

Tesis Doctoral

Ingeniería Energética, Química y Ambiental

**Desarrollo de Tecnologías de Recuperación de
Subsuelos Contaminados por Hidrocarburos
Derivados del Petróleo**

Autor: Emilio Ritoré Alonso

Directores: José Usero García y José Morillo Aguado

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

2021



Tesis Doctoral
Ingeniería Energética, Química y Ambiental

Desarrollo de Tecnologías de
Recuperación de Subsuelos
Contaminados por Hidrocarburos
Derivados del Petróleo

Autor:

Emilio Ritoré Alonso

Directores:

José Usero García

José Morillo aguado

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

Tesis doctoral: Desarrollo de Tecnologías de Recuperación de Subsuelos Contaminados por Hidrocarburos Derivados del Petróleo

Autor: Emilio Ritore Alonso

Tutor: José Usero García

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a los Profesores Doctores José Usero García y José Morillo Aguado su dedicación y dirección para hacer posible este trabajo. Muchas gracias por ofrecerme esta oportunidad de hacer lo que me gusta, confiar en mí y guiarme durante todo el camino.

De igual manera agradecer a todos los miembros del Departamento de Suelos y Aguas Subterráneas de Inercó Inspección y Control S. A. por la ayuda brindada.

También me gustaría agradecer la colaboración de María del Carmen Arnaiz Franco, Juan José Martín y Jesús Ferrera, que me apoyaron en todo momento, aportando posibles soluciones a todos los problemas acontecidos.

Y, por último, dar las gracias a los compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, en especial a Gracia María Cabello González y Sergio Jesús Navas Herrera, por estar presentes en el día a día.

Financiación

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la financiación recibida por Inerco Inspección y Control S. A., a través del proyecto de investigación PI-1790/43/2018. Este proyecto fue incentivado por la Corporación Tecnológica de Andalucía (CTA) y parcialmente financiado por IBERDROLA S. A.

Resumen

Los hidrocarburos derivados del petróleo se han convertido en un recurso indispensable para la producción de energía y de numerosos productos químicos. Su uso frecuente y masivo hace que supongan un importante peligro para el medio ambiente y la salud de las personas, debido a su elevada toxicidad y persistencia.

Cuando los hidrocarburos del petróleo son vertidos accidentalmente en el suelo se infiltran hacia capas más profundas, pudiendo llegar hasta las aguas subterráneas. Además, parte de ellos se pueden volatilizar contaminando al aire circundante del vertido. La contaminación de las aguas, suelo y aire cercano a las poblaciones humanas suponen un gran riesgo para la salud de las personas y el medio ambiente en general.

Estas consideraciones han determinado la realización de esta Tesis Doctoral en la que se pretende adquirir nuevos conocimientos sobre técnicas de recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo. Para lograr este objetivo, se propone el uso de tres técnicas de remediación in situ: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación. Estas técnicas se utilizan en la actualidad, ya que permiten conseguir elevados rendimientos de depuración y, además, son simples, baratas y seguras.

En esta Tesis Doctoral se han realizado una serie de ensayos en laboratorio, que han consistido en tomar un conjunto de muestras de suelos naturales, se han contaminado con hidrocarburos y, posteriormente, se han aplicado las tres técnicas de depuración estudiadas para determinar los rendimientos alcanzados, así como los factores que intervienen, tales como: tipo de producto de depuración utilizado, características del suelo (textura, contenido en materia orgánica, etc.) y tipos de hidrocarburos.

Como contaminante de los suelos naturales se ha seleccionado a una mezcla compuesta por gasolina y diésel, ya que estos combustibles son ampliamente utilizados, son contaminantes habituales de las aguas subterráneas y el suelo, tienen elevadas toxicidad y peligrosidad y están compuestos por una amplia variedad de hidrocarburos.

Para los ensayos de lavado con surfactantes se han seleccionado a cuatro tipos

diferentes (Brij 35, dodecibencenosulfonato sódico, dodecilsulfato sódico y Tween 80) que presentan las siguientes características: tienen alta capacidad de solubilizar compuestos orgánicos hidrófobos y elevada biodegradabilidad, son baratos y representativos de las diferentes familias de tensoactivos. Por otro lado, se han escogido a los tres oxidantes que más frecuentemente se utilizan en estudios de remediación de suelos contaminados por hidrocarburos (agua oxigenada, persulfato y permanganato). Por último, en los ensayos de biorremediación se han tratado a los suelos contaminados con seis tipos de disoluciones, que presentan las siguientes características: son fáciles de obtener (en la mayoría de los casos son efluentes líquidos industriales) y contienen microorganismos y/o nutrientes para el crecimiento de los mismos. Las disoluciones escogidas fueron efluentes procedentes de la deshidratación de Fangos de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Tablada (Sevilla), excedente de levaduras de la fábrica de Heineken (Sevilla), decantador secundario de EDAR de Cepsa Química (Huelva), reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química, decantador secundario de la EDAR de Refinería La Rábida (Huelva) y reactor biológico de la EDAR de Refinería La Rábida.

