

## SUMARIO DE LOS ANEXOS

|  |        |
|--|--------|
| ANEXO A: PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS   | pg. 2  |
| ANEXO B: MODELOS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS   | pg. 13 |
| ANEXO C: PROCESOS DE AUMENTO DE LA MOVILIDAD   | pg. 17 |
| ANEXO D: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y<br>CONSIDERACIONES HIDRÁULICAS                   | pg. 18 |
| ANEXO E: CONSIDERACIONES HIDRÁULICAS PARA<br>LA MEJORA DEL DISEÑO DE LA BARRERA        | pg. 25 |
| ANEXO F: OPERATIVA Y MONITOREO   | pg. 27 |
| ANEXO G: ALGUNAS TIPOLOGÍAS DE CONSTRUCCIÓN  | pg. 33 |
| ANEXO H: LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN   | pg. 35 |
| ANEXO I: EJEMPLO COMPARATIVO DEL COSTE PARA<br>SISTEMAS DE BOMBEO Y TRATAMIENTO Y PRBs | pg. 46 |
| ANEXO J: ESTUDIOS REALIZADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL                                  | pg. 52 |
| ANEXO K: FOTOGRAFÍAS   | pg. 65 |
| BIBLIOGRAFÍA   | pg. 68 |



## ANEXO A: PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

*Solubilidad:* La solubilidad es el grado en que una sustancia, la solución, se disuelve en otra, el solvente. La solubilidad depende de la temperatura y del tipo de sustancia química.

*Presión de vapor:* La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por el vapor sobre el líquido en situación de equilibrio, está en función de la temperatura del líquido y se mide generalmente en atmósferas.

*La constante de Henry:* La ley de Henry [17] se emplea para describir el grado de solubilidad de un gas en un líquido. Al disolver una sustancia química en agua existe una pequeña porción de esta sustancia en estado gaseoso en el inmediatamente superior a la superficie del agua. En una situación de equilibrio a medida que las moléculas del gas son incorporadas al agua, un número equivalente de moléculas de la sustancia química abandonan el estado líquido para transformarse en vapor.

La ley de Henry afirma que en condiciones de equilibrio la presión del gas inmediatamente superior a un líquido es proporcional a la concentración de esa sustancia química en el líquido.(Ec. A.1)

$$P_g = H \cdot C_L \quad (\text{A.1})$$

En donde:

$P_g$  = Presión de gas

$H$  = Constante de Henry

$C_L$  = Concentración en el líquido

*El coeficiente de repartición agua-octanol( $K_{ow}$ ):* Es una constante no dimensional definida como (Ec. A.2):

$$K_{ow} = C_0 / C \quad (\text{A.2})$$

$C_0$  = Concentración en octanol

$C$  = Concentración en agua



Con este coeficiente se mide el grado de repartición de un compuesto orgánico entre la fase orgánica y el agua. Este coeficiente es de gran utilidad a la hora de calcular el destino y traslado de sustancias químicas, y está en relación con los coeficientes de adsorción del suelo, el factor de bioconcentración (FBC) y la solubilidad en agua.

*El coeficiente de repartición de carbono orgánico ( $K_{oc}$ ):* [17] Es una constante definida como (Ec.A.3):

En donde: 
$$K_{oc} = C_c / C \quad (\text{A.3})$$
$$C_c = \text{concentración adsorbida}$$

Esta constante sirve para medir la capacidad de una sustancia química para ser adsorbida por el carbono orgánico existente en el suelo.

*El factor de bioconcentración (FBC):* Muestra cuánta sustancia química es susceptible de acumularse en los organismos acuáticos.

En las páginas siguientes se muestran las propiedades físicas y químicas más importantes para los PAHs, una breve descripción de su origen, usos y riesgos medioambientales y sanitarios.



## HIDROCARBUROS POLIAROMATICOS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos formados por tres o más anillos aromáticos condensados, en donde algunos átomos de carbono son comunes a dos o tres anillos. Esta estructura se denomina también sistema de anillos fusionados. Los anillos pueden estar en línea recta, angulados o racimados. Además, el término hidrocarburo indica que la molécula contiene sólo carbono e hidrógeno. La estructura condensada más sencilla, formada por sólo dos anillos aromáticos condensados, es el naftaleno. A los anillos aromáticos pueden unirse otros tipos de anillos, como los de cinco átomos de carbono o los que contienen otros átomos (oxígeno, nitrógeno o azufre) en lugar del carbono. Estos últimos compuestos se conocen como compuestos heteroaromáticos o heterocíclicos y no se considerarán aquí. En la literatura sobre los HAPs se pueden encontrar muchas otras denominaciones, como APN (aromáticos polinucleares), CAP (compuestos aromáticos policíclicos) o MOP (materias orgánicas policíclicas). Esta última denominación suele englobar a los compuestos heteroaromáticos. Entre los HAPs se encuentran cientos de compuestos que han sido objeto de gran atención por ser muchos de ellos cancerígenos, especialmente los HAPs que contienen entre cuatro y seis anillos aromáticos.

La ausencia de una nomenclatura uniforme en la literatura puede confundir al lector de trabajos procedentes de distintos países y publicados en épocas distintas. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha adoptado una nomenclatura que es la más utilizada en la actualidad. A continuación se ofrece un breve resumen de la misma:

Se han seleccionado algunos de los principales HAP y se han mantenido sus nombres vulgares. Se dibujan tantos anillos como sea posible en una línea horizontal y el mayor número de los anillos sobrantes se colocan en el cuadrante superior derecho. La numeración comienza por el primer átomo de carbono que no sea común a dos anillos, en el anillo situado a la derecha de la primera línea. Los siguientes átomos de carbono unidos a un hidrógeno se numeran en el sentido de las agujas del reloj. A los lados más externos de los anillos se les asignan letras en orden alfabético, empezando por el lado situado entre C 1 y C 2.

Como ejemplo de la nomenclatura de los HAPs hemos tomado el benzo(a)pireno. Benzo(a)— indica que hay un anillo aromático unido al pireno en la posición a. Un anillo puede unirse también a las posiciones b, e, etc. No obstante, las posiciones a, b, h e i son equivalentes, y lo mismo ocurre con e y 1. En consecuencia, sólo hay dos isómeros, benzo(a)pireno y benzo(e)pireno. Sólo se utiliza la primera letra y las fórmulas se escriben aplicando las anteriores reglas. En las posiciones cd, fg, etc. del pireno también puede unirse un anillo. Sin embargo, esta sustancia, el 2H-benzo(cd)pireno, está saturada en la posición 2, lo que se indica con una H.

**Propiedades físicoquímicas de los HAPs.** Los sistemas conjugados  $\pi$ -electrón de los HAPs son los responsables de su estabilidad química. Son sólidos a temperatura ambiente y su volatilidad es muy pequeña. Dependiendo de su carácter aromático, los HAPs absorben luz ultravioleta y producen un espectro fluorescente característico. Son solubles en muchos disolventes orgánicos, pero muy poco solubles en agua, tanto menos cuanto mayor sea su peso molecular. Sin embargo, los detergentes y compuestos que forman emulsiones en agua, o los HAPs adsorbidos en partículas en suspensión, pueden aumentar el contenido de HAPs en

aguas residuales o naturales. Desde el punto de vista químico, los HAPs reaccionan por sustitución del hidrógeno o por adición cuando se produce su saturación. Generalmente se conserva el sistema de anillos. La mayoría de los HAPs se fotooxidan, una reacción importante para eliminarlos de la atmósfera. La reacción de fotooxidación más frecuente es la formación de endoperoxidos, que pueden convertirse a quinonas. Por razones estéricas, un endoperoxido no puede formarse por fotooxidación del benzo(a)pireno; en este caso se forman 1,6-diona, 3,6-diona y 6,12-diona. Se ha observado que la fotooxidación de los HAPs adsorbidos es mayor que la de los HAPs en disolución. Este hecho debe tenerse en cuenta al analizar los HAPs mediante cromatografía en capa fina, especialmente si se utilizan capas de gel de sílice, donde muchos HAPs se fotooxidan rápidamente cuando se iluminan con luz ultravioleta. Para la eliminación de los HAPs existentes en los lugares de trabajo, las reacciones de oxidación no tienen interés. Los HAPs reaccionan rápidamente con óxidos de nitrógeno o  $\text{HNO}_3$ . Por ejemplo, el antraceno puede oxidarse a antraquinona por acción del  $\text{HNO}_3$  o dar un derivado nitrogenado mediante una reacción de sustitución con  $\text{NO}_2$ . Los HAPs pueden reaccionar con  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar ácidos sulfónico y sulfónico. El hecho de que los HAPs cancerígenos reaccionen con otras sustancias no significa necesariamente que se inactiven como tales; por el contrario, muchos HAPs que contienen sustituyentes son carcinógenos más potentes que el correspondiente compuesto progenitor. Aquí se describen algunos de los HAPs más importantes.

**Formación.** Los HAPs se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para formar HAPs. La composición de los productos resultantes de la piro-síntesis depende del combustible, la temperatura y el tiempo de estancia en la zona de caldeo. Los combustibles que forman HAPs son metano, otros hidrocarburos, hidratos de carbono, ligninas, péptidos, etc. Sin embargo, los compuestos que contienen cadenas laterales, los compuestos insaturados y las estructuras cíclicas suelen favorecer la formación de HAPs. Evidentemente, los HAPs se liberan de la zona de combustión en forma de vapores. Debido a sus bajas presiones de vapor, la mayoría de los HAPs se condensan en el acto sobre partículas de hollín o forman ellos mismos partículas muy pequeñas. Los HAPs liberados a la atmósfera en forma de vapor son adsorbidos por las partículas presentes en ella. Por ello, se producirá una diseminación de aerosoles que contienen HAPs, que pueden ser transportados a grandes distancias por los vientos.

### Producción y usos

Muchos HAPs pueden obtenerse a partir de alquitran de hulla. Las sustancias puras no tienen aplicaciones técnicas importantes, salvo el naftaleno y el antraceno. No obstante, se utilizan indirectamente en el alquitran de hulla y el petróleo, que contienen mezclas de distintos HAPs.

Los HAPs pueden encontrarse casi en todas partes, en el aire, en la tierra y en el agua, procedentes de fuentes naturales o antropogénicas. La contribución de las fuentes naturales, como los incendios forestales y los volcanes, es mínima si la comparamos con las emisiones causadas por el ser humano. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de HAPs. Otras emisiones proceden de la combustión de residuos y madera, así como de los vertidos de petróleo crudo o refinado que en sí mismo contiene HAPs. Los HAPs están también



presentes en el humo del tabaco y en los alimentos a la parrilla, ahumados y fritos.

La principal fuente de HAP en el aire de las atmósferas de trabajo es el alquitran de hulla, que se forma por pirólisis de la hulla en fábricas de gas y coque, donde se producen emisiones de humos procedentes de la brea calentada. Los trabajadores que permanecen cerca de los hornos están altamente expuestos a estos HAPs. La mayoría de las investigaciones de HAPs en los lugares de trabajo se han llevado a cabo en fábricas de gas y coque. En la mayoría de los casos solo se ha analizado el benzo(a)pireno, aunque también se han realizado algunas investigaciones sobre otros HAPs. Generalmente, el contenido de benzo(a)pireno es máximo en el aire situado en la parte superior de los hornos. El aire situado en la parte superior de los canales de humos y del precipitador de alquitran es extremadamente rico en benzo(a)pireno, habiéndose medido concentraciones de hasta 500 mg/m<sup>3</sup>. Mediante técnicas de muestreo personal, se ha podido comprobar que la mayor exposición la sufren los conductores de camiones, los trabajadores encargados de asegurar y zafar las amarras de los buques, los trabajadores que realizan operaciones de deshollinado y los trabajadores del alquitran. El naftaleno, el fenantreno, el fluoranteno, el pireno y el antraceno predominan entre los HAPs aislados de las muestras de aire tomadas. Es evidente que algunos de los trabajadores de la industria del gas y del coque están expuestos a altos niveles de HAPs, incluso en las instalaciones modernas. En estas industrias no es raro que muchos trabajadores hayan estado expuestos a estas sustancias durante años. Las investigaciones clínicas han demostrado que estos trabajadores tienen un alto riesgo de desarrollar cáncer de pulmón. El alquitran de hulla se utiliza en otros procesos industriales, donde se calienta y libera HAPs al aire ambiente.

Los hidrocarburos poliarilos se utilizan principalmente en la fabricación de colorantes y en síntesis químicas. El antraceno se utiliza en la producción de antraquinona, una importante materia prima para la fabricación de colorantes rápidos. Se emplea también como diluyente para conservantes de la madera y en la producción de fibras sintéticas, plásticos y monocristales. El fenantreno se emplea en la fabricación de colorantes y explosivos, en la investigación clínica y en la síntesis de fármacos.

El benzofurano se utiliza en la fabricación de resinas de cumarona-indeno. El fluoranteno es un componente del asfalto derivado del alquitran y del petróleo que se utiliza como material de revestimiento para proteger el interior de las tuberías de agua potable de acero y hierro dúctil y los tanques de almacenamiento.

El aluminio se produce mediante un proceso electrolítico a temperaturas de unos 970 °C. Existen dos tipos de ánodos: el ánodo de Soderberg y el de grafito ("precocido"). El primero de ellos, que es el más utilizado, es la principal causa de exposición a HAP en la industria del aluminio. Este ánodo está formado por una mezcla de coque y alquitran de hulla. Durante la electrolisis se grafito ("cuce") en su parte inferior, más caliente, y finalmente se consume por oxidación electrolítica para formar óxidos de carbono. Desde arriba se va añadiendo pasta fresca de ánodo, a modo de electrodo continuo. Los HAPs se liberan del alquitran cuando este alcanza temperaturas elevadas, escapando a la atmósfera de trabajo a pesar de los mecanismos de ventilación. En muchos trabajos diferentes de las fundiciones de aluminio, tales como el desembornado, el izado de rejillas, y la adición de pasta de ánodo, las exposiciones pueden ser considerables. También el apisonado de los cátodos es causa de exposición a HAPs, puesto que se utiliza alquitran en el apisonado con varilla y en las ranuras.

Los electrodos de grafito se utilizan en las plantas de reducción de aluminio, en los hornos eléctricos de acero y en otros procesos

metalúrgicos. La materia prima para la fabricación de estos electrodos suele ser coque de petróleo mezclado con alquitran como ligante. El cocido de los mismos se realiza calentando esta mezcla en hornos, a temperaturas superiores a 1.000 °C. En una segunda fase de calentamiento en la que se alcanzan hasta 2.700 °C se produce el grafitado. Durante el proceso de cocido se liberan grandes cantidades de HAPs de la masa de los electrodos. La segunda fase conlleva una liberación de HAPs más bien baja, puesto que los componentes volátiles ya se han liberado durante el primer calentamiento.

En los trabajos siderometalúrgicos y en las fundiciones se produce exposición a HAPs liberados por los productos de alquitran al entrar en contacto con el metal fundido. Los preparados de brea se utilizan en hornos, canales de colada y lingoteras.

El asfalto que se utiliza para pavimentar las calles y las carreteras procede principalmente de los residuos de destilación del petróleo crudo. El asfalto de petróleo contiene pocos HAPs superiores. No obstante, en algunos casos este asfalto se mezcla con alquitran de hulla, lo que aumenta el riesgo de exposición a HAPs cuando se trabaja con el asfalto caliente. En otros trabajos en los que se utiliza alquitran derretido y se rocía sobre una gran superficie, los trabajadores pueden sufrir una intensa exposición a HAPs. Tales operaciones incluyen los trabajos de recubrimiento de oleoductos, el aislamiento de paredes y el calafateado de tejados.

### Riesgos

En 1775, un médico inglés, Sir Percival Pott, describió por primera vez un cáncer de origen profesional. Asoció el cáncer de escroto de los deshollinadores con su prolongada exposición a alquitran y hollín, en condiciones deficientes de higiene personal. Cien años más tarde se describió el cáncer de piel en los trabajadores expuestos a alquitran o aceites bituminosos. En el decenio de 1930 se describió el cáncer de pulmón en los trabajadores de la industria del acero y en la del coque. A finales del decenio de 1910 se describió el desarrollo experimental de cáncer de pulmón en animales de laboratorio tras la aplicación repetida de alquitran de hulla. En 1933 se demostró que un hidrocarburo aromático cíclico aislado del alquitran de hulla era cancerígeno. El compuesto aislado resultó ser benzo(a)pireno. Desde entonces se han descrito cientos de HAPs cancerígenos. Los estudios epidemiológicos indican una mayor frecuencia de cáncer de pulmón en los trabajadores de las industrias de coque, aluminio y acero. Aproximadamente un siglo después se han regulado algunos de los HAPs como cancerígenos laborales.

El largo periodo de latencia entre la primera exposición y la aparición de los síntomas, junto con muchos otros factores, han hecho que el establecimiento de valores límite umbral para los HAPs en la atmósfera del lugar de trabajo sea una tarea ardua y difícil. También existe un largo periodo de latencia para la formulación de normas. Hasta 1967, prácticamente no existían Valores Límite Umbral (TLVs) para los HAPs, sino en el que la Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH) adoptó un TLV de 0,2 mg/m<sup>3</sup> para los alquitranes de hulla volátiles, definiéndose como el peso de una fracción soluble en benceno de las partículas recogidas en un filtro. En el decenio de 1970, la URSS estableció una concentración máxima admisible (MAC) para el benzo(a)pireno basándose en estudios de laboratorio realizados con animales. En 1978 se estableció en Suecia un TLV de 10 g/m<sup>3</sup> para el BaP. En 1997, la Occupational Safety and Health Administration (OSHA) de Estados Unidos estableció un límite de exposición permisible (PEL) para el BaP de 0,2 mg/m<sup>3</sup>. La ACGIH no ha establecido una concentración media ponderada en el tiempo (TWA), puesto que el BaP es un carcinógeno humano sospechado. El límite de



exposición recomendado (REL) por el National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) de Estados Unidos es de 0,1 mg/m<sup>3</sup> (fracción extraíble en ciclohexano).

