. D., HORNEY D. P., *Effect of Site Groundwater on Reactivity of Bimetallic Media: Deactivation of Nickel-Plated Granular Iron*. Pre-print paper, ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, 37(I), 1997.

[SUSHIL,2004] SUSHIL R. KANEL [et al.], *Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries*. Environmental Engineering Science, November 2004, Vol. 21, No. 6, Pages 741-751

[TAMÁS,2000] TAMÁS MEGGYES, FRANZ-GEORG SIMON. *Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 2. Engineering of permeable reactive barriers*. Land Contamination & Reclamation, Vol. 8 (3), 2000.

[TRAPIDO,1995] TRAPIDO M., VERESSININA Y., MUNTER R. *Ozonation and Advanced Oxidation Processes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solutions - A Kinetic Study*. Environmental Technology, 1 August 1995, vol. 16, no. 8, pp. 729-740(12)



[TYRE,1991] TYRE B.W., WATTS R.J., MILLER G.C., *Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide*, Journal of Environmental Quality, 1991, 20:832–838.

[U.S. EPA,1995] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls*. Washington, DC. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 1995

[U.S. EPA,2001] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Guía del ciudadano para las barreras reactivas*. Washington, DC. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 2001

[U.S. ESTCP,2003] U.S. ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM, Department of Defense. *Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites*, 2003.

[VALDERRAMA,2005] CÉSAR VALDERRAMA ÁNGEL, comunicación personal, Departament d'Eginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 18 de Febrero de 2005

[VELLA,1990] VELLA P.A. [et al.], *Treatment of Low Level Phenols (mg/L) with Potassium Permanganate*, Research Journal, 1990, WPCF 62:907-914

[VOPARIL,2000] VOPARIL I.M., MAYER L.M., *Dissolution of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons into the lugworm's (Arenicola marina) digestive fluids*, Environmental Science and Technology, 34(7), 1221–1228

[WATTS,1990] WATTS R.J., UDELL M.D., RAUCH P.A., *Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent*, Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol. 7, No. 4, pp 335-345, 1990.

[WATTS,1991] WATTS R.J., SMITH B.R., MILLER G.C., *Treatment of Octachlorodibenzo-p-dioxin (OCCD) in Surface Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide*, Chemosphere, Vol. 23, pp 949-956,1991.

[WATTS,1996] WATTS R. J., DILLY S. E., *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils*, Journal of Hazardous Materials 51 (1996) 209-224



[WATTS,2000] WATTS R. J., [et al.], *A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions*, Journal of Hazardous Materials B76 (2000) 73-89

[WEST,1997] WEST O.R. [et al.], *A Full-scale Demonstration of In Situ Chemical Oxidation through Recirculation at the X-701B Site: Field Operations and TCE Degradation*. ORNL/TM-13556. 1997. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

[YOST,1981] R.W.YOST, L.S. ETTRE, R.D. CONLON, *Introducción a la Cromatografía Líquida Práctica*, Perkin-Elmer, 1981

[YUJUN,1999] YUJUN Y., HERBERT E.A., *In Situ Chemical Treatment*, GWRTAC Technology Evaluation Report, 1999