Los resultados obtenidos en los ensayos con surfactantes indican que la textura del suelo es un factor relevante (generalmente se reduce la eliminación de hidrocarburos en suelos con elevados porcentajes de partículas de pequeño tamaño). En cambio, en términos generales, el contenido previo de materia orgánica del suelo es un factor poco importante. El dodecibencenosulfonato sódico es el surfactante con el que se obtienen los mejores rendimientos de eliminación de hidrocarburos, aunque se pueden mejorar los resultados si, en lugar de un solo surfactante, se emplean mezclas de surfactantes aniónicos-no iónicos.

Los resultados de los ensayos con oxidantes químicos revelan que el permanganato es el oxidante con el que se consigue la mayor degradación de los hidrocarburos. También se obtuvo que la influencia, en los rendimientos de depuración, de la textura del suelo y de la materia orgánica varía notablemente en función del tipo de oxidante que se esté utilizando.

En los ensayos de biodegradación se comprobó que todos los efluentes utilizados mejoraron la capacidad de biodegradación natural de los suelos, siendo el efluente procedente del reactor biológico de la refinería con el que se consiguieron los mejores resultados. En estos ensayos se demostró que, al añadir nutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio) a los efluentes, se incrementa la

biorremediación de los hidrocarburos en el suelo.

Los resultados obtenidos en las tres técnicas de remediación estudiadas indican que los hidrocarburos de menor tamaño son más fáciles de eliminar que los más pesados. Además, en general, los hidrocarburos aromáticos también se eliminan más fácilmente que los alifáticos.

Por último, se ha elaborado una guía para el diseño de un plan de remediación del suelo de una zona contaminada por hidrocarburos del petróleo, basada en tecnologías de depuración in situ, en la que: 1) se describe cómo debe realizarse una evaluación inicial de las características del suelo y del tipo de contaminación por hidrocarburos, con objeto de determinar si es recomendable utilizar una remediación in situ o ex situ de un suelo contaminado por hidrocarburos del petróleo. 2) se aportan una serie de criterios que permiten seleccionar cuál de los métodos de remediación in situ sería el más adecuado y se describen un conjunto de métodos de ensayo en laboratorio, que son de gran ayuda para establecer las mejores condiciones operatorias del método de recuperación seleccionado y 3) se describen los parámetros que se deben controlar, mientras que el método de remediación seleccionado este activo, para conseguir un adecuado funcionamiento del mismo, de manera que se consigan los objetivos de remediación propuestos.

Índice

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II. ANTECEDENTES	5
1. INTRODUCCIÓN	5
2. EL SUELO	7
2.1. <u>Composición del suelo</u>	9
2.1.1. Fase sólida.....	9
2.1.2. Fase líquida y gaseosa	12
3. HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO	14
3.1. <u>Distribución de los hidrocarburos en el suelo</u>	15
3.2. <u>Clasificación</u>	17
3.3. <u>Componentes del suelo</u>	22
3.3.1. Transporte.....	22
3.3.2. Retención de los contaminantes orgánicos en el suelo	24
3.3.3. Degradación	27
3.4. <u>Exposición</u>	27
3.4.1. Fuentes de exposición	28
3.4.2. Efectos sobre los seres humanos y los ecosistemas	28
4. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO	30
4.1. <u>Tratamiento físico-químicos</u>	33
4.1.1. Extracción.....	33
4.1.2. Lavado	34
4.1.3. Electrorremediación.....	36
4.1.4. Barreras permeables activas.....	38
4.1.5. Inyección de aire comprimido.....	39
4.1.6. Pozos de recirculación.....	40
4.1.7. Procesos de oxidación química	40
4.2. <u>Tratamientos térmicos</u>	42
4.2.1. Incineración	42
4.2.2. Desorción térmica.....	42
4.3. <u>Biorremediación</u>	43
4.3.1. Atenuación natural	45