Las fuentes de HAPs en el trabajo, además del alquitran de hulla y el asfalto, son el negro de humo, la creosota, los aceites minerales, los humos y hollines procedentes de diversas combustiones y los gases de escape de los vehículos. Los aceites minerales contienen cantidades muy pequeñas de HAPs, pero muchos de sus usos aumentan considerablemente su contenido de HAPs. Algunos ejemplos son los aceites lubricantes para motores, los aceites de corte y los aceites que se utilizan en máquinas de descarga eléctrica. No obstante, puesto que los HAPs permanecen en los aceites, el riesgo de exposición se limita al contacto con la piel. Los gases de escape de los vehículos contienen proporciones muy bajas de HAPs en comparación con los humos de alquitran mineral y asfalto. En la siguiente lista se han utilizado las mediciones de benzo(a)pireno en distintos tipos de lugares de trabajo para clasificarlos según el grado de exposición:

- exposición muy alta a benzo(a)pireno (más de 10 mg/m<sup>3</sup>)—trabajos en fábricas de gas y coque; plantas de aluminio; fábricas de electrodos de grafito; manipulación de alquitranes y breas calentados
- exposición moderada (0,1 a 10 g/m<sup>3</sup>)—trabajos en fábricas de gas y coque; acerías; fábricas de electrodos de grafito; plantas de aluminio; fundiciones
- exposición baja (menos de 0,1 g/m<sup>3</sup>)—fundiciones; producción de asfaltos; plantas de producción de aluminio con electrodos precocidos; talleres de reparación de automóviles y garajes; minas de hierro y construcción de túneles.

#### Riesgos asociados a algunos HAPs

El *antraceno* es un hidrocarburo aromático polinuclear con anillos condensados que forma antraquinona cuando se oxida y 9,10-dihidroantraceno cuando se reduce. Los efectos tóxicos del antraceno son similares a los del alquitran de hulla y sus productos de destilación, y dependen de la proporción de fracciones pesadas que contenga. El antraceno es fotosensibilizante. Produce dermatitis aguda y crónica con síntomas de quemazón, picor y edema, que son más pronunciados en las regiones de la piel expuesta. Las lesiones cutáneas se asocian a irritación de la conjuntiva y de las vías aéreas superiores. Otros síntomas son lagrimeo, fotofobia, edema de los párpados e hiperemia conjuntival. Los síntomas agudos desaparecen varios días después de cesar el contacto. La exposición prolongada causa pigmentación de las zonas de piel expuesta, con cornificación de las capas superficiales y telangiectasias. El efecto fotodinámico del antraceno industrial es más pronunciado que el del antraceno puro, lo que evidentemente se debe al uso de mezclas de acridina, carbazol, fenantreno y otros hidrocarburos pesados. Los efectos sistémicos se manifiestan en cefalea, náuseas, inapetencia, reacciones lentas y adinamia. Las exposiciones prolongadas pueden causar inflamación del tracto gastrointestinal.

No se ha demostrado que el antraceno puro sea cancerígeno, pero algunos de sus derivados y el antraceno industrial (que contiene impurezas) sí lo son. El *1,2-benzantraceno* y algunos de sus derivados monometilados y dimetilados son también cancerígenos. Los derivados *dimetilados* y *trimetilados* del 1,2-benzantraceno son cancerígenos más potentes que los monometilados, especialmente el *9,10-dimetil-1,2-benzantraceno*, que produce cáncer de piel en ratones en menos de 43 días. Los derivados *5,9-* y *5,10-dimetilados* son también muy cancerígenos. La carcinogenicidad de los derivados *5,9,10-* y *6,9,10-trimetilados* es menos pronunciada. El *20-metilcolantrano*, que tiene una estructura similar a la del 5,6,10-trimetil-1,2-benzantraceno, es un cancerígeno muy

potente. Ninguno de los derivados dimetilados con grupos metilos sustituidos en el anillo adicional de benceno (en las posiciones 1, 2, 3, 4) lo son. Se ha observado que la carcinogenicidad de algunos grupos de derivados alquilados de 1,2-benzantraceno disminuye a medida que aumenta la longitud de sus cadenas de carbonos.

El *benz(a)antraceno* está presente en el alquitran de hulla en una concentración de hasta 12,5 g/kg; en la madera y el humo del tabaco en una concentración de entre 12 y 140 ng en el humo de un cigarrillo; en aceites minerales; en el aire exterior, en una concentración de 0,6 a 361 ng/m<sup>3</sup> y en las fábricas de gas en una concentración de 0,7 a 14 mg/m<sup>3</sup>. El benz(a)antraceno es un cancerígeno débil, pero algunos de sus derivados lo son mucho más, como los *6-, 7-, 8- y 12-metilbenz(a)antracenos* y algunos de sus derivados dimetilados, como el *7,12-dimetilbenz(a)antraceno*. La introducción de un anillo de cinco miembros entre las posiciones 7 y 8 del benz(a)antraceno forma colantrano ((benz(j)aceantrileno), que conjuntamente con su derivado 3-metilado, es un cancerígeno extremadamente potente. El *dibenzo(a,h)antraceno* fue el primer HAP puro cuya actividad carcinogénica quedó demostrada.

El *criseno* aparece en el alquitran de hulla en concentraciones de hasta 10 g/kg. Se han medido concentraciones de entre 1,8 y 361 ng/m<sup>3</sup> en el aire y de entre 3 y 17 mg/m<sup>3</sup> en los gases de escape de los motores diesel. El humo de un cigarrillo puede contener hasta 60 ng de criseno. El dibenzo(b,d,e,f)-criseno y el dibenzo(d,e,f,p)-criseno son cancerígenos. El criseno exhibe una débil actividad carcinogénica.

*Difenilos*. Se dispone de poca información sobre los efectos tóxicos del difenilo y sus derivados, con la excepción de los bifenilos policlorados (PCBs). Debido a su baja presión de vapor y a su olor, la exposición por inhalación a temperatura ambiente no suele entrañar un riesgo grave. Sin embargo, en un estudio de observación de trabajadores que realizaban la impregnación de papel de envolver con un polvo fungicida fabricado con difenilo, se detectaron brotes de tos, náuseas y vómitos. La exposición repetida a una solución de difenilo en aceite de parafina a 90 °C y concentraciones ambiente muy superiores a 1 mg/m<sup>3</sup>, provocó la muerte de un trabajador por atrofia aguda del hígado y ocho trabajadores sufrieron lesiones de los sistemas nerviosos central y periférico y lesiones hepáticas. Estos trabajadores se quejaron de cefalea, trastornos gastrointestinales, síntomas poli-neuríticos y fatiga general.

El difenilo fundido puede causar quemaduras graves. La absorción a través de la piel conlleva también un riesgo moderado. El contacto con los ojos produce irritación leve o moderada. El procesamiento y manipulación del éter de difenilo representa un pequeño riesgo para la salud. Su olor es desagradable y la exposición excesiva produce irritación de los ojos y la garganta.

El contacto con esta sustancia puede causar dermatitis.

La mezcla de éter de difenilo y difenilo a concentraciones de entre 7 y 10 ppm no afecta seriamente a los animales de experimentación sometidos a exposición repetida. Sin embargo, en el ser humano puede causar irritación de los ojos y la vías aéreas, así como náuseas. La ingestión accidental de este compuesto produce graves lesiones en el hígado y los riñones.

El *fluoranteno* está presente en el alquitran de hulla, el humo del tabaco y los HAPs atmosféricos. No es una sustancia cancerígena, pero sus isómeros benzo(b)-, benzo(j)- y benzo(k)- isómeros sí lo son.

El *naftaleno* está presente en el humo del tabaco y el alquitran de hulla. Pigmenta algunas sustancias incoloras aisladas del alquitran de hulla, como el antraceno.

El *naftaleno* arde fácilmente y, bien en partículas o vapores, forma mezclas explosivas con el aire. Su acción tóxica se ha observado principalmente en casos de intoxicación



gastrointestinal en niños que confundieron las bolas de naftalina con caramelos y se manifiesta por anemia hemolítica aguda con lesiones hepáticas y renales y congestión vesical.

Se han publicado informes sobre casos de intoxicación grave en trabajadores que habían inhalado vapores de naftaleno; los síntomas más comunes fueron anemia hemolítica con cuerpos de Heinz, trastornos hepáticos y renales y neuritis óptica. La absorción prolongada de naftaleno puede ocasionar también pequeñas opacidades puntiformes en la periferia del cristalino, sin deterioro funcional. El contacto de los ojos con vapores y microcristales condensados puede causar queratitis puntiforme e incluso coriorretinitis.

Se ha observado que el contacto con la piel produce dermatitis eritematosa exudativa, si bien estos casos se han atribuido al contacto con naftaleno crudo que todavía contenía fenol, siendo éste el agente causal de la dermatitis en los pies observada en los trabajadores que descargaban bandejas de naftaleno cristalizado.

El *fenantreno* se obtiene a partir del alquitrán de hulla y puede sintetizarse haciendo pasar difeniletileno a través de un tubo calentado al rojo. Está presente en el humo del tabaco y se encuentra entre los HAPs presentes en el aire. No parece exhibir actividad cancerígena, al contrario que algunos de los derivados alquilados del benzo(c)fenantreno. El fenantreno es una excepción recomendada al sistema de numeración; 1 y 2 se indican en la fórmula.

El *pireno* está presente en el alquitrán mineral, el humo del tabaco y los HAPs atmosféricos. También está presente en los productos derivados del petróleo en una concentración de 0,1 a 12 mg/ml. El pireno no tiene actividad cancerígena, pero sus derivados benzo(a) y dibenzo son cancerígenos muy potentes. En el aire exterior se han medido concentraciones de *benzo(a)pireno* (BaP) de 0,1 ng/m<sup>3</sup> o menores en zonas no contaminadas y valores hasta varios miles de veces superiores en atmósferas urbanas contaminadas. El BaP se encuentra en asfaltos, alquitrán de hulla, alquitrán de madera, gases de escape de los automóviles, humo del tabaco, aceites minerales, aceites de motor usados y aceites usados de equipos eléctricos. El BaP y muchos de sus derivados alquilados son carcinógenos muy potentes.

Los vapores de *terfenilo* producen irritación de la conjuntiva y algunos efectos sistémicos. En animales de experimentación, el *p*-terfenilo se absorbe mal por vía oral y parece tener sólo un ligero efecto tóxico; los *meta*- y especialmente los *orto*-terfenilos son

peligrosos para los riñones y éste último puede también deteriorar las funciones hepáticas. Se han descrito alteraciones morfológicas de las mitocondrias (pequeñas estructuras celulares que realizan funciones respiratorias y otras funciones enzimáticas esenciales para la síntesis biológica) en ratas expuestas a 50 mg/m<sup>3</sup>. Los agentes de intercambio de calor fabricados con terfenilos hidrogenados, mezclas de terfenilo e isopropil-*meta*-terfenilo, producen cambios funcionales del sistema nervioso, los riñones y la sangre en los animales de experimentación, con algunas lesiones orgánicas. Se ha demostrado la existencia de riesgo carcinógeno en ratones expuestos al refrigerante irradiado, si bien la mezcla no irradiada parece ser segura.

#### Medidas de salud y seguridad

Los HAPs se encuentran principalmente como contaminantes atmosféricos en una gran diversidad de lugares de trabajo. Los análisis demuestran siempre el mayor contenido de HAPs en las muestras de aire tomadas en lugares donde existen humos o vapores visibles. Un método general para evitar la exposición es reducir dichas emisiones. En la industria del coque, esto se logra evitando las fugas mediante sistemas herméticos, aumentando la ventilación o utilizando cabinas con filtros de aire. En la industria del aluminio se tienen que adoptar medidas similares. En algunos casos tienen que instalarse sistemas de evacuación de humos y vapores. El uso de electrodos precocidos elimina casi por completo las emisiones de HAPs. En las fundiciones y acerías, las emisiones de HAPs pueden reducirse evitando los preparados que contienen alquitrán. No es necesario adoptar medidas especiales para eliminar los HAPs de garajes, minas, etc. donde se emiten gases de escape de los automóviles; los sistemas de ventilación necesarios para eliminar otras sustancias más tóxicas reducen al mismo tiempo la exposición a HAPs. El contacto de la piel con aceites usados que contienen HAPs puede evitarse utilizando guantes y cambiándose de ropa cuando ésta se contamine.

Deben aplicarse las mismas medidas relativas a controles técnicos, equipos de protección individual, formación e instalaciones sanitarias que se describen en otros artículos de esta *Enciclopedia*. Puesto que muchos miembros de esta familia son cancerígenos demostrados o sospechados, debe tenerse un cuidado especial en adoptar todas las precauciones recomendadas para una manipulación segura de las sustancias cancerígenas.



## TABLAS DE LOS HIDROCARBUROS

Tabla 104.113 • Identificación química.

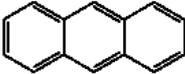
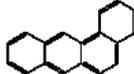
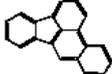
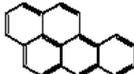
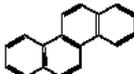
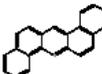
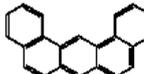
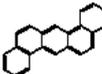
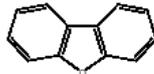
| Producto químico        | Sinonimos/Codigo UN   | Numero CAS | Formula estructural   |
|-------------------------|---|------------|---|
| ANTRACENO               | Antracina; compuestos volatiles de brea de alquitran; antraceno; aceite verde; paranaftaleno; Tetra olive N26   | 120-12-7   |    |
| BENZO(a)ANTRACENO       | Benzantraceno; 1,2-benzantraceno; 1,2-benz(a)antraceno; benzantreno; 1,2-benzantreno; benzoantraceno; benzo(a)fenantreno; 2,3-benzofenantreno; 2,3-benzfenantreno; naftantraceno  | 56-55-3    |    |
| BENZO(b)FLUORANTENO     | Benz(e)acefenantrileno; 3,4-benz(e)acefenantrileno; 2,3-benzfluoranteno; 3,4-benzfluoranteno; benz(b)fluoranteno; benzo(e)fluoranteno; 2,3-benzofluoranteno; 3,4-benzofluoranteno | 205-99-2   |    |
| BENZO(g,h,i)FLUORANTENO | 2,13-Benzofluoranteno; 7,10-benzofluoranteno  | 203-12-3   |    |
| BENZO(k)FLUORANTENO     | 8,9-Benzofluoranteno; 11,12-benzofluoranteno; 11,12benzo(k)fluoranteno; 2,3,11',8'-binaftileno; dibenzo(b,j,k)fluoreno  | 207-08-9   |    |
| BENZO(a)PIRENO          | Benzo(d,e,f)criseno; 3,4-benzopireno; 6,7-benzopireno; benz(a)pireno; 3,4-benzpireno; 3,4-benz(a)pireno   | 50-32-8    |    |
| BENZO(g,h,i)PERILENO    | 1,12-Benzoperileno; 1,12-benzperileno   | 191-24-2   |   |
| CRISENO                 | 1,2-Benzofenantreno; benzo(a)fenantreno; 1,2-benzfenantreno; benz(a)fenantreno; 1,2,5,6-dibenzonaftaleno  | 218-01-9   |  |
| DIBENZ(a,h)ACRIDINA     | 7-Azalibenz(a,h)antraceno; dibenz(a,d)acridina; 1,2,5,6-dibenzacridina; 1,2,5,6-dibenzoacridina; 1,2,5,6-dinaftacridina   | 226-36-8   |  |
| DIBENZ(a,j)ACRIDINA     | 7-Azalibenz(a,j)antraceno; Db(a,j)ac; dibenz(a,f)acridina; 1,2,7,8-dibenzacridina; 3,4,5,6-dibenzacridina; dibenzo(a,j)acridina; 3,4,6,7-dinaftacridina                           | 224-42-0   |  |
| DIBENZ(a,h)ANTRACENO    | 1,2,5,6-Benzantraceno; DBA; 1,2,5,6-DBA; 1,2,5,6-dibenzantraceno; 1,2,5,6-dibenz(a)antraceno; dibenzo(a,h)antraceno; 1,2,5,6-dibenzoantraceno                                     | 53-70-3    |  |
| DIBENZOFURANO           | Oxido de 2,2'-bifenileno; oxido de 2,2'-bifenilileno; dibenzo(b,d)furano; oxido de difenileno   | 132-64-9   |  |
| DIBENZO(a,e)PIRENO      | DB(a,e)p; 1,2,4,5-dibenzopireno; nafto(1,2,3,4,def)criseno  | 192-65-4   |  |



Tabla 104.113 • Identificación química.

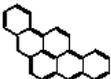
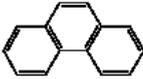
| Producto químico   | Sinonimos/Codigo UN  | Numero CAS | Fórmula estructural   |
|--------------------|--|------------|---|
| DIBENZO(a,h)PIRENO | DB(a,h)p; dibenzo(b,d,e,f)criseno; 1,2,6,7-dibenzopireno; 3,4,8,9-dibenzopireno  | 189-64-0   |  |
| DIBENZO(a,i)PIRENO | Benzo(fst)pentafeno; dibenzo(b,h)pireno; 1,2,7,8-dibenzopireno; 3,4,9,10-dibenzopireno; dibenz(a,i)pireno; 1,2,7,8-dibenzopireno; 3,4,9,10-dibenzopireno | 189-55-9   |  |
| FENANTRENO         | Compuestos volátiles de breá de alquitrán: fenantreno; fenantrino  | 85-01-8    |  |
| FLUORANTENO        | 1,2-Benzacenafteno; benceno, 1,2-(1,8-naftileno)-; benzo(jk)fluoreno; 1,2-(1,8-naftaleno(d))benzeno; 1,2-(1,8-naftileno)benceno                          | 206-44-0   |  |
| NAFTACENO          | Acenaftileno, 1,2-dihidro-1,8-etileno-naftaleno; naftileno; peritileno-naftaleno   | 83-32-9    |  |
| PERILENO           | Dibenzo(de,kl)antraceno; peridinaftaleno; perileno   | 198-55-0   |  |
| PIRENO             | Benzo(def)fenantreno; compuestos volátiles de breá de alquitran: pireno  | 129-00-0   |  |

Tabla 104.114 • Riesgos para la salud.

| Denominación química<br>Numero CAS  | Tarjetas Internacionales sobre la Seguridad de los Productos Químicos |                             |   |   | NIOSH (EE.UU.)                       |          |
|-------------------------------------|---|-----------------------------|---|---|--------------------------------------|----------|
|                                     | Período corto de exposición   | Período largo de exposición | Vías de exposición                      | Síntomas  | Organos afectados<br>Vías de entrada | Síntomas |
| ANTRACENO<br>120-12-7               | ojos; piel;<br>tract resp; tract GI                                   | piel                        | Inhalación<br>Piel<br>Ojos<br>Ingestión | Tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta<br>Puede absorberse, enrojecimiento<br>Enrojecimiento, dolor<br>Dolor abdominal |                                      |          |
| BENZO(a)ANTRACENO<br>56-55-3        |   |                             | Piel                                    | Puede absorberse  |                                      |          |
| BENZO(b)FLUORANTENO<br>205-99-2     |   |                             | Piel                                    | Puede absorberse  |                                      |          |
| BENZO(g,h,i)FLUORANTENO<br>203-12-3 |   |                             | Piel                                    | Puede absorberse  |                                      |          |
| BENZO(k)FLUORANTENO<br>207-08-9     |   |                             | Piel                                    | Puede absorberse  |                                      |          |
| BENZO(g,h,i)PERILENO<br>191-24-2    |   |                             | Piel                                    | Puede absorberse  |                                      |          |



Tabla 104.114 • Riesgos para la salud.

| Denominación química<br>Número CAS | Tarjetas Internacionales sobre la Seguridad de los Productos Químicos |                                 |                    |  | NIOSH (EE.UU.)                       |          |
|------------------------------------|---|---------------------------------|--------------------|--|--------------------------------------|----------|
|                                    | Periodo corto de exposición   | Periodo largo de exposición     | Vías de exposición | Síntomas                                     | Organos afectados<br>Vías de entrada | Síntomas |
| BENZO(a)PIRENO<br>50-32-8          |   | defectos genéticos y congénitos |                    |  |                                      |          |
| DIBENZO(a,h)ANTRACENO<br>53-70-3   | ojos; piel; tract resp  | piel                            | Piel<br>Ojos       | Fotosensibilización<br>Enrojecimiento, dolor |                                      |          |

Tabla 104.115 • Riesgos físicos y químicos.

| Denominación química<br>Número CAS  | Físicos  | Químicos   | Clase o división<br>UN/Riesgos<br>subsidiarios                    |
|-------------------------------------|--|--|---|
| ANTRACENO<br>120-12-7               | Posibilidad de ignición a distancia cuando se encuentra en forma de polvo o granular y se mezcla con el aire | Se descompone al calentarse, por contacto con la luz solar y por influencia de oxidantes fuertes, produciendo humos tóxicos acres, con peligro de incendio y explosión | 3   |
| BENZO(b)FLUORANTENO<br>205-99-2     |  | Al calentarse, se forman humos tóxicos   |   |
| BENZO(g,h,i)FLUORANTENO<br>203-12-3 |  | Al calentarse, se forman humos tóxicos   |   |
| BENZO(k)FLUORANTENO<br>207-08-9     |  | Al calentarse, se forman humos tóxicos   | Reacciona con oxidantes fuertes                                   |
| BENZO(g,h,i)PERILENO<br>191-24-2    |  | Al calentarse, se forman humos tóxicos nitrosos  | Reacciona con NO y NO <sub>2</sub> para formar derivados nitrosos |
| DIBENZO(a,h)ANTRACENO<br>53-70-3    |  | Reacciona con oxidantes fuertes  | 4.1   |



Tabla 104.116 • Propiedades físicas y químicas.

| Denominación química<br>Número CAS  | Color/Forma   | p.e.<br>(°C) | p.f.<br>(°C)  | p.m./<br>(g/<br>mol) | Solubilidad<br>en agua | Densidad<br>relativa<br>(agua=1) | Densidad<br>relativa<br>del vapor<br>(aire=1) | Pvap/<br>(kPa)                     | Limit.<br>inflam. | p.ig.<br>(°C) | p. aut<br>ig.<br>(°C) |
|-------------------------------------|---|--------------|---------------|----------------------|------------------------|----------------------------------|---|------------------------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| ANTRACENO<br>120-12-7               | placas monoclinicas por recristalización en alcohol; en estado puro es incoloro, con fluorescencia violeta; cuando se cristaliza en benceno, se forman placas incoloras brillantes con fluorescencia azul; cristales amarillos con fluorescencia amarilla | 342          | 218           | 178,22               | insol                  | 1,283 @ 25 °C                    | 6,15  | 1 mm Hg @ 145 °C                   | 0,6 li ? ls       | 121 oc        | 540                   |
| BENZ(a)ANTRACENO<br>56-55-3         | placas incoloras recristalizadas en acido acetico glacial o alcohol   | 400          | 162           | 228,3                | 0,014 mg/l @ 25 °C     |                                  |   | 5x10 <sup>9</sup> torr             |                   |               |                       |
| BENZO(b)FLUORANTENO<br>205-99-2     | agujas (recristalizadas en benceno), agujas incoloras (recristalizadas en tolueno o acido acetico glacial)  |              | 168           | 252,3                | insol                  |                                  |   | <10 Pa                             |                   |               |                       |
| BENZO(g,h,i)FLUORANTENO<br>203-12-3 | cristales   |              | 149           |                      | insol                  |                                  |   | < 10 Pa                            |                   |               |                       |
| BENZO(k)FLUORANTENO<br>207-08-9     | agujas de color amarillo claro en benceno   | 480          | 217           | 252,3                | insol                  |                                  |   | 9,59x10 <sup>-11</sup> torr        |                   |               |                       |
| BENZO(g,h,i)PERILENO<br>191-24-2    | placas grandes de color amarillo verdusco claro (recristalizadas en xileno)   | 550          | 277           | 276,3                | insol                  |                                  |   | 1,0x10 <sup>10</sup> mm Hg @ 25 °C |                   |               |                       |
| BENZO(a)PIRENO<br>50-32-8           | agujas monoclinicas de color amarillo claro en benceno y metanol; los cristales pueden ser monoclinico y ortorrombicos; placas amarillentas (en benceno y ligroina)   | > 360        | 179–<br>179,3 | 252,30               | insol                  | 1,351                            | 8,7   | > 1 mm Hg                          |                   |               |                       |
| CRISENO<br>218-01-9                 | placas rombicas rojas con fluorescencia roja o azul en benceno y acido acetico; placas bipiramidales ortorrombicas en benceno; laminas incoloras con fluorescencia azul   | 448          | 255–256       | 228,28               | insol                  | 1,274                            |   | 6,3x10 <sup>-7</sup> mm Hg         |                   |               |                       |
| DIBENZ(a,h)ACRIDINA<br>226-36-8     | cristales amarillos   |              | 228           | 279,35               |                        |                                  |   |                                    |                   |               |                       |



Tabla 104.116 • Propiedades físicas y químicas.

| Denominación química<br>Número CAS | Color/Forma   | p.e.<br>(°C)           | p.f.<br>(°C) | p.m./<br>(g/<br>mol) | Solubilidad<br>en agua | Densidad<br>relativa<br>(agua=1) | Densidad<br>relativa<br>del vapor<br>(aire=1) | Pvap/<br>(kPa)                  | Limit.<br>inflam. | p.ig.<br>(°C) | p.aut<br>ig.<br>(°C) |
|------------------------------------|---|------------------------|--------------|----------------------|------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|---------------|----------------------|
| DIBENZ(a,j)ACRIDINA<br>224-42-0    | agujas o prismas de color amarillo  |                        | 216          | 279,35               |                        |                                  |   |                                 |                   |               |                      |
| DIBENZ(a,h)ANTRACENO<br>53-70-3    | placas o laminillas incoloras recristalizadas en ácido acético; la solución en ácido sulfúrico concentrado es roja; los cristales pueden ser monoclínicos u ortorrómbicos | 524                    | 266          | 278,33               | insol                  | 1,282                            |   | 1x10 <sup>-10</sup><br>mm Hg    |                   |               |                      |
| DIBENZOFURANO<br>132-64-9          | laminas o agujas en alcohol; cristales blancos; sólido cristalino   | 287                    |              | 168,19               | 10 ppm<br>@ 25 °C      | 1,0886<br>@ 99 °C/4 °C           | 5,8   | 0,0044<br>mm Hg<br>@ 25 °C      |                   |               |                      |
| DIBENZO(a,e)PIRENO<br>192-65-4     | agujas de color amarillo claro en xileno; de color amarillo-rojo en solución de ácido sulfúrico concentrado   |                        | 234          | 302,4                |                        |                                  |   |                                 |                   |               |                      |
| DIBENZO(a,h)PIRENO<br>189-64-0     | placas amarillas doradas en xileno o triclorobenceno; en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tiene color rojo, cambiando después a violeta o azul                  |                        | 308          | 302,38               |                        |                                  |   |                                 |                   |               |                      |
| DIBENZO(a,i)PIRENO<br>189-55-9     | agujas, prismas o lamelas de color amarillo verdusco  | 275<br>@ 0,05 mm<br>Hg | 281          | 302,4                |                        |                                  |   | 2,39x10 <sup>-14</sup><br>mm Hg |                   |               |                      |
| FENANTRENO<br>85-01-8              | placas monoclínicas en alcohol; cristales brillantes incoloros; laminillas  | 340                    | 101          | 178,22               | insol                  | 0,9800 @ 4 °C                    | 6,15  | 1 mm Hg<br>@<br>118,2 °C        |                   | 171 ca        |                      |
| FLUORANTENO<br>206-44-0            | agujas coloreadas; agujas o placas de color amarillo claro en alcohol   | 375                    | 111          | 202,2                | insol                  | 1,252<br>@ 0 °C/4 °C             |   | 0,01<br>mm Hg                   |                   |               |                      |
| NAFTACENO<br>83-32-9               | agujas blancas; agujas bipiramidales ortorrómbicas en alcohol   | 279                    | 95           | 154,21               | insol                  | 1,0242 a<br>90 °C/4 °C           | 5,32  | 10 mm Hg<br>a 131,2 °C          |                   |               |                      |

Tabla 104.116 • Propiedades físicas y químicas.

| Denominación química<br>Número CAS | Color/Forma   | p.e.<br>(°C) | p.f.<br>(°C) | p.m./<br>(g/<br>mol) | Solubilidad<br>en agua | Densidad<br>relativa<br>(agua=1) | Densidad<br>relativa<br>del vapor<br>(aire=1) | Pvap/<br>(kPa)                          | Limit.<br>inflam. | p.ig.<br>(°C) | p.aut<br>ig.<br>(°C) |
|------------------------------------|---|--------------|--------------|----------------------|------------------------|----------------------------------|---|---|-------------------|---------------|----------------------|
| PIRENO<br>129-00-0                 | cristales tabulares prismáticos monoclínicos en alcohol o por sublimación; el pireno puro es incoloro; placas de color amarillo claro (cuando se recristalizan en tolueno); sólido incoloro (las impurezas de tetraceno dan color amarillo) | 393          | 156          | 202,2                | insol                  | 1,271 @ 23 °C                    |   | 6,85x10 <sup>-7</sup><br>tor<br>@ 20 °C |                   |               |                      |



## **ANEXO B: MODELOS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS**

Existen procesos mecánicos y condiciones especiales que afectan a los procesos normales como son: los medios con fisuras, la heterogeneidad y los flujos líquidos en fase no acuosa [17].

*Flujo en medios con fisuras:* El flujo y traslado consecuente de sustancias contaminantes se producirán, sobre todo, a lo largo de grietas y fracturas, y no a través del cuerpo rocoso, ya que el flujo tiende más a ser canalizado que a ser filtrado por medios porosos.

*Heterogeneidad:* La heterogeneidad del medio poroso también altera los procesos ideales ya que provocan una variación espacial de las propiedades hidráulicas debidas al tipo de características geológicas. El flujo de Darcy es superior en la zona de mayor conductividad hidráulica que en los adyacentes del mismo gradiente. De modo similar, la velocidad lineal de filtración, la tasa de traslado advectivo es superior en depósitos sedimentarios de mayor permeabilidad.

*Líquidos en fase no acuosa (LFNA):* Muchos compuestos orgánicos, como es el caso de los PAHs, se caracterizan por su inmiscibilidad en agua, compuestos orgánicos casi insolubles se dan frecuentemente en el subsuelo en fases líquidas independientes, normalmente con distinta densidad y viscosidad a la del agua. Un LFNA de mayor densidad que el agua se denomina sumergidor (líquido denso en fase no acuosa (LDFNA)). Los de menor densidad, sin embargo, se llaman flotante (líquidos ligeros en fase no acuosa (LLFNA)). El traslado de LLFNA depende en gran medida de la pendiente de la capa freática, mientras que el del LDFNA depende de la geografía del subsuelo, en particular de la distribución por zonas de escasa permeabilidad que actúan como barreras.

Muchos hidrocarburos y disolventes orgánicos forman fases separadas e inmiscibles con el agua si la concentración es suficientemente elevada, como sucede en el caso de fugas o vertidos de conductos y depósitos. Una parte significativa queda retenida capilarmente en el medio no saturado, y la parte que pueda llegar al nivel



freático forma una capa flotante si es menos densa que el agua (caso de los hidrocarburos), mientras que si es más densa se acumula en el fondo del acuífero (caso de muchos disolventes orgánicos halogenados).

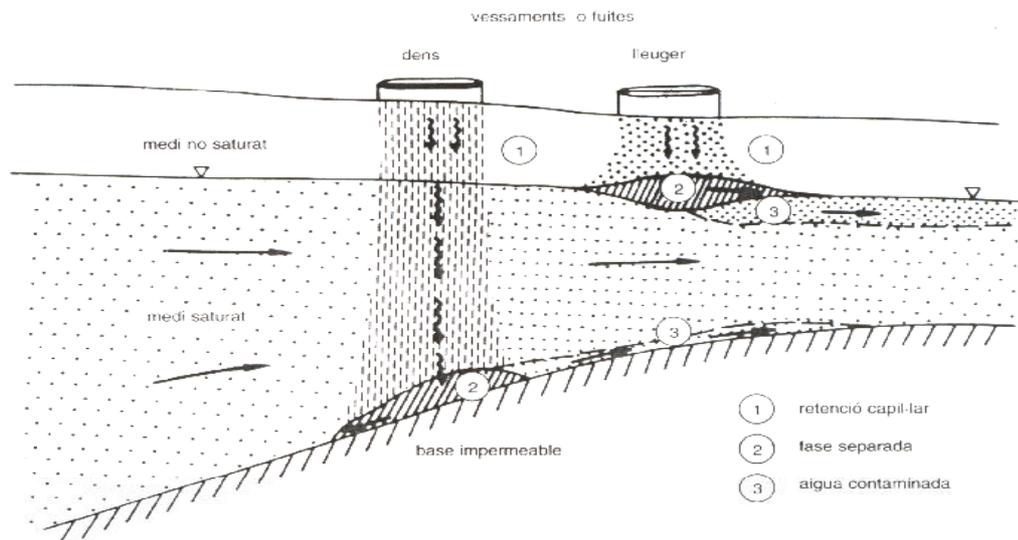


Fig. 2.1 Penetración en el terreno de un líquido inmiscible con agua [17].

La fig. 2.1 muestra dos casos: líquido más denso que el agua (disolventes organoclorados) y líquido menos denso que el agua (hidrocarburos). En este último caso, las oscilaciones del nivel freático propagan la parte contaminada retenida capilarmente.

La recuperación de terrenos con vertidos tóxicos contaminados hace necesaria la recuperación de aguas subterráneas contaminadas a través de diversas alternativas como puede ser el bombeo y tratamiento, la biorecuperación y el confinamiento. Por estas razones son necesarios los modelos de aguas subterráneas.

Un modelo es una réplica de un sistema real. El modelo debe simular las condiciones reales de las aguas, tal como se dan en el subsuelo. Esta simulación se da a través de una representación que permite la visualización de las condiciones reales. Pero puede ser también un modelo digital tridimensional cuya solución debe ser hallada solamente gracias a la aplicación de métodos numéricos. En la gran mayoría de los



casos los modelos de aguas subterráneas recurren a pautas matemáticas que tratan de reflejar la conducta real del sistema a través de ecuaciones matemáticas. Un modelo numérico de aguas subterráneas, en concreto, consigue determinar las condiciones de carga hidráulica a lo largo de un régimen de flujo por medio de técnicas numéricas.

Tras la selección de un modelo numérico se deben cifrar los datos concretos de las condiciones de subsuelo y sus características físicas. En esta fase, parámetros físicos tales como la conductividad hidráulica, la porosidad, el espesor del acuífero y la extensión deben ser transformados en cantidades numéricas. La posición y elevación por ejemplo de las aguas subterráneas son representadas por las coordenadas  $x$ ,  $y$ , y  $z$ . La fase posterior se conoce como la fase de calibración y consiste en adecuar dichas cantidades hasta que las predicciones resultantes se ajusten a los resultados observados.

Una vez verificado el modelo, éste puede ser aplicado a la gestión de residuos tóxicos del modo siguiente:

- Como herramienta para una mejor comprensión de los procesos de flujo de aguas subterráneas del traslado de sustancias contaminantes en el terreno.
- Para la asesoría sobre pautas de flujo de aguas subterráneas y de traslado de sustancias contaminantes respecto a acciones propuestas de recuperación.
- Como instrumento para establecer la adecuación de los datos de campo y de laboratorio observados e identificar los errores existentes en la base de datos.
- Para la predicción de pautas futuras de flujo de aguas subterráneas y del traslado de sustancias contaminantes.
- Como medio para determinar los parámetros de flujo y de traslado.

En relación a las investigaciones sobre recuperación y a los estudios de viabilidad, los modelos de aguas subterráneas podrían resultar útiles para:

- Orientar la ubicación de los pozos de prueba.
- Predecir la concentración de sustancias contaminantes residuales tras la aplicación de acciones recuperadoras concretas.
- Predecir las concentraciones de sustancias contaminantes en las aguas subterráneas en la asesoría de riesgos eventuales, tanto actuales como futuros.
- Informar sobre la factibilidad y eficacia de las alternativas de recuperación.



Los modelos de aguas subterráneas son una oportunidad única de obtener datos, parámetros, formular modelos, establecer métodos numéricos, así como la velocidad y capacidad de informatización. La creación de modelos es un arte que combina técnicas de la informática científica, la matemática, la geología, la hidrología de aguas subterráneas, la geoguímica y la ingeniería.



## **ANEXO C: PROCESOS DE AUMENTO DE LA MOVILIDAD**

*Cosolvatación:* La cosolvatación es el resultado de la introducción en el subsuelo de cantidades brutas de solventes orgánicos, cuyas propiedades difieren de las del agua, de modo tal que la mezcla de ambas provoca un comportamiento distinto al habitual del agua. Una gran cantidad de solventes produce una interacción entre la sustancia sorbida y el solvente mayor que la que se daría en el agua.

Las consecuencias de la cosolvatación sobre la solubilidad pueden ser también importantes, ya que la introducción de solventes en el agua (en cantidades equivalentes o superiores al 20 por 100 del volumen) podría contribuir a un aumento de la solubilidad de los componentes hidrófobos [17].

*Ionización:* Los ácidos orgánicos poseen la capacidad de donar protones cuando se encuentran en soluciones acuosas. En el proceso de ionización el protón que pierde el ácido provoca su conversión en un anión de mayor solubilidad en agua.

*Disolución:* Proceso que consiste en la disolución de sustancias químicas del producto libre o de los cuerpos sólidos del residuo tóxico en sustancias disueltas en aguas subterráneas, tanto cationes como aniones, o sustancias orgánicas polares o no polares.

*Complejación:* La complejación o quelación es la formación de un enlace coordinado entre un ion de metal y un anión ligante que llega habitualmente a formar un complejo en el cual los ligantes llegan a rodear al ion. La complejación provoca el aumento de movilidad del metal debido a que el metal complejado es más soluble y el complejo sirve como enlace para lo que de otra forma serían iones metálicos libres, disminuyendo así sus posibilidades de adsorción o precipitación.



## ANEXO D: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y CONSIDERACIONES HIDRÁULICAS

### D.1 Caracterización geoquímica

Este tipo de caracterización es necesario para el correcto diseño e implementación de una PRB. Por ejemplo, cuando el agua atraviesa una zona reactiva de Fe(0), tienen lugar una serie de cambios geoquímicos, como son un incremento del pH de 9 a 10, eliminación de oxígeno con reducción del potencial Eh, y una reducción de la alcalinidad en carbonato. Muchas veces, el sulfato se reduce a sulfuro, y aparecen iones de hierro disuelto. Otros cambios que se pueden observar dependen del contaminante que reacciona, y algunas veces puede resultar en una precipitación en las superficies del reactivo, reduciendo potencialmente su reactividad y permeabilidad con el tiempo. Así, las aguas con alto contenido en carbonato muestran un incremento significativo de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) o siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). También se puede esperar la precipitación de hidróxidos. Es particularmente importante la precipitación de hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en la parte anterior de la zona reactiva debido a la reacción del oxígeno disuelto con el hierro[12].

Para ilustrar estos posibles efectos, la parte superior de la figura D.1 muestra el flujo de agua contaminada por TCE a través de una porción de PRB de Fe(0) poco después de su instalación. Inicialmente la velocidad y el tiempo de residencia eran 1, tal como fue diseñada la barrera. La zona media del gráfico muestra como han aparecido precipitaciones que cubren las partículas de hierro, limitando el acceso del TCE a la superficie del hierro para que tengan lugar las reacciones de descloración. La velocidad sigue siendo de aproximadamente 1, así como el tiempo de residencia; sin embargo, con este sistema, un tiempo de residencia de 1 ya no permite un contacto suficiente con las superficies reactivas a causa de los precipitados. Esto provoca una descloración incompleta y la aparición de intermedios de reacción a la salida de la PRB. La parte inferior del gráfico muestra cómo, si la precipitación continua, se bloquea el espacio entre las partículas de hierro. Como resultado, el flujo de agua subterránea ha de pasar a través de los canales que quedan abiertos, haciendo que la velocidad sea mayor que 1, y el tiempo de residencia menor que 1, por lo que la descloración es incompleta. Por lo



tanto, este taponamiento hace que el flujo pase mayoritariamente alrededor de la barrera en lugar de a través de ésta.

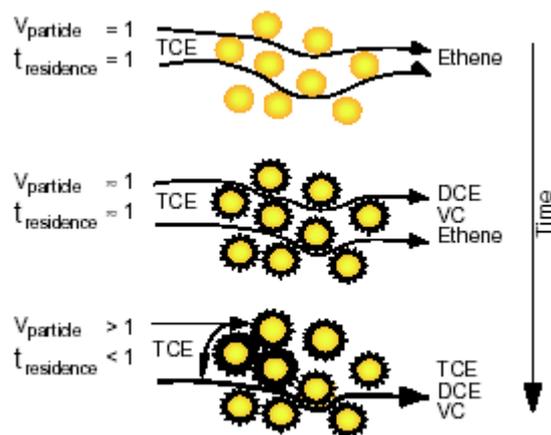


Fig. D.1 Efectos potenciales de la precipitación de hidróxido [3].

## D.2 Medida del nivel de agua

El diseño del monitoreo ha de ser adecuado para obtener una información útil sobre los niveles de agua. La regla general consiste en espaciar los pozos de monitoreo a distancias equivalentes de al menos la precisión de la medida dividida por el gradiente. Por ejemplo, los pozos para un acuífero con un gradiente de 0.001 requerirán un espaciado de al menos 3 metros para conseguir medir una diferencia mínima de 0.003 m en los niveles de agua. En la práctica, las dimensiones de la PRB a lo largo de la dirección de flujo del agua subterránea son menores (generalmente menos de 3 m) al espaciado entre los pozos de monitoreo requerido para obtener una resolución suficiente en la medida de los niveles de agua.

Una manera de mejorar la precisión de estas medidas para evaluar los gradientes horizontales es asegurarse que los intervalos entre los pozos de monitoreo se encuentran a profundidades uniformes. Esto mejora la medición de los niveles de agua en sitios con gradientes hidráulicos muy bajos.



Los cambios estacionales en el gradiente también se han de tener en cuenta. En algunos casos, la dirección del flujo presenta variaciones de hasta 30°. Esto tiene un efecto considerable para la determinación óptima del diseño y orientación de la PRB, que ha de ser perpendicular durante el mayor tiempo posible al año. Antes de diseñar una PRB, se han de tomar datos sobre el nivel del agua cada tres meses para detectar las fluctuaciones estacionales en la velocidad del agua y su dirección.

Las zonas de captura de la PRB se determinan midiendo los niveles de agua con pozos alrededor de la PRB. Los mapas que se obtienen no son siempre concluyentes, debido al limitado número de puntos, limitaciones en la obtención de diferencias en el nivel de agua en cortas distancias y la baja magnitud del gradiente. Además, una variabilidad moderada en la conductividad hidráulica estimada en el acuífero crea una incertidumbre en estas estimaciones [3].

### **D.3 Medición de la velocidad con sensores HydroTechnics™ y Borescope coloidal**

La velocidad del agua subterránea en los acuíferos en la PRB se puede medir directamente usando sensores in-situ como los sensores HydroTechnics™ o probetas como el borescope coloidal. Este último instrumento se basa en una cámara especializada situada al final de un orificio para la observación del movimiento de partículas coloidales a través del pozo. En este caso, está limitado a las zonas de flujo preferente, de manera que los resultados son parciales respecto a las zonas del acuífero que fluye a mayor velocidad.

Con este instrumento, no se pueden hacer medidas en el interior de la celda reactiva ya que el diámetro de los pozos de monitoreo en la celda es demasiado pequeño. Además, el borescope está limitado a la medida de velocidad en zonas con grandes flujos, de manera que no es adecuado para acuíferos estrechos.

Globalmente, el borescope tiene limitada su aplicabilidad en zonas de bajo flujo, donde existen pocos caminos preferentes. En cambio, en sitios con velocidades de flujo



razonablemente elevadas o en que existen zonas de flujo preferentes, este instrumento puede ser utilizado a un coste razonable.

#### D.4 Modelización del comportamiento del agua subterránea

Una opción para rectificar una PRB ya existente consiste en llevar a cabo una serie de modificaciones ingenieriles. Para investigar el efecto de diferentes modificaciones en una barrera que no intercepta la parte deseada de la pluma, se han modelizado varios escenarios (Tabla D.1)

| Escenario                      | Figura | Captura de la pluma | Comentarios   |
|--------------------------------|--------|---------------------|---|
| Inicial                        | D.2    | 40%                 | La pluma fluye con un ángulo respecto a la PRB.                 |
| Zanja anterior                 | D.3    | 100%                | Parte de la pluma fluye alrededor de la PRB.                    |
| Zanja de elevada conductividad | D.4    | 95%                 | El flujo de agua se concentra en una porción pequeña de la PRB. |
| Barrera reactiva adicional     | D.5    | 100%                | Nueva PRB perpendicular a la dirección del flujo.               |

Tabla D.1 Resumen de los modelos para incrementar la captura del agua subterránea [3].

En el modelo, se asigna una conductividad de 4.57 m/d al acuífero, y 304.8 m/d para una barrera de 2.44 m por 0.61 m, con un gradiente de 0.01 en un ángulo de 30° con la barrera. En la figura D.2 parte de la pluma es interceptada por la barrera debido al contraste entre las conductividades, pero más de la mitad de la pluma fluye alrededor de la barrera.



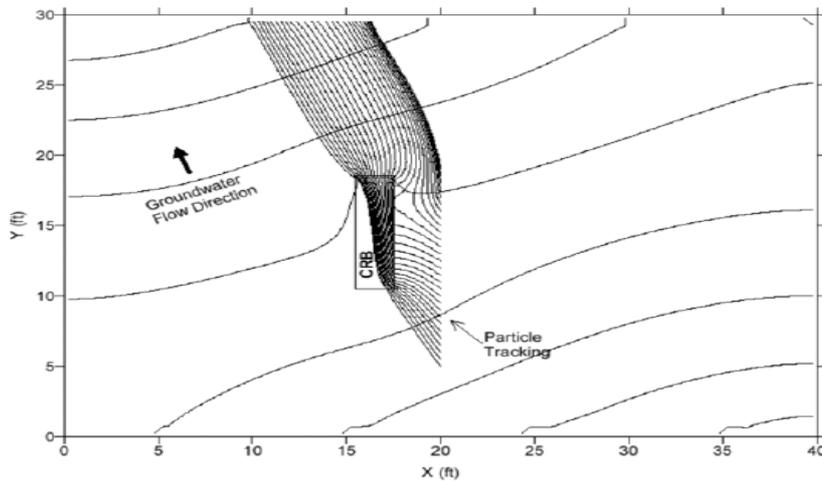


Fig. D.2 Escenario base

Para resolver esta situación, se han considerado varias soluciones. La primera consiste en instalar una barrera en la parte anterior de la barrera ya existente (figura D.3). De esta manera, se redirecciona la pluma a través de la barrera, pero el flujo queda concentrado en una pequeña porción de la barrera. Sin embargo, esta solución es aceptable económicamente, ya que el coste de instalación es menor comparado con otras técnicas, como modificar las dimensiones de la celda reactiva.

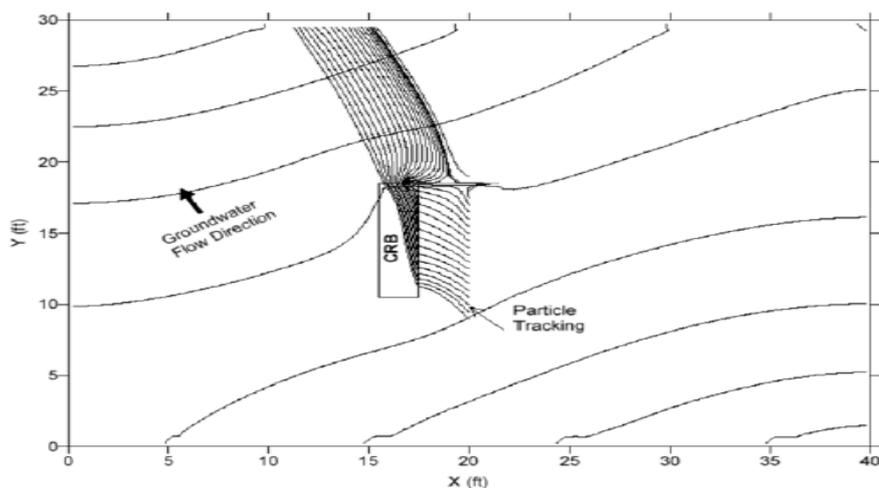


Fig. D.3. Zanja anterior



Otra solución consistiría en añadir una zanja de elevada conductividad que incrementaría la zona de captura, distribuyendo el agua a través de la propia barrera (figura D.4).

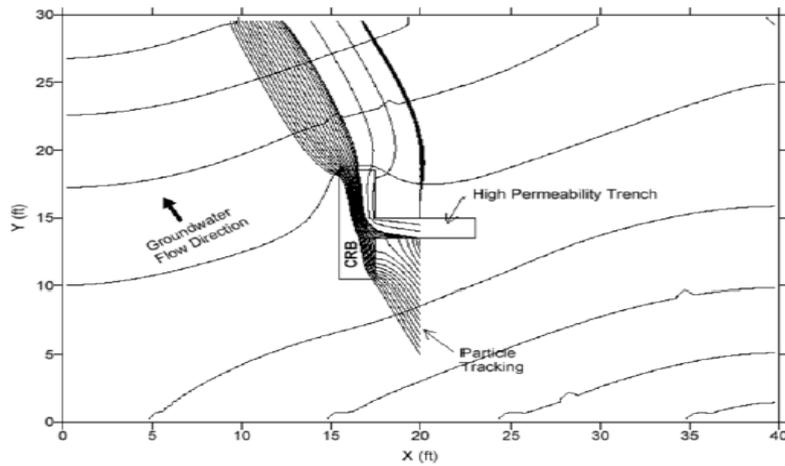


Fig. D.4. Zanja de elevada conductividad

Por último, también se podría instalar otra barrera reactiva perpendicular a la dirección del flujo del agua (figura D.5). Si bien esta solución captura con efectividad la pluma, el coste de remediación dobla su valor.

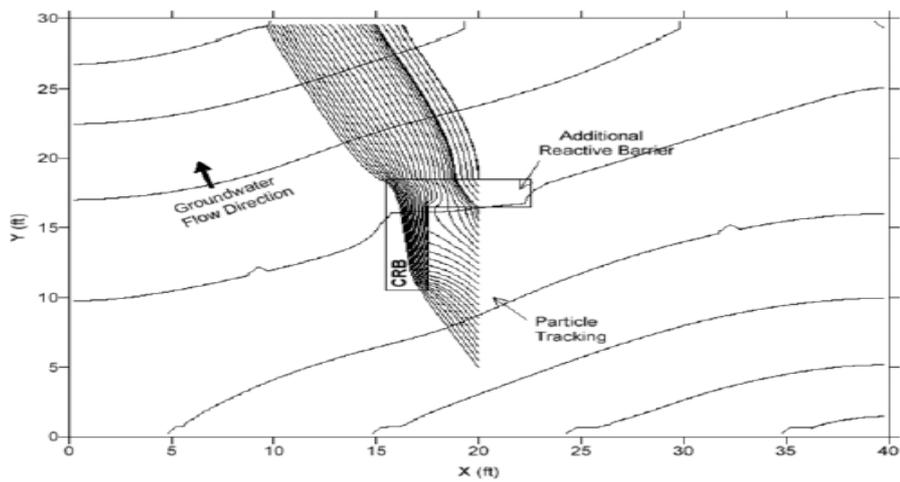


Fig. D.5. Barrera reactiva adicional

En conclusión, instalando una zanja antes de la PRB, o una barrera de elevada conductividad posterior a la PRB, se consiguen unos resultados óptimos y a menor coste. De estas dos opciones, la zanja resulta en un mejor flujo a través de la barrera.



En resumen, el reto en la validación de la mejora hidráulica de una PRB no consiste en un monitoreo que indique que la PRB no funciona como se desea, sino el demostrar cómo los objetivos hidráulicos de la PRB, zona de captura y tiempo de residencia, se consiguen.



## **ANEXO E: CONSIDERACIONES HIDRÁULICAS PARA LA MEJORA DEL DISEÑO DE LA BARRERA**

El objetivo de las investigaciones hidrológicas es el de encontrar las mejores condiciones para la zona de captura y el tiempo de residencia. La ayuda de simulaciones por ordenador para evaluar los efectos de las variaciones hidráulicas ha demostrado ser de gran valor.

La amplia variabilidad de las características locales del acuífero es de gran importancia para el diseño y monitoreo de las PRBs. El gradiente hidráulico del agua subterránea afecta al tiempo de residencia en la celda reactiva. Algunos estudios demostraron también que aparecen variaciones estacionales en el gradiente debido a tendencias estacionales y/o a precipitaciones.

### **E.1 Medida del nivel de agua**

El nivel de agua aporta información sobre los gradientes hidráulicos y las zonas de captura para las PRBs de manera que el agua subterránea atraviese correctamente la barrera, y que se asegure la destrucción adecuada de la contaminación. Los niveles de agua son un punto importante del monitoreo para confirmar gradientes hidráulicos en la zona. Basándose en el gradiente hidráulico y la conductividad hidráulica, se estima la velocidad del agua y el tiempo de residencia. El tiempo de residencia se deduce de los resultados del test de trazador. Cuando se obtiene una amplia variabilidad en la conductividad hidráulica, y caminos preferentes en el medio reactivo, la incertidumbre en la estimación de la velocidad del agua y del tiempo de residencia es mayor.

### **E.2 Modelización del comportamiento del agua subterránea**

La modelización del comportamiento del agua subterránea se ha llevado a cabo en muchos sitios con PRBs para evaluar la captura de la pluma de contaminación.



El diseño hidráulico de la PRB se basa en varias variables, como las dimensiones de la barrera, las propiedades hidráulicas del medio reactivo, y variaciones en las condiciones del acuífero. Algunos factores como la velocidad de flujo del agua subterránea, los tiempos de residencia en la PRB, las zonas de captura, y los gradientes se evalúan como indicadores de la efectividad del sistema PRB[3].

En general, la modelización consta de dos partes: modelización del flujo del agua subterránea, y modelización del transporte. La modelización del flujo del agua implica la simulación del volumen de flujo y velocidades dentro y alrededor de la barrera. El programa MODFLOW (McDonald y Harbaugh, 1988) es ampliamente aceptado por la industria para este fin, y es capaz de simular diferentes escenarios para las PRB. Dependiendo del lugar, la modelización de las condiciones de flujo antes y después de la instalación de la PRB se pueden llevar a cabo para valorar el impacto global de la PRB en el sistema.

Los resultados que se obtienen pueden ser comparados con un modelo de transporte que simula los movimientos de partículas o plumas en el flujo. Los modelos de transporte típicos son MODPATH (Pollack, 1989), MT3D (Zheng, 1990) y RWALK3D (Battelle, 1995). En el campo, es difícil medir las diferencias de nivel de agua en un área pequeña de la PRB, debido a que los gradientes en un medio altamente permeable como la PRB son pequeños. El modelo de transporte es útil para simular el movimiento del agua para determinar el rango potencial de tiempos de residencia en los que los métodos de monitoreo tradicionales están limitados.

El gradiente del acuífero puede variar su dirección a causa de posibles precipitaciones, bombes u otros procesos varios. Una estrategia para asegurarse que la PRB captura la pluma de contaminación deseada consiste en incorporar un factor de seguridad (Ec. E.1) en el diseño de la PRB para tener en cuenta las variaciones estacionales en la dirección del gradiente:

$$f_s = (\text{TAN}(45^\circ + \alpha/2)) \quad (\text{E.1})$$

donde:  $\alpha$ : fluctuación en la dirección del gradiente ( $^\circ$ ).



## **ANEXO F: OPERATIVA Y MONITOREO**

Una de las principales ventajas del tratamiento con barreras permeables instaladas bajo tierra a una cierta profundidad es el de poder mantener las propiedades del agua subterránea que se está tratando. Para conseguir este propósito, se han de tener en cuenta una serie de consideraciones para el diseño y monitoreo del sistema[12]:

- Tener suficiente información sobre la geología, hidrología y distribución del contaminante: Velocidad del agua subterránea, y niveles de presión, parámetros de calidad del agua (pH, potencial redox, alcalinidad), y concentración de gases disueltos (oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono); Y posibles impactos en la salud humana y el medio ambiente: la exposición de los trabajadores a sustancias peligrosas durante la instalación y la operación de la barrera son inferiores a otros tratamientos convencionales, debido a la ausencia de contacto con los materiales contaminados, y el impacto medioambiental también es menor al ser el tratamiento bajo tierra.
- Habilidad del diseño propuesto para capturar adecuadamente los contaminantes que se extienden tanto vertical como horizontalmente.
- Control continuo de presencia y concentración de subproductos e intermediarios de reacción en aguas subterráneas producidos por las reacciones de tratamiento; generación de subproductos gaseosos; formación de precipitados que pueden limitar la efectividad del método.

Los pozos de monitoreo han de instalarse a ambos lados (antes y después de la barrera) de la zona de tratamiento, con el objetivo de obtener información a largo plazo. Para este fin se han desarrollado varios métodos de control (trazadores, métodos nucleares y electromagnéticos) para evaluar la existencia, tamaño, y localización de brechas en la barrera, así como controlar la duración de la efectividad de la misma.

Las PRB pueden ser estrategias rentables a largo término para contener contaminantes de las aguas subterráneas. Sin embargo, la efectividad de las PRB se basa



en varios criterios: el medio seleccionado para una PRB tiene que reaccionar con los contaminantes, pero los productos de la reacción no pueden ser efluentes tóxicos. El medio reactivo, además, tiene que ser económico, y tan persistente como el contaminante de las aguas subterráneas, y mantener su reactividad durante años (varias décadas)[1].

A veces, las PRB no son prácticas o bien no son rentables por la velocidad excesiva de las aguas subterráneas. Sin embargo, las nuevas técnicas innovadoras en los métodos de construcción están haciendo que las PRB sean viables en amplios rangos de trabajo.

Otras veces, se observan variaciones temporales en la magnitud y dirección del gradiente hidráulico. En este caso, será necesario un estudio de la respuesta de la PRB a cambios estacionales.

## **F.1 Control continuo del sistema**

Todos los procedimientos y técnicas usadas para la caracterización del lugar, la instalación de los pozos para monitoreo, muestreo, preservación de muestras y procedimientos analíticos han de ser especificados en el plan de aseguramiento de calidad (QAPP)[13]:

- Objetivos de muestreo
- Actividades previas al muestreo
- Toma de muestras
- Análisis in-situ, y calibración del equipo
- Conservación de muestras y manipulación
- Descontaminación del equipo
- Procedimientos analíticos y límites de cuantificación
- Control de calidad
- Seguridad y salud

El control de calidad general del agua incluye generalmente determinaciones de cationes y aniones mayoritarios, alcalinidad y otros factores de calidad del agua como el



pH, la conductancia específica, etc. También se puede requerir el control de los productos de degradación de la reacción de deshalogenación u otras transformaciones del contaminante.

### **F.1.1 Diseño del sistema de monitoreo**

El emplazamiento del pozo y su diseño son importantes para asegurar el correcto funcionamiento del sistema. Los pozos han de asegurar que el agua contaminada no fluya por encima, o por debajo de la barrera. El número de pozos necesarios depende del diseño del sistema y de su tamaño.

Los pozos colocados cerca de la zona de reacción han de colocarse suficientemente lejos para evitar que se mezclen aguas de zonas geoquímicas distintas durante el bombeo y muestreo a través de los pozos. Sin embargo, los pozos no han de colocarse demasiado lejos de la barrera de manera que se tarde más tiempo del necesario para determinar la efectividad de la PRB.

Puede ocurrir una contaminación posterior del agua subterránea tratada, a su salida de la PRB, por contacto con agua contaminada que fluye por debajo de la barrera, o de la zona más baja del acuífero. Los pozos de monitoreo situados a continuación de la barrera en la dirección del flujo de agua, a una profundidad cercana a la base de la PRB, permiten indicar si se filtra agua por debajo de ésta.

### **F.1.2 Métodos de muestreo**

Se recomiendan métodos de muestreo a bajo flujo (velocidad a la que el agua se extrae del acuífero), normalmente de 0.1 a 0.5 l/min, dependiendo de las condiciones hidrogeológicas del sitio. El objetivo es el de bombear sin afectar demasiado al sistema hidrogeológico.

En algunos lugares en que las heterogeneidades geológicas son suficientemente diferentes en el intervalo de estudio, las zonas de mayor conductividad son preferibles para tomar las muestras. Se recomienda determinar algunos parámetros indicadores de



la calidad del agua antes de tomar las muestras, como el pH, la conductancia específica, el oxígeno disuelto, potencial de oxidación reducción, temperatura y turbidez.

Generalmente, el tiempo y volumen requerido para la estabilización de estos parámetros son independientes de la profundidad del pozo, y de su volumen para bajos caudales de muestreo. Las variables más importantes son el diámetro del pozo, el aparato de muestreo, la hidrogeoquímica, la velocidad de bombeo, y si los instrumentos son portátiles o específicos.

El muestreo siempre ha de hacerse desde el pozo en el que se espera que haya menos contaminación al que se espera que contenga mayor contaminación, para minimizar la posible contaminación cruzada de las muestras que podría ocurrir como resultado de una descontaminación inadecuada del equipo de muestreo. Las muestras se han de tomar y almacenar de acuerdo a la volatilidad de los analitos.

### **F.1.3 Frecuencia de muestreo**

La frecuencia en la toma de muestras se basa en las características hidrogeológicas del acuífero, la proximidad de receptores como pozos de abastecimiento de agua, y el riesgo supuesto por los contaminantes. En general, si la velocidad del agua subterránea es baja las muestras pueden ser recogidas con menor frecuencia que cuando las velocidades son mayores. Normalmente, un control cada 4-6 meses es apropiado, al menos inicialmente, para muchos casos, con algunas variaciones para situaciones en que el agua fluye a velocidades muy altas o muy bajas.

### **F.1.4 Bypass y formación de productos no deseados**

El principal objetivo del programa de monitoreo es determinar si la barrera de tratamiento cumple con los objetivos propuestos de remediación del agua subterránea. Algunos cambios en el comportamiento del agua pueden provocar un cortocircuito de ésta a través de la PRB: la pluma puede atravesar por encima o por debajo de la barrera debido a cambios en la hidráulica.



## **F.2 Métodos avanzados de monitoreo**

Estos métodos incluyen la evaluación de parámetros físicos, químicos y mineralógicos en función del tiempo. Se verifica que el emplazamiento del pozo es adecuado para detectar la pérdida de reactividad, la disminución de permeabilidad, el decrecimiento del tiempo de residencia del contaminante en la zona de reacción, y el cortocircuito o la filtración en el embudo de la barrera. Además, en cuanto al monitoreo de los contaminantes y de los parámetros generales de calidad del agua, se recomienda la determinación de los productos de degradación de los contaminantes, precipitados, parámetros hidrológicos y geoquímicos.

### **F.2.1 Métodos de muestreo**

Los pozos de monitoreo pueden ser insertados en la zona reactiva de la barrera fácilmente y con precisión en un diseño de “Pantalla y puerta”. En algunas instalaciones de este tipo se ha conseguido suspendiendo los pozos en una estructura de metal, que se retira durante el relleno del material de tratamiento.

Los mismos puntos de monitoreo pueden ser usados por trazadores para evaluar los cambios en la permeabilidad. La colocación de estos puntos de monitoreo requiere una caracterización detallada del lugar para determinar la dirección del flujo, la velocidad y las heterogeneidades del sistema.

### **F.2.2 Frecuencia de muestreo**

La frecuencia del monitoreo avanzado está supeditada a las condiciones hidrogeoquímicas específicas del sitio, el diseño del sistema y los objetivos de muestreo, que han de ser especificados antes de la instalación del sistema.



### **F.2.3 Degradación y transformación del contaminante**

Es importante evaluar o confirmar que las transformaciones o degradaciones deseadas para las especies contaminantes ocurre cuando la pluma atraviesa la zona reactiva. Además, estos productos de degradación pueden ser también contaminantes. Los resultados demuestran que la mayor parte del tratamiento tiene lugar en la primera mitad de la celda o del material reactivo.



## **ANEXO G: ALGUNAS TIPOLOGÍAS DE CONSTRUCCIÓN**

### **G.1 Construcción de paredes de contención**

Comúnmente los métodos de construcción usan una de las siguientes alternativas[16]:

- Excavar zanjas usando fluidos capaces de solidificar y formar una barrera o bien fluidos que después de excavar la zanja son sustituidas por otro material capaz de solidificar (lechada).
- Formar una ranura delgada para conducir una viga hacia la tierra, después consecutivamente retroceder la viga y rellenar el espacio formado con una pasta gruesa.
- Introducir elementos fuertes dentro de la tierra (pilas de láminas de acero).

### **G.2 Tipología de construcción mediante chorro a alta presión.**

Esta tecnología propone usar chorros a alta presión y bombas de chorro. El elemento cortante en la excavación de la zanja acostumbra a unirse al tubo de perforación por un conector de bisagras y un tubo flexible. El tubo perforador esta colgando de lado a lado dentro de la zanja mediante un mecanismo hidráulico por tal de poder conseguir la longitud apropiada de la excavación. La excavación de suelos de estrato de poca fuerza se puede llevar a cabo mediante unos chorros de pasta y para suelos de estrato de mucha fuerza la excavación se lleva a cabo mediante tubos de perforación movidos por un motor hidráulico[13].

Dependiendo del proceso de construcción y los requerimientos finales de la barrera, la pasta puede quedar también en la zanja después que la excavación sea completa y quede la forma final de la barrera (técnica de la fase simple) o bien puede ser reemplazada por el material final de la barrera (técnica de las dos fases).



Las ventajas principales del método a chorro son:

- Alta flexibilidad para variar y más grandes profundidades.
- Equipos de bajo peso.
- Método fácilmente aplicable usando equipos perforadores de poca profundidad.
- Bajos costes de instalación.
- Técnica de construcción simple.
- Espesor de barreras que pueden ser llevadas a lo mínimo.
- Facilidad para poder emplazar los materiales reactivos dentro de la zanja.



## ANEXO H: LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN

### H.1 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[5]:

- 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 substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

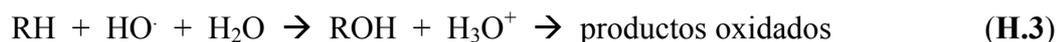
*Reacciones implicadas:*

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.H.1):



Los radicales HO· pueden reaccionar luego por dos vías: la oxidación de Fe(II) (Ec. H.2) (reacción improductiva), y el ataque a la materia orgánica (Ec. H.3):





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), esterés, hidrocarburos poliaromáticos (por ejemplo, naftaleno), PCP, productos del petróleo (por ejemplo BTEX), y pesticidas. Todos estos productos son muy difíciles de degradar, o permanecen un tiempo excesivo en el subsuelo[5].

Huang et al. (1993) resumieron las principales ventajas del uso del reactivo Fenton respecto otros procesos de oxidación:

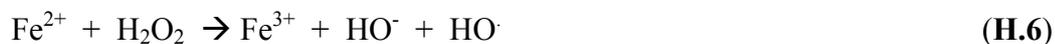
- No se forman compuestos orgánicos clorados durante la oxidación, como ocurre en la cloración. Los contaminantes tratados in-situ se convierten a compuestos inocuos como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , o  $\text{O}_2$ .
- Tanto el hierro como el peróxido de hidrógeno son baratos y no tóxicos.
- No se requiere luz como catalizador, y por lo tanto el diseño es mucho más simple que en los sistemas fotoquímicos.
- El  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.

A pH adecuados (entre 2 y 4), el proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de  $\text{HO}\cdot$ , pero un exceso de iones  $\text{Fe}^{2+}$ , puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo  $\text{H}_2\text{O}_2$  o el radical perhidroxilo.



Otras reacciones que se pueden producir son (Ec. H.4, Ec. H.5, Ec. H.6, Ec. H.7, Ec. H.8, Ec. H.9, Ec. H.10.):



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  $\text{OH}\cdot$ .

En presencia de un exceso de peróxido, la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  es pequeña con relación a la de  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que la reacción es más lenta. Ambos radicales, el  $\text{HO}\cdot$  y el  $\text{HO}_2\cdot$  reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ión ferroso con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es alta, y el  $\text{Fe(II)}$  se oxida a  $\text{Fe(III)}$  en segundos o minutos en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton con exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es esencialmente un proceso de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el  $\text{Fe(III)}$  o el  $\text{Cu(II)}$ , y se las conoce como reacciones tipo Fenton.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$  debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles, Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el  $\text{HO}\cdot$ . La relación peróxido/ $\text{Fe}$ /compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.



En laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que contiene 20% de hierro activo. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa, se forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos), que reaccionan muy lentamente con el  $\text{HO}^\cdot$ , y predomina la reacción improductiva.

### H.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  $\text{OH}^-$  como  $\text{H}^+$ , 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.

Por otra parte, se deben tomar medidas especiales durante el proceso ya que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede descomponerse fácilmente a  $\text{H}_2\text{O}$  vapor y  $\text{O}_2$ . Este podría provocar emisiones de VOCs y un aumento de la presión. Una ventaja de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es que el  $\text{O}_2$  producido podría estimular la actividad biológica aeróbica.

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.



### H.1.2 Tratamiento con reactivo Fenton

La oxidación directa de contaminantes orgánicos en suelos ha sido investigada previamente (Watts et al., 1990; Kelly et al., 1991; Tyre et al., 1991; Watts et al., 1991; Ravikumar and Gurol, 1994; Ho et al., 1995; Gates and Siegrist, 1995; Kakarla and Watts, 1997). [5] 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.

Típicamente se requiere un exceso de H $_2$ O $_2$  respecto los experimentos de tratamiento de soluciones acuosas, porque los constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo retienen y consumen los radicales OH $\cdot$  presentes.

Algunos estudios sugieren que la disolución (desorción) de contaminantes orgánicos en la fase acuosa es crucial para la oxidación rápida de estos contaminantes por el reactivo Fenton. La adsorción de los compuestos orgánicos en las partículas del suelo puede disminuir la velocidad de degradación o incluso hacerla imposible.

Estudios más recientes, muestran sin embargo, que las reacciones químicas agresivas inducidas por el reactivo Fenton son capaces de oxidar contaminantes orgánicos adsorbidos. Las velocidades de las reacciones en este caso son relativamente inferiores a las que ocurren en fase acuosa.

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, Watts et al. (1990) investigaron la oxidación de pentaclorofenol (PCP) en suelo con una solución de H $_2$ O $_2$  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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el Fe(II) contenido en los minerales del suelo.

La cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicada puede tener un efecto significativo en el tratamiento. Kelly et al. (1991) estudiaron la posibilidad del tratamiento de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) en suelo con reactivo Fenton. Se tomaron muestras de 10 g de suelo virgen con <sup>14</sup>C-benzo(a)pireno (BaP), y se trató con 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 33%. El 25% de PAH se convirtió a CO<sub>2</sub>, 50% se oxidó a compuestos no polares, y un 12% a productos oxidados polares. El incremento del volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0 a 4 mL incrementó linealmente la mineralización de PAH y disminuyó la oxidación a compuestos <sup>14</sup>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.

La velocidad de las reacciones Fenton depende ampliamente de la temperatura. Watts et al. (1991) estudiaron 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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).



### H.1.3 Oxidación con proceso de Fenton modificado:

La química Fenton en su forma clásica utiliza una solución acidificada de hierro (II) junto con una solución de peróxido de hidrógeno para promover la generación de radicales hidroxilo. La dificultad asociada al ajuste de pH en grandes volúmenes de subsuelo ha limitado la aplicación del proceso Fenton en tratamientos in-situ. Además, los efectos negativos de las bajas condiciones de pH en la biota producen impactos a largo término impidiendo los procesos potenciales de atenuación natural.

Los procesos Fenton modificado usan una combinación de catalizador de hierro quelado (sin adición de ácido) junto con peróxido de hidrógeno estabilizado para promover la generación de radicales hidroxilo bajo condiciones neutras de pH (pH=5-7) Además, se ha demostrado que la introducción de etanol en el suelo mejora la oxidación Fenton del antraceno hacia más metabolitos biodegradables.

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.

## H.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  $\text{KMnO}_4$  con los compuestos orgánicos produce dióxido de manganeso y dióxido de carbono o compuestos orgánicos intermedios (Ec. H.11)



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.

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. Además, el permanganato potásico es más estable y fácil de controlar.

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  $KMnO_4$ . Gates et al. (1995) compararon 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  $KMnO_4$  fue observada por West et al. (1997) 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.



### H.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.

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 aldehido, 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.

### **H.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.

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.

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. H.1):

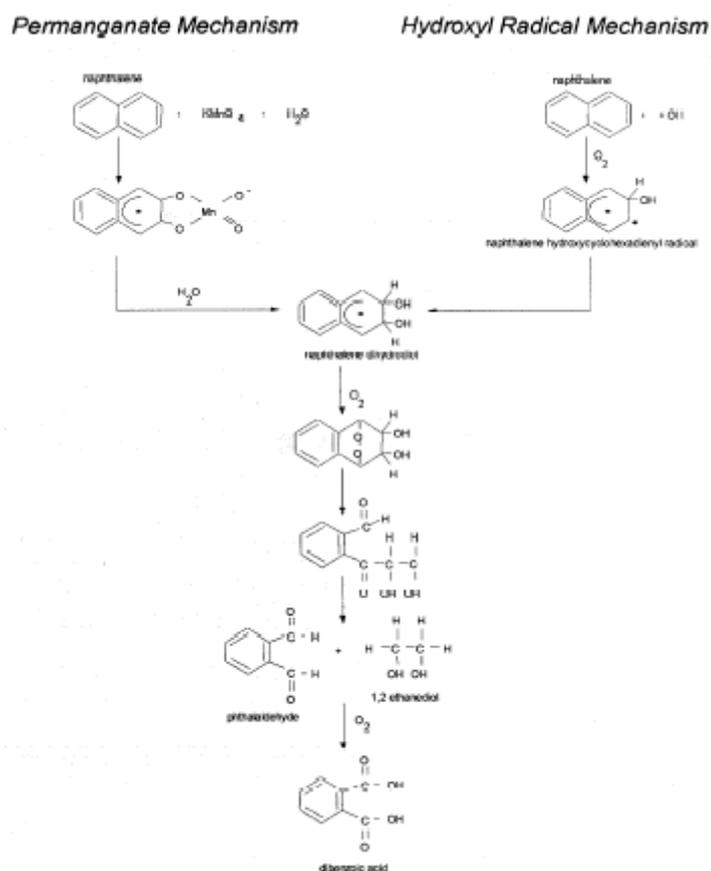


Fig. H.1 Esquema propuesto para la oxidación de naftaleno con permanganato y oxidación ultrasónica que produce radicales hidróxilo [8].



## **ANEXO I: EJEMPLO COMPARATIVO DEL COSTE PARA SISTEMAS DE BOMBEO Y TRATAMIENTO Y PRBs**

Se han realizado diversos estudios[19] para la determinación del coste para sistemas de bombeo y tratamiento y de PRB, basados en el análisis de:

- Costes medios de operación por año (referenciando el coste total de operación al número de años de funcionamiento).
- Costes de capital para tratar 4 m<sup>3</sup> de agua por año. Se encontró que estos costes dependían de la complejidad del acuífero, el tipo de contaminante, y los límites de contaminación del agua requeridos.

Coste medio anual de operación para tratar 4 m<sup>3</sup> de agua por año.

### **I.1 Conclusiones del estudio**

A las conclusiones que se han llegado con este estudio referente al diseño y factores de operación son las siguientes:

- Para los casos estudiados, el coste total de capital para PRBs era generalmente inferior que para bombeo y tratamiento (680.000€ frente a 2.000.000€ de media). No obstante, la decisión de un sistema bombeo y tratamiento y PRB ha de tener en cuenta el coste de ciclo de vida total para cada sistema, y no sólo los costes de capital. Por lo tanto, afectarán la hidrología, el tipo de contaminante, la extensión de la contaminación y los objetivos de remediación propuestos para tomar la decisión.
- El coste anual de operación en sistemas PRB incluyen los costes de monitoreo, y mantenimiento del sistema (sustitución del medio reactivo agotado y otras reparaciones). En los casos estudiados resultaron una media de 98.000€. No es posible comparar estos datos con el sistema bombeo y tratamiento, ya que, como se ha mencionado, se ha de incluir un análisis del ciclo de vida total para cada tipo de sistema.



- Se observan economías de escala cuando se tratan volúmenes relativamente grandes de agua anualmente mediante un sistema bombeo y tratamiento. En lugares en que se trató más de 75.800 m<sup>3</sup> de agua, el coste de capital y el coste anual de operación por volumen de agua resultaron ser inferiores a los lugares en que se trató menos cantidad de agua. El coste unitario para cada metro cúbico de agua tratada disminuye al aumentar el número de metros cúbicos totales tratados, es decir que a medida que se trata más metros cúbicos de agua, cuesta menos tratar cada metro cúbico adicional.

## **I.2 Valoración de los costes desglosados y comparación entre PRB y bombeo y tratamiento**

A continuación se describen los diferentes costes a escala de campo para una PRB con material reactivo de Fe, y se comparan con un sistema equivalente de bombeo y tratamiento, es decir que captura y trata la misma cantidad de agua que la que atraviesa una PRB. Básicamente, los costes se dividen en dos tipos[12]:

### *Costes de Capital*

Este incluye:

- Coste del medio reactivo, que puede ser estimado como 440-500€ por tonelada de hierro de valencia 0 Fe(0), siendo este el más ampliamente usado, considerando su densidad (2.83 kg/m<sup>3</sup>).
- Material y costes de construcción: representan un 15% del coste de capital total.

### *Costes de Operación y Mantenimiento (O&M):*

Son debidos a la necesidad de eliminación periódica de precipitados del medio reactivo, y regeneración de las secciones afectadas. Suponen un 1.3-5.2€ para cada 1000 litros de agua tratada. También han de tenerse en cuenta los costes de monitoreo y sustitución completa del medio reactivo: para un volumen de 12m x 3.6m x 1.2m de hierro cada 10 años, se tiene un promedio de 2.000.000€ para cada período de 30 años.



Usualmente, las PRB presentan unos costes anuales de O&M inferiores a los sistemas de bombeo y tratamiento, debido a la naturaleza pasiva de muchas instalaciones de PRB que se basan en el gradiente hidráulico natural del agua subterránea para mover los contaminantes hacia la zona reactiva. En cambio, los sistemas de bombeo y tratamiento deben incluir una serie de componentes como bombas, válvulas, trenes de tratamiento, etc., que conllevan costes de mantenimiento, reparación y sustitución de partes y piezas.

Los diferentes costes que pueden incurrir en la instalación de una barrera reactiva pueden ser los siguientes[19]:

- Costes de caracterización del emplazamiento
- Costes de diseño: incluyen pruebas, análisis estadístico y de datos, costes de modelización, comparación de alternativas y diseño de planos.
- Costes de construcción: incluyen los costes del medio reactivo, de la pantalla, de la puerta, del excavado, de movilización, de equipamiento, costes en seguridad y salud, costes de instalación y mano de obra, y disposición de materiales.
- Licencia inicial y honorarios.
- Costes de equipamiento de monitoreo.
- Costes anuales de monitoreo.
- Costes anuales de informes.
- Costes de monitoreo de los pozos acoplados a las PRB.
- Otros costos de monitoreo y muestreo.
- Otros costos anuales de O&M.

La tabla siguiente (Tabla I.1) muestra a modo de ejemplo los costos de capital de inversión y de operación y monitoreo, O&M para una instalación de PRB en NAS Moffett (Batelle, 1998). La PRB consiste en una puerta tipo zanja de 183 m de ancho, acoplada a una pantalla, colocados a una profundidad de 20 m. Se encontró que la mayor inversión de capital (4.900.000€) resultó en costes de construcción de la barrera. Los costes de O&M son de 72.000€, principalmente en monitoreo. Además, se asume que el hierro de la PRB ha de reemplazarse periódicamente (cada 10 años) a un coste de 267.000€ aproximadamente.



| Concepto  | Sub-total (€) | Coste total (€)   |
|---|---------------|-------------------|
| <b>Inversión de capital</b>   |               |                   |
| Test piloto   |               | 75.000            |
| Caracterización del sitio   |               |                   |
| - Caracterización hidrogeológica y química  | 100.000       | 117.820           |
| - Otras pruebas   | 17.820        |                   |
| Ingeniería de diseño  |               | 100.000           |
| Preparación del emplazamiento   |               | 115.258           |
| Construcción de la barrera  |               |                   |
| - Movilización  | 39.693        |                   |
| - Instalación de la zanja   | 557.812       |                   |
| - Rellenado de la barrera (incluido en hierro)                                    | 1.847.910     | 3.659.405         |
| - Construcción de la pantalla   |               |                   |
| Desmovilización   | 1.156.164     |                   |
| - Restauración de la superficie   | 39.693        |                   |
|   | 18.133        |                   |
| Instalación de los pozos de monitoreo   |               | 46.000            |
| Retirada de escombros on-site (tierra de la zanja)                                |               | 16.370            |
| Retirada de escombros off-site (asfalto)  |               | 387.989           |
| Restauración del suelo e informes posteriores a la construcción                   |               |                   |
| - Limpieza  | 6.032         | 122.053           |
| - Retirada de instalaciones temporales  | 81.021        |                   |
| - Otros costes  | 35.000        |                   |
| Costes administrativos, seguridad y salud   |               | 271.047           |
| Capital invertido total   |               | 4.910.942         |
| <b>O&amp;M</b>  |               |                   |
| Operaciones anuales (coste de monitoreo incluido)                                 |               | 72.278            |
| Mantenimiento (cada 10 años)  |               | 267.538           |
| <b>Valor Actual Neto al cabo de 30 años con una tasa real de retorno del 2.9%</b> |               | <b>14.382.000</b> |

Tabla I.1 Costes estimados para una PRB en NAS Moffet [19]

Debido a que las PRB son unas tecnologías de aplicación a largo plazo, la inversión de capital y el coste anual de O&M no pueden ser sumadas simplemente para obtener el coste total, si no que se calcula el Valor Actual Neto (VAN) para obtener el coste del ciclo de vida total de la PRB. A modo de comparación, la tabla I.2 muestra que el coste de un sistema equivalente de bombeo y tratamiento operando durante 30 años es de unos 17.000.000€, por lo que resulta un ahorro de 3.000.000€ al cabo de 30 años al instalar una PRB en lugar de un sistema de bombeo y tratamiento.



| Concepto  | Sub-total (€) | Coste total (€)   |
|---|---------------|-------------------|
| <b>Inversión de capital</b>   |               |                   |
| Caracterización del sitio   |               | 117.820           |
| Diseño ingeniería y modelización  |               | 100.000           |
| Preparación del emplazamiento   |               | 219.080           |
| Instalación de los pozos de extracción, y bombas                                  |               | 783.150           |
| Sistemas de tratamiento   |               | 85.771            |
| Costes distributivos  |               | 107.085           |
| <b>Capital invertido total</b>  |               | <b>1.412.086</b>  |
| <b>O&amp;M</b>  |               |                   |
| Sistema de operación y mantenimiento  |               | 460.000           |
| Monitoreo   |               | 170.000           |
| <b>O&amp;M total</b>  |               | <b>694.746</b>    |
| <b>Valor Actual Neto al cabo de 30 años con una tasa real de retorno del 2.9%</b> |               | <b>17.081.000</b> |

Tabla I.2 Costes estimados para bombeo y tratamiento en NAS Moffet [19]

### Conclusiones

Los costes de una PRB dependen de muchos factores, pero en general los más importantes son las dimensiones de la barrera y la profundidad del acuífero: cuánto mayores sean, mayor será el coste, ya que se necesitarán métodos de excavación más sofisticados (como tecnología de chorro de alta presión, fractura hidráulica, etc.) y por lo tanto también más caros.

El principal problema de una barrera reactiva es el de mantener su reactividad y aplicabilidad durante el tiempo suficiente para recuperar la inversión. Por esta razón, podría llegar a salir más caro la PRB que un sistema de bombeo y tratamiento equivalente. Si la barrera puede operar sin regeneración y sustitución durante 10 años o más, el valor actual neto de la PRB resulta inferior a su equivalente de bombeo y tratamiento. Este hecho se puede comprobar en los dos casos siguientes:



| Tipo de coste   | Dover AFB<br>(€) | NAS Moffet<br>(€) |
|---|------------------|-------------------|
| <b>Sistema P&amp;T</b>                                  |                  |                   |
| Inversión de capital                                    | 502.000          | 1.412.000         |
| Coste anual O&M   | 214.000          | 695.000           |
| VAN a los 30 años de operación (tasa de descuento 2.9%) | <b>4.857.000</b> | <b>17.081.000</b> |
| <b>PRB</b>  |                  |                   |
| Inversión de capital                                    | 947.000          | 4.911.000         |
| Coste anual O&M   | 148.000          | 72.000            |
| VAN a los 30 años, si la vida de la PRB es de 5 años    | 5.463.000        | 23.653.000        |
| VAN a los 30 años, si la vida de la PRB es de 10 años   | <b>4.618.000</b> | <b>14.382.000</b> |
| VAN a los 30 años, si la vida de la PRB es de 15 años   | 4.338.000        | 11.313.000        |
| VAN a los 30 años, si la vida de la PRB es de 20 años   | 4.123.000        | 9.119.000         |
| VAN a los 30 años, si la vida de la PRB es de 30 años   | 4.064.000        | 8.429.000         |

Tabla I.3 Estimación del VAN comparando PRBs frente a bombeo y tratamiento en Dover y NAS Moffet [19]

La reducción de los costes de operación resultantes de una PRB ha de ser suficiente para compensar los costes totales de capital invertido en la PRB. Aunque el año en que el valor actual de una PRB resulta inferior al sistema bombeo y tratamiento depende del sitio y características de la barrera, este periodo suele encontrarse entre 7 y 15 años.

Cuando la frecuencia de sustitución del medio reactivo (por ejemplo hierro) es menor, el valor actual de la PRB es menor, y el ahorro respecto un sistema bombeo y tratamiento es mayor.



## ANEXO J: ESTUDIOS REALIZADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL

### J.1 Cálculo de los límites de detección y de cuantificación (LOD, LOQ)

El límite de detección (LOD) del método de análisis es el valor a partir del cual es posible asegurar la presencia del compuesto. Para el análisis con espectrofotómetro es la absorbancia mínima a la cual el equipo es sensible. La expresión queda definida como (Ec. J.1):

$$\text{LOD} = X_{\text{blanco}} + 3S_{\text{blanco}} \quad (\text{J.1})$$

Donde  $X_{\text{blanco}}$  es la media de las absorbancias medidas para agua (blanco), y  $S_{\text{blanco}}$  es la desviación estándar de las mediciones realizadas para el mismo blanco ( $X_i$ ). S se expresa como (J.2):

$$S = (\Sigma(X_i - X)^2 / (N-1))^{1/2} \quad (\text{J.2})$$

Donde N es el número de blancos analizados.

El límite de cuantificación (LOQ) es la cantidad más pequeña de analito presente en una muestra que puede detectarse de forma exacta. La expresión queda definida como (Ec. J.3):

$$\text{LOQ} = X_{\text{blanco}} + 6S_{\text{blanco}} \quad (\text{J.3})$$

En nuestro estudio se han tomado seis lecturas de blanco, en la siguiente tabla se muestran los valores de absorbancia medidos, la media, la desviación estándar y los LOQ y LOD resultantes (Tabla J.1).

|                         |           |           |           |            |           |           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| <b>Absorbancia(u.a)</b> | 1,2016E-4 | 2,9564E-4 | 1,0777E-4 | -2,9564E-4 | 1,3256E-4 | 3,9101E-5 |
| <b>X</b>                | 6,6599E-5 |           |           |            |           |           |
| <b>S</b>                | 1,9665E-4 |           |           |            |           |           |
| <b>LOD</b>              | 6,5650E-4 |           |           |            |           |           |
| <b>LOQ</b>              | 1,2465E-3 |           |           |            |           |           |

Tabla J.1 Determinación de los límites de detección y de cuantificación.



## J.2 Representación de los modelos matemáticos para la cinética de adsorción

Seguidamente se muestran en la tabla J.2 y J.3 los diferentes modelos matemáticos estudiados para cada PAH y cada material adsorbente (carbón activo F 400 y resina MN-200).

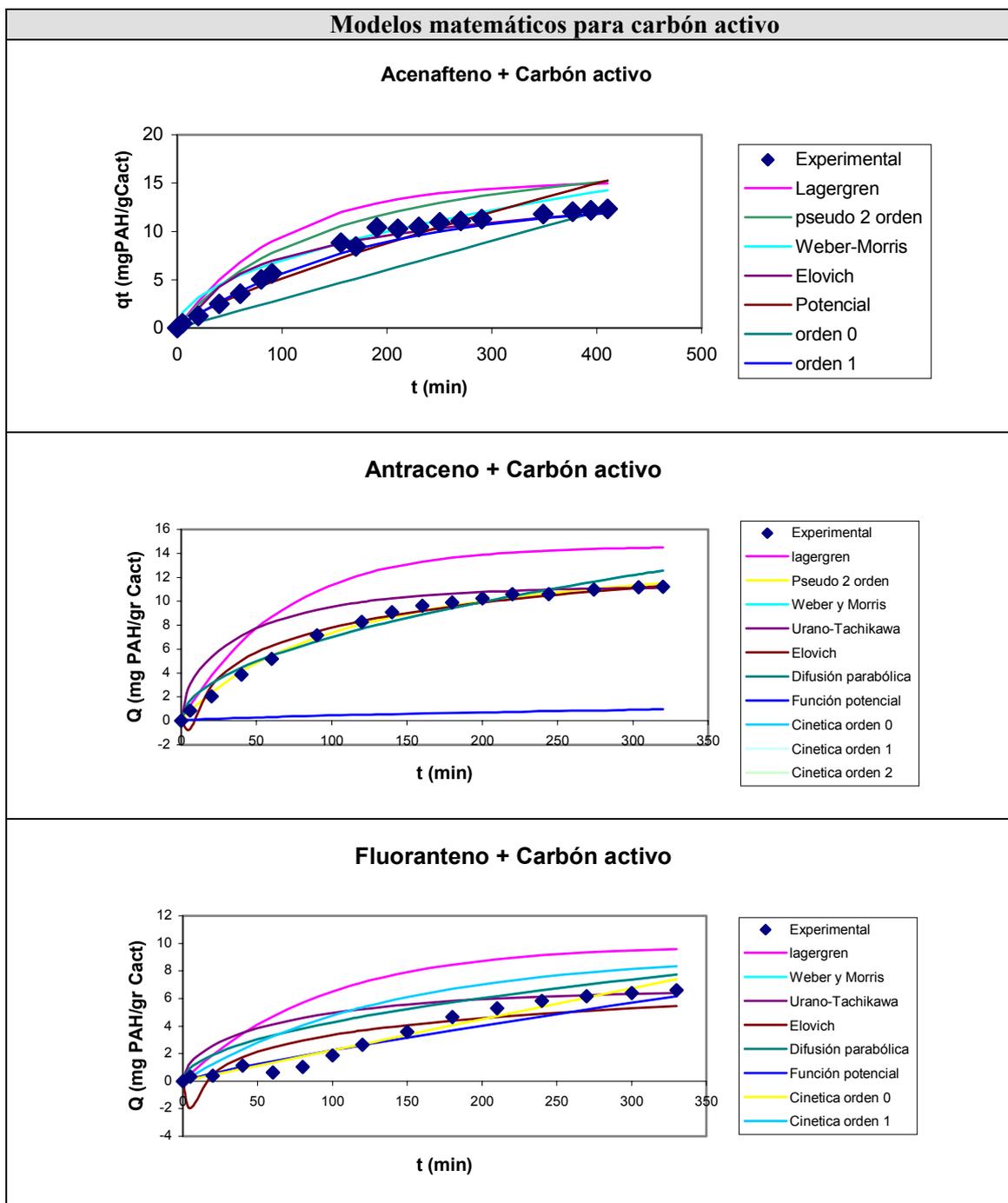


Tabla J.2 Representación de los diferentes modelos matemáticos estudiados para cada PAH con carbón activo F 400.



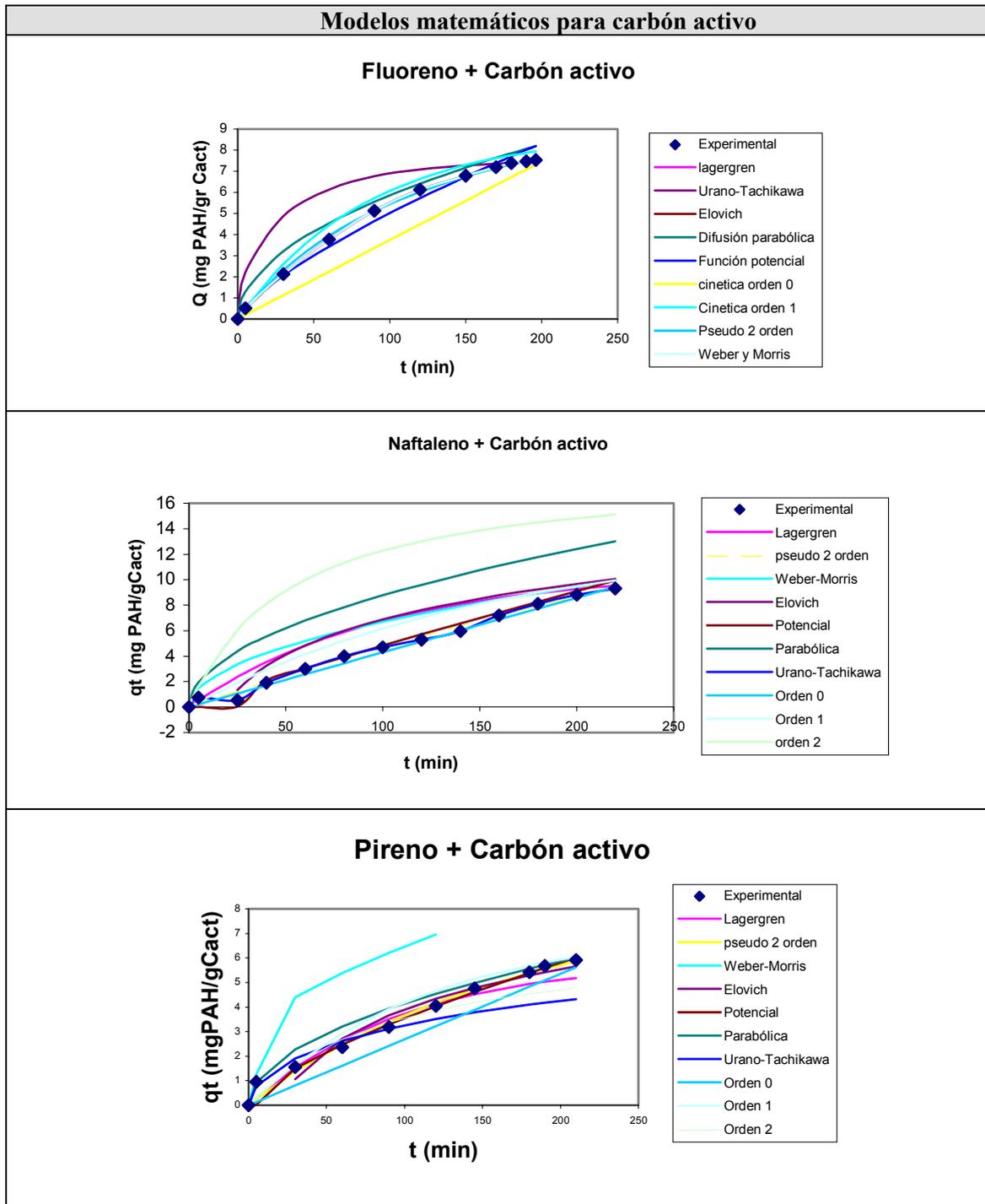


Tabla J.2 Representación de los diferentes modelos matemáticos estudiados para cada PAH con carbón activo F 400.



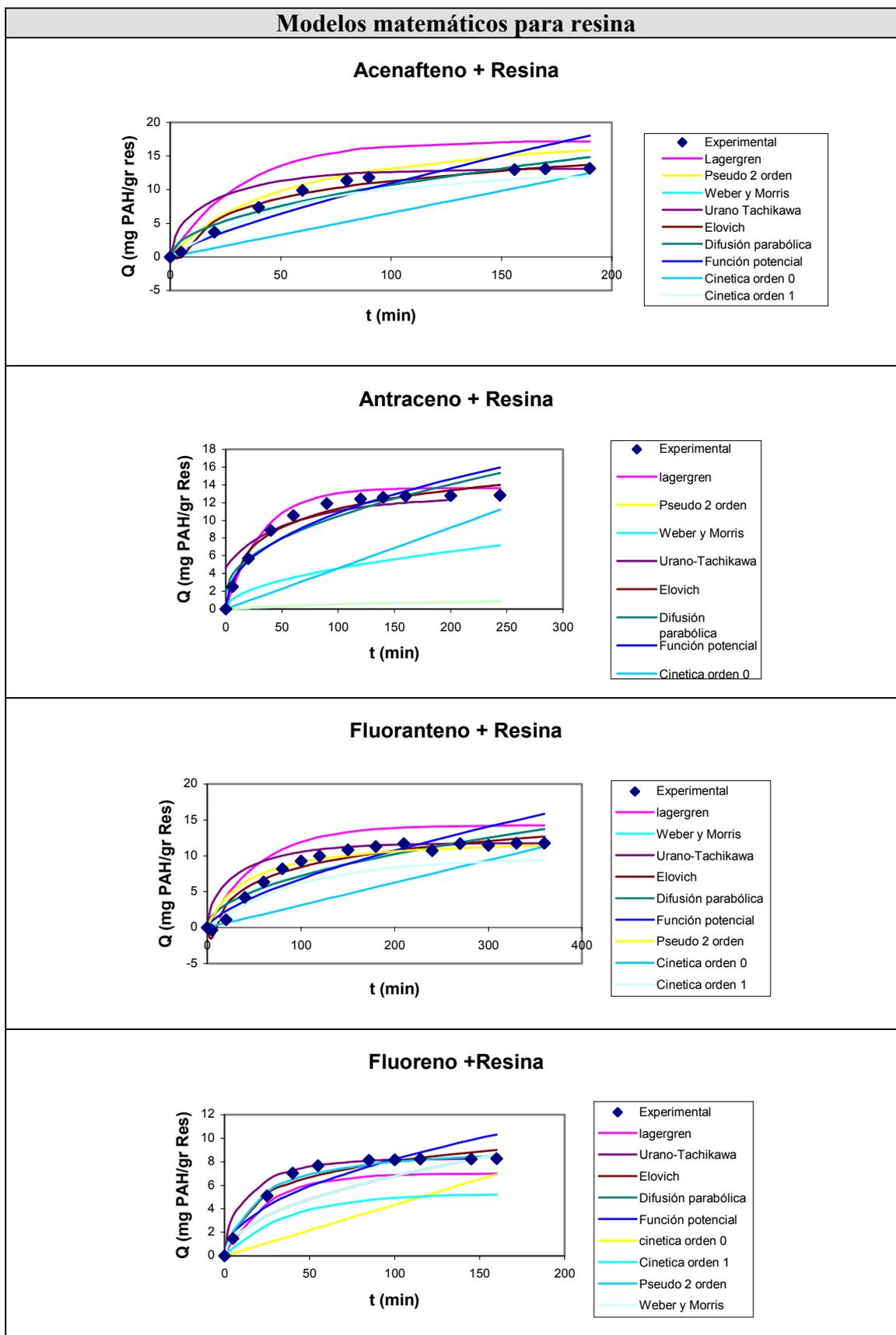


Tabla J.3 Representación de los diferentes modelos matemáticos estudiados para cada PAH con resina MN-200.



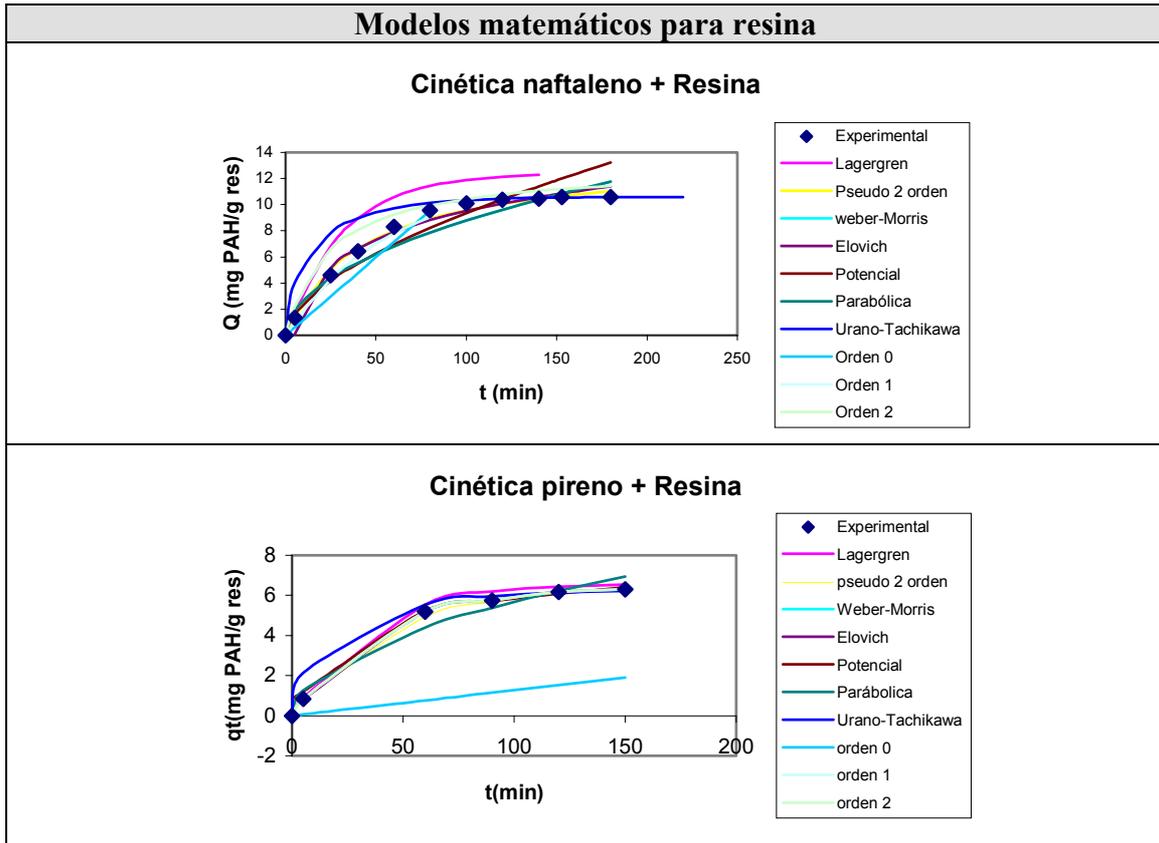


Tabla J.3 Representación de los diferentes modelos matemáticos estudiados para cada PAH con resina MN-200.



### J.3 Experimentos de adsorción en columna

Seguidamente se muestran los gráficos  $C/C_0$ - $V$  de adsorción para fluoranteno de 6,15 ppm de concentración con 0,2g de carbón activo (Fig. J.1), fluoranteno de 9,5 ppm con 0,04 g de resina (Fig. J.2), antraceno de 16 ppm y 0,05 g de resina (Fig. J.3).

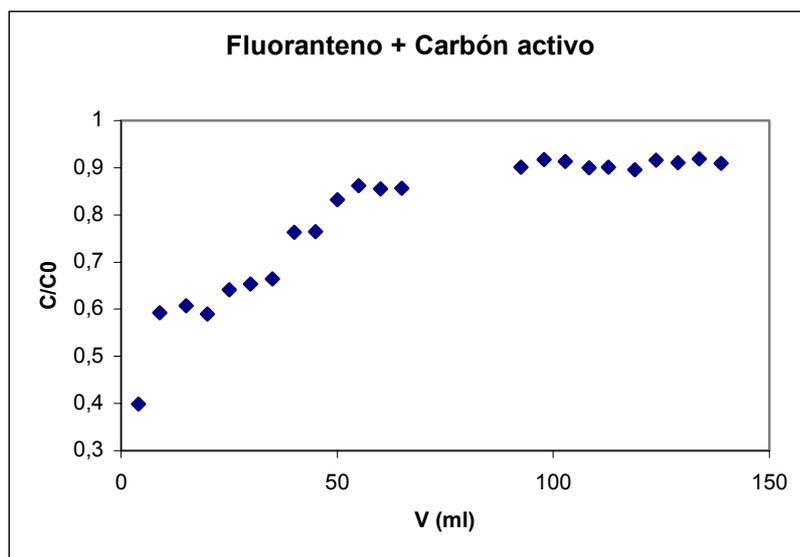


Fig.J.1 Adsorción en continuo para fluoranteno de 6,15 ppm con 0,2 g de carbón activo:  $C/C_0$  versus  $V$ .

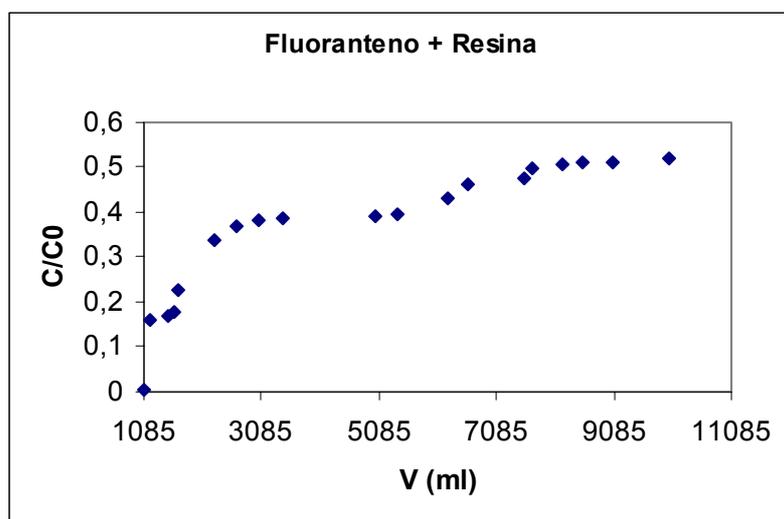


Fig. J.2 Adsorción en continuo para fluoranteno de 9,5 ppm con 0,04 g de resina:  $C/C_0$  versus  $V$ .



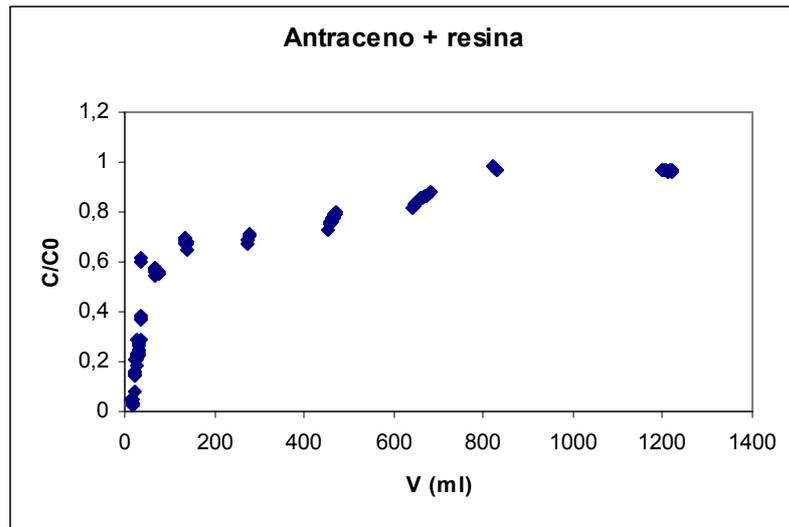


Fig. J.3 Adsorción en continuo para antraceno de 16 ppm con 0,05 g de resina: C/C0 versus V.

En las páginas siguientes se muestran las fichas técnicas de los materiales adsorbentes utilizados en este estudio: carbón activo F 400 y resina MN-200.



## Tratamiento Agua Potable y de Proceso

# Filtrisorb® F300 y F400



### APLICACIONES

Los **FILTRASORB® F 300 y F 400** se recomiendan para la eliminación, en general, de los componentes orgánicos del agua.

Esto incluye: - contaminantes orgánicos  
- pesticidas  
- microcontaminantes  
- ácidos húmicos.

### CARACTERÍSTICAS Y VENTAJAS

Los **FILTRASORB® F 300 y F 400** ofrecen al usuario las siguientes características y ventajas:

| Características                          | Ventajas para el usuario  |
|--|---|
| • Superficie interna muy elevada         | • Máxima eficiencia y largo tiempo de vida.   |
| • Amplia gama de tamaños de poro         | • Los contaminantes orgánicos son eliminados del agua.  |
| • Son reactivables                       | • <b>F 300 y F 400</b> son utilizados y reactivados en cientos de plantas de agua en todo el mundo.   |
| • Exactitud en el proceso de fabricación | • Los <b>FILTRASORB®</b> se fabrican a partir de grados seleccionados de carbón bituminoso, asegurando el mantenimiento de una calidad constante. |

### ESPECIFICACIONES

|                                      | F 300     | F 400     |
|--------------------------------------|-----------|-----------|
|                                      | 8×30      | 12×40     |
| Índice de yodo, mínimo               | 950       | 1050      |
| Índice azul de metileno, mínimo      | 230       | 260       |
| Tipo de Malla, Serie de Tamices U.S. |           |           |
| > 8 malla (2,36 mm), %, máximo       | 15        | —         |
| > 12 malla (1,70 mm), %, máximo      | —         | 5         |
| < 30 malla (600 µm), %, máximo       | 4         | —         |
| < 40 malla (425 µm), %, máximo       | —         | 4         |
| Tamaño efectivo, mm                  | 0.8 - 1.0 | 0.6 - 0.7 |
| Índice de abrasión, mín.             | 75        | 75        |
| Humedad en el empaçado, % máx.       | 2         | 2         |

(las anteriores especificaciones se basan en métodos de análisis de Chemviron Carbon, cuyas copias están disponibles bajo demanda).

### PROPIEDADES TÍPICAS

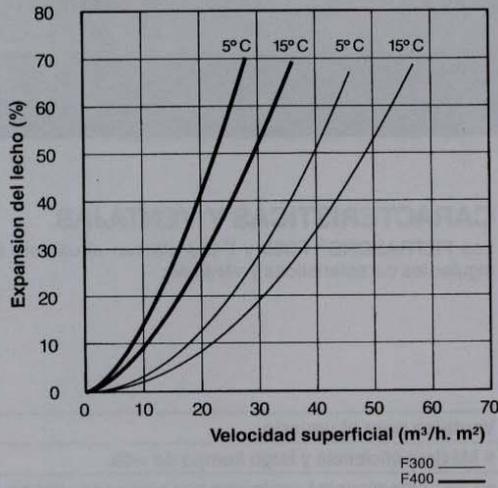
|   | F 300 | F 400 |
|---|-------|-------|
| Area superficial total (N <sub>2</sub> método BET) m <sup>2</sup> /g. | 1000  | 1100  |
| Densidad del lecho (contralavado y drenado), kg/m <sup>3</sup>        | 460   | 425   |
| Densidad de partícula (humedecido en agua), g/ml.                     | 1.2   | 1.2   |
| Diámetro medio de partícula, mm.                                      | 1.6   | 1.0   |
| Coefficiente de uniformidad   | 1.8   | 2.0   |
| Porcentaje de adsorción de fenol en 1 mg/l                            | 4.3   | 4.5   |
| Adsorción de detergente (TPBS) en 1 mg/l. (expresado en mg/g.)        | 150   | 200   |
| Adsorción de micropoluentes: Antracina en 1 mg/l. expresado en mg/g.  | 15    | 15    |
| Lindano en 1 mg/l. expresado en mg/g.                                 | 35    | 35    |
| Tolueno en 1 mg/l. expresado en mg/g.                                 | 85    | 95    |

(\*) Brunauer, Emmett and Teller: L. Am. Chem. Soc. 60. 309 (1938).  
® REGISTERED TRADEMARK

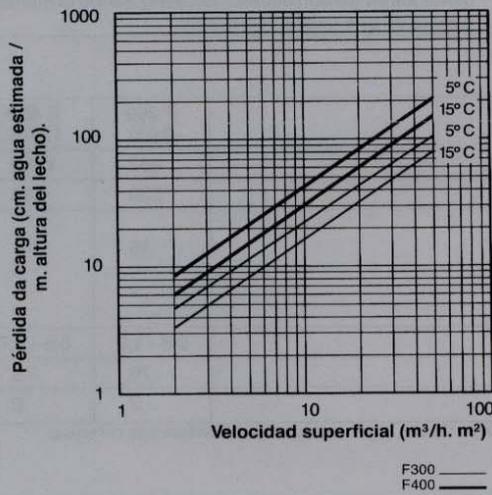




1. Expansión del lecho del carbón activo, lavado a contracorriente y clasificado



2. Pérdida de carga del caudal descendente a través de un lecho lavado a contracorriente y clasificado.



## INFORMACION DE DISEÑO

Se sugieren los siguientes parámetros de diseño para el F300 y el F400:

Altura del lecho de carbón : 75cm. mínimo  
 Velocidad superficial : 5 - 20 m³/h. m²  
 Rebosadero : a un 20% min. de la altura del lecho de carbón

Contralavado y pérdida de carga: ver gráficas 1 - 2.

## REACTIVACION

Los carbones Filtrasorb han sido fabricados especialmente para su reactivación térmica, con el fin de ser reutilizados. Los usuarios pueden instalar sus propios sistemas de reactivación o reactivar sus carbones en uno de los centros de reactivación de Chemviron Carbon.

## EMBALAJE

Los FILTRASORB® están disponibles en:  
 - Sacos de polietileno de 4 pliegos, 25 kgs. peso neto  
 - Big. bags de 400 - 500 kgs.  
 - Cisternas

## PRECAUCION

Deben seguirse los procedimientos para entrar en espacios reducidos, en el caso de que un trabajador tenga que meterse en un depósito conteniendo carbón.

N.B.: Chemviron Carbon se reserva el derecho de cambiar las especificaciones del producto sin previo aviso.

Reservados todos los derechos de impresión en parte o íntegramente, sin la previa autorización de Chemviron Carbon.

**U.K.**  
**CHEMVIRON CARBON**  
 Number One Southlink  
 Oldham OL4 IDE  
 United Kingdom  
 Tel. (061) 6285000 - Telex 666856  
 Telefax (061) 6285111

**Germany**  
**CHEMVIRON CARBON**  
 Robert-Koch-Straße 5-7,  
 D - 6078 Neu-Isenburg  
 Tel. (06102) 3094-0 - Telex  
 4-185327  
 Telefax (06102) 3094-33

**Italy**  
**CHEMVIRON CARBON**  
 Centro Direzionale Colleoni  
 Palazzo Liocorno - Via Paracelso, 4  
 I - 20041 Agrate Brianza  
 Tel. (039) 632491 - Telex 320329  
 Telefax (039) 632499

**France**  
**CHEMVIRON CARBON**  
 Centre d'Affaires de CRETEIL L'ECHAT  
 Immeuble "Expansion"  
 9-11, rue Georges Enesco  
 F - 94008 Creteil Cedex  
 Tél. (1) 43 77 12 63 - Télex 262973  
 Télécopie (1) 43 99 94 47

**Benelux**  
**CHEMVIRON CARBON**  
 Boulevard de la Woluwe 60 bte 7  
 B - 1200 Bruxelles  
 Tél. (02) 773 02 11 - Télex 22481  
 Télécopie (02) 770 93 94

**España**  
 Representante oficial:  
**AGUAS DE LEVANTE**  
 C/Mallorca 270 Pral. 2º  
 E - 08037 Barcelona  
 Tel. (93) 487 40 41  
 Telefax (3) 215 43 49

**Chemviron  
 Carbon**



**PUROLITE**

**MACRONET MN-200**

PUROLITE ADSORBENT POLYMER FOR  
HIGH-EFFICIENCY SORPTION OF COMPLEX ORGANICS FROM SOLUTIONS

**TECHNICAL DATA**

**PRODUCT DESCRIPTION**

PUROLITE MACRONETS are special sorbents, highly and rigidly crosslinked in the swollen state, and thus characterized by very high internal surface areas, approaching those of activated carbons. As a result of their unique manufacturing technology they will retain their swollen-state porosity, and hence show little or no change in swelling with change of the permeating liquid, unlike the conventional polymeric sorbents. In some specialized applications the performance can be further enhanced by using MACRONETS with the increased polarity obtainable by the presence on the sorbent's internal surface of a minor amount of polar functional groups. MACRONETS are normally supplied in a hydrated form.

PUROLITE MACRONET MN-200 is particularly suitable for the efficient sorption of high molecular weight organic molecules with lipophilic properties as are typically found in waste waters from industrial processes. These include complex organics such as dyestuffs or pesticides.

One of the main advantages of this product is that it can in many cases be regenerated more easily than other materials. Where the loaded organics contain acidic functionality, it is often possible to desorb using hot aqueous or aqueous methanol alkaline regenerants. Use of hot water and/or steam is also effective for removing organic solvents. The addition of detergents to improve desorption can also be effective.

**TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS**

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| Polymer Matrix Structure                 | Crosslinked poly(styrene)          |
| Physical Appearance                      | Brownish-cream spherical beads     |
| Whole Bead Content                       | > 90%                              |
| Functional Group                         | Tert-amino                         |
| Shipping Weight                          | 700 g/l; 44 lb/ft <sup>3</sup>     |
| Screen Size Range (U.S. Standard Screen) | 16 $\frac{1}{2}$ - 50 mesh         |
| Particle Size Range                      | 5% max. > 1.2 mm; 1% max. < 0.3 mm |
| Moisture Content                         | 55 - 62%                           |
| Shrink/Swell Factor                      | ±5% Maximum                        |
| Specific Gravity                         | 1.04 g/ml                          |
| Surface Area                             | ~1000 m <sup>2</sup> /g            |
| Pore Volume                              | ~1.0 ml/g                          |
| Temperature Limitations                  | see below*                         |
| pH Range (stability)                     | 0 - 14                             |



#### J.4 Criterios de calidad del suelo en Cataluña. Gestión de suelos contaminados

En Cataluña se establecen unos niveles de concentración de contaminantes permitidos en el suelo, según los objetivos y las condiciones de aplicación establecidos en el trabajo de elaboración de los criterios provisionales de calidad del suelo en Cataluña (CQS). En la tabla siguiente, las concentraciones están expresadas en mg/kg de muestra de tierra seca (ppm) (Tabla J.4):

| PAH                  | Uso no industrial | Uso industrial |
|----------------------|-------------------|----------------|
| Naftaleno            | 5                 | 15             |
| Antraceno            | 100               | 1300           |
| Fenantreno           | 5                 | 10             |
| Fluoranteno          | 15                | 1000           |
| Benzo(a)antraceno    | 10                | 535            |
| Criseno              | 1.5               | 55             |
| Benzo(a)pireno       | 0.08              | 7.5            |
| Benzo(ghi)perileno   | 100               | 535            |
| Benzo(k)fluoranteno  | 50                | 535            |
| Indeno(123-cd)pireno | 50                | 535            |

Tabla J.4 Criterios provisionales de calidad del suelo en Cataluña: Concentraciones permitidas de PAHs.

Para caracterizar un suelo potencialmente contaminado, se ha de evaluar la gravedad de la contaminación y determinar las acciones correctivas necesarias. Este procedimiento se muestra de manera esquemática en la figura siguiente (Fig. J.4):



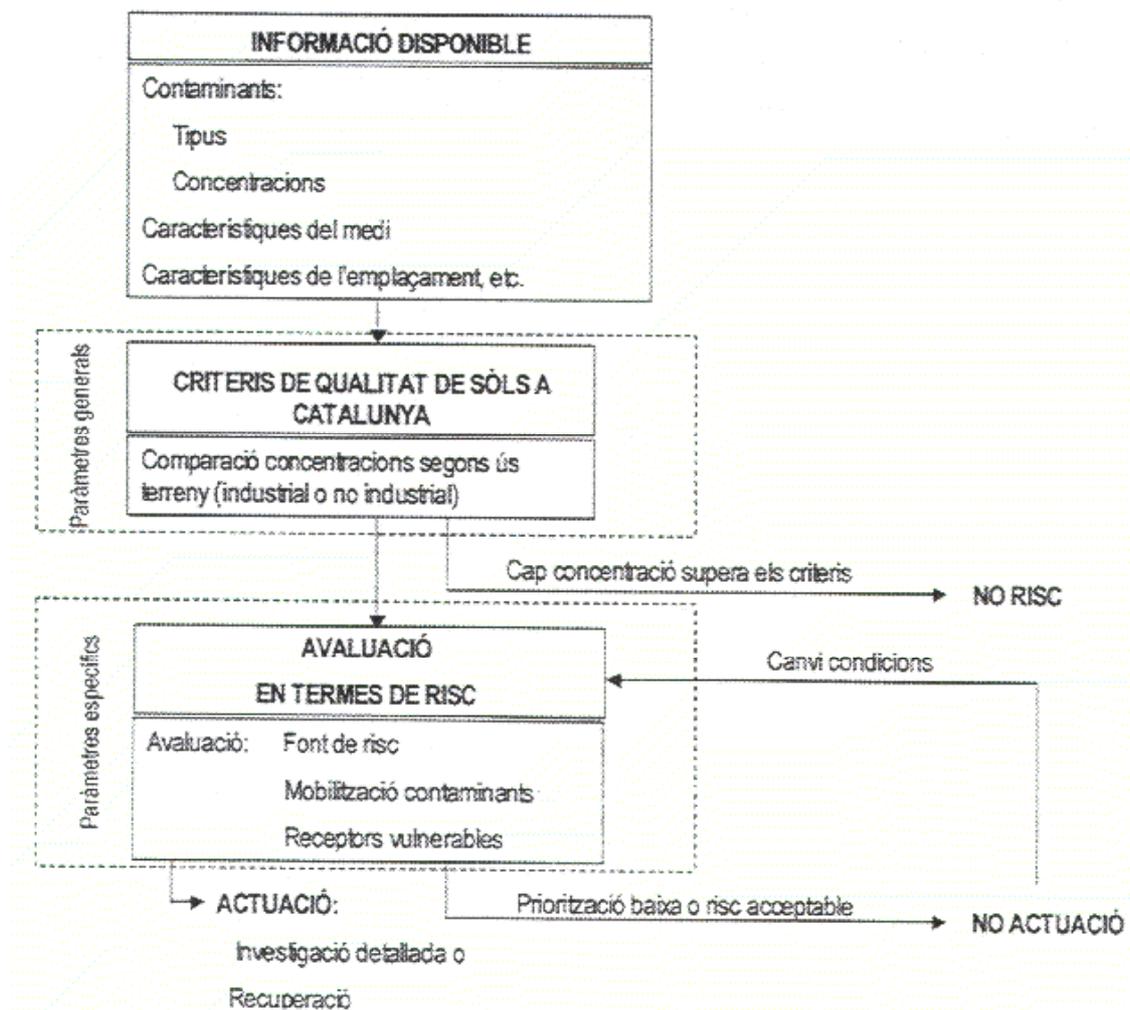


Fig. J.4 Gestión de suelos contaminados

La recuperación de un suelo contaminado ha de seguir un proceso técnico y es necesario realizar un análisis de riesgo simplificado o detallado. En algunos casos, si el riesgo es aceptable, aún y cuando se han superado las concentraciones de los criterios de calidad del suelo, no será necesario llevar a cabo ninguna acción correctiva, aunque sí se realizará un control periódico. La figura siguiente resume el proceso (Fig. J.5):



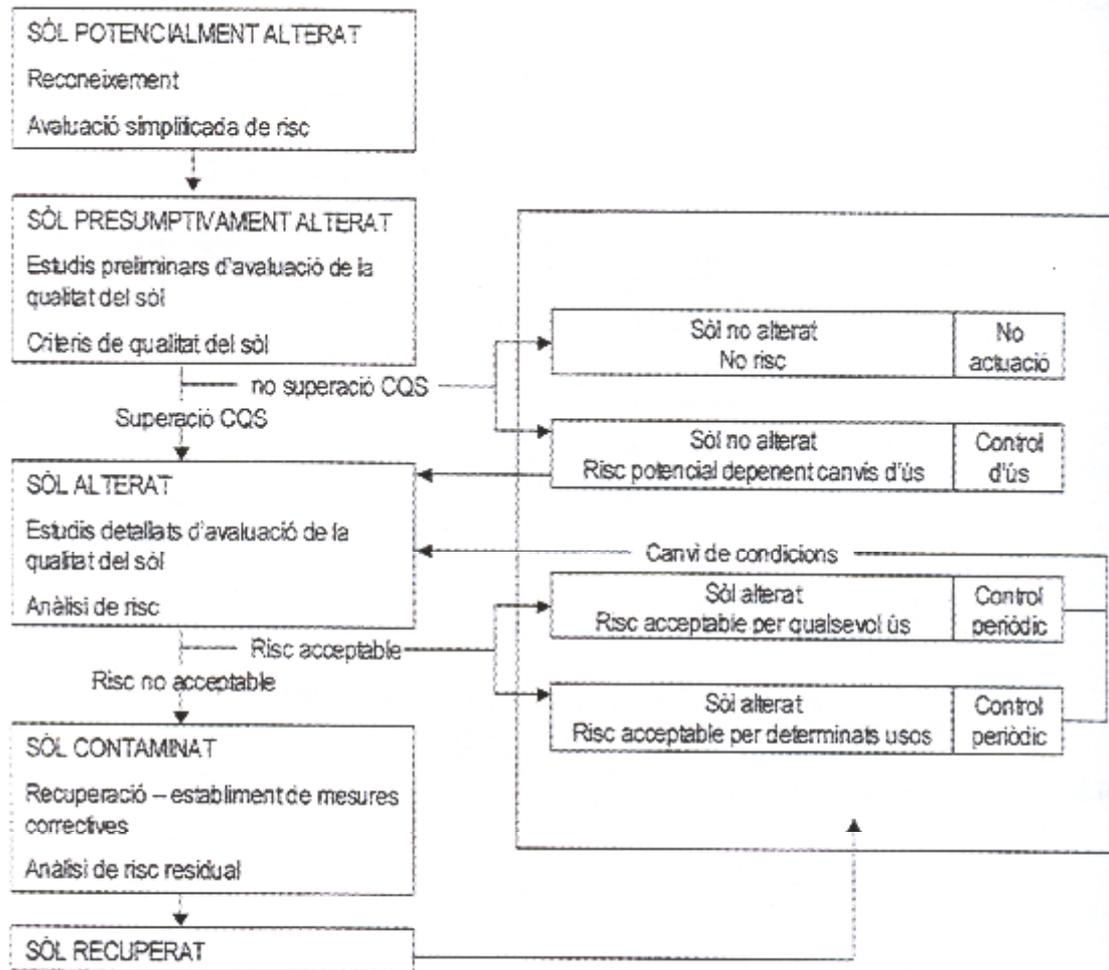


Fig. J.5      Proceso técnico de gestión de un suelo contaminado



## ANEXO K: FOTOGRAFÍAS

En este apartado se ilustran algunos de los equipos utilizados para la realización experimental del proyecto, así como los materiales adsorbentes y montajes realizados.

### K.1 Materiales adsorbentes: Resina MN-200 y Carbón activo F 400



### K.2 Agitador magnético calefactor



### K.3 Agitador rotativo de tubos



### K.4 Bombas peristálticas



## K.5 Montaje del sistema de columnas en continuo



## BIBLIOGRAFÍA

### ARTÍCULOS DE REVISTAS

- [1] 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.
- [2] CHARLES REETER. *Advances in Permeable Reactive Barrier Technologies*. Naval Facilities Engineering Command. Washington, 2002.
- [3] ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM. U.S. Department of Defense. *Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites*, 2003.
- [4] FEIJOO Gumersindo, LEMA Juan Manuel, MOREIRA María Teresa. *Recuperación do litoral contaminado por fuel mediante técnicas de biorremediación*. Esc. Técnica Superior de Enxeñaría Universidade de Santiago de Compostela. Dpto. Enxeñaría Química, 2003.
- [5] 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.
- [6] JIAN – YING, H ET COLL. *Adsorptive Characteristics of aromatic pesticides in water on powdered activated carbon*. *Wat. Res.* Vol 32 (9), 1998, p 2593 – 2600.



- [7] K ANOOP KRISHNAN, A SHEELA AND TS ANIRUDHAN. *Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Vol. 78, 2003, p. 642–653.
- [8] 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.
- [9] MARVIN D. PIWONI AND JACK W. KEELEY. *Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites*. United States Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Research and Development Ground Water Issue, 1990.
- [10] MITALI SARKAR, PRADIP KUMAR ACHARYA, AND BHASKAR BHATTACHARYA. *Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters*. Department of Chemistry, University of Kalyani. Journal of Colloid and Interface Science. Vol 266, 2003, p. 28–32.
- [11] NEWCOMBE, G; DRIKAS, M; HAYES, R. *Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II Effect on pore volume distribution and adsorption of 2 methylisoborneol*. Wat. Res. Vol 31(5), 1997, p 1065-1073.
- [12] RADISAV D. VIDIC, PH.D. AND FREDERICK G. POHLAND, H.D. *Treatment Walls*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC). Pittsburgh, PA, University of Pittsburgh. Department of Civil and Environmental Engineering, 1996.



- [13] 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
- [14] ROY J. IRWIN. *Environmental contaminants encyclopedia PAHs entry*. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, National Park Service 1997.
- [15] S. R. LOGAN. *Fundamentos de cinética química*. Univ. Of Ulster. Edición Addison Wesley, 1996, p. 143-145.
- [16] 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.
- [17] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA. *Medi ambient i tecnologia. Guia ambiental de la UPC*. Edicions UPC, 1998.
- [18] 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
- [19] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE. *Cost Analyses for Selected Groundwater Cleanup Projects: Pump and Treat Systems and Permeable Reactive Barriers*. Washington, 2001.
- [20] V. P. VINOD and T. S. ANIRUDHAN. *Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay*. University of Kerala, Kariavattom. Department of Chemistry , India, 2003.