4.3.2. Biorremediación asistida	46
4.3.3. Bioventing.....	46
4.3.4. Landfarming	46
4.3.5. Compostaje.....	47
4.3.6. Biodegradación en reactor	48
4.3.7. Fitorremediación.....	48
5. CARACTERÍSTICAS DE LAS TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN	
SELECCIONADAS	49
5.1. <u>Lavado con surfactantes in situ</u>	51
5.1.2. Comportamiento en disoluciones acuosas.....	55
5.1.3. Uso de los surfactantes en remediación de suelos contaminados por HOCs.....	58
5.1.4. Procesos de adsorción suelo-surfactante	59
5.1.5. Adsorción de los HOCs por los surfactantes adsorbidos en el suelo.....	64
5.1.6. Aspectos medioambientales de los surfactantes.....	65
5.1.7. Mezclas de diferentes tipos de surfactantes	71
5.2. <u>Oxidación química in situ</u>	72
5.2.1. Mecanismo Fenton.....	75
5.2.2. Permanganato potásico	79
5.2.3. Persulfato sódico	81
5.3. <u>Biorremediación</u>	88
5.3.1. Factores que afectan a la biorremediación	89
5.3.2. Estrategias.....	91
5.3.3. Degradación de los hidrocarburos por microorganismos.....	92
5.3.4. Economía circular y biorremediación	95
III. MÉTODOS EXPERIMENTALES	96
1. INTRODUCCIÓN	96
2. TOMA DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS	
NATURALES	97
2.1. <u>Toma de muestras</u>	97
2.2. <u>Caracterización de los suelos</u>	97
3. CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS CON HIDROCARBUROS	99
4. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS	
EN LOS SUELOS	100
4.1. <u>Análisis de los hidrocarburos volátiles</u>	100

4.2. <u>Análisis de los hidrocarburos no volátiles</u>	100
5. ANÁLISIS DE LOS EFLUENTES DE BIORREMEDIACIÓN	102
6. ENSAYOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS	103
6.1. <u>Lavados con surfactantes</u>	103
6.1.1. Selección de surfactantes	103
6.1.2. Tipos de ensayos.....	104
6.1.3. Variables estudiadas.....	105
6.2. <u>Oxidación química</u>	107
6.2.1. Selección de oxidantes.....	107
6.2.2. Tipos de ensayos.....	107
6.2.3. Variables estudiadas.....	108
6.3. <u>Biorremediación</u>	109
6.3.1. Selección de los efluentes líquidos	109
6.3.2. Tipos de ensayos.....	110
6.3.3. Estudio cinético.	112
6.3.4. Actividad biológica de la catalasa.....	113
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	115
1. INTRODUCCIÓN	115
2. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS NATURALES	115
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS CONTAMINADOS	118
4. LAVADO CON SURFACTANTES	121
4.1. <u>Efecto de la concentración de surfactantes</u>	121
4.2. <u>Efecto de la textura del suelo</u>	129
4.3. <u>Efecto del contenido de materia orgánica en el suelo</u>	136
4.4. <u>Mezcla de surfactantes</u>	142
5. OXIDACIÓN QUÍMICA	148
5.1. <u>Efecto de la concentración de oxidante</u>	148
5.2. <u>Efecto de la textura del suelo</u>	156
5.3. <u>Efecto de la materia orgánica del suelo</u>	163
6. BIORREMEDIACIÓN	171
6.1. <u>Caracterización de los efluentes de biorremediación</u>	171
6.2. <u>Degradación de los hidrocarburos por los efluentes</u>	172
6.3. <u>Estudio cinético</u>	178
6.4. <u>Determinación de la actividad biológica mediante la enzima catalasa</u>	182
7. GUIA PARA LA SELECCIÓN DE MÉTODOS DE REMEDIACIÓN IN	

SITU DE LOS SUELOS CONTAMINADO POR HIDROCARBUROS	
DEL PETRÓLEO	184
7.1. <u>Evaluación inicial</u>	185
7.2. <u>Evaluación del sistema de remediación in situ</u>	186
7.2.1. Lavado con surfactantes	189
7.2.2. Oxidación química.....	190
7.2.3. Biorremediación	192
7.3. <u>Métodos de ensayo para el diseño del sistema de remediación</u>	194
7.4. <u>Control del proceso de remediación seleccionado</u>	194
7.4.1. Lavado con surfactantes	195
7.4.2. Oxidación química.....	195
7.4.3. Biorremediación	197
V. CONCLUSIONES	198
VI. BIBLIOGRAFÍA	203
ÍNDICE DE FIGURAS	241
ÍNDICE DE TABLAS	245
GLOSARIO DE TÉRMINOS	246
ANEXO	249

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La síntesis y utilización masiva de compuestos derivados del petróleo, tanto en el sector del transporte como en la industria, hacen que estos hidrocarburos sean un elemento esencial en la sociedad actual. Estos compuestos orgánicos están entre los contaminantes más frecuentes en suelos y aguas (superficiales y subterráneas) y, además, el número de incidentes medioambientales relacionados con ellos no ha dejado de aumentar. Es de destacar que, en Europa, el 15% de las zonas que se consideran contaminadas se debe a las fugas de los tanques de las estaciones de servicio (Panagos et al., 2013). Se estima que, en casi el 70% de los suelos contaminados de los Estados Unidos, están presentes hidrocarburos derivados del petróleo (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2013).

Entre los hidrocarburos derivados del petróleo se encuentran compuestos como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), que son tóxicos y algunos de ellos cancerígenos, por lo que en numerosos países se han desarrollado normativas ambientales, para proteger a los suelos y a las aguas subterráneas, cada vez más restrictivas y aplicando un enfoque de prevención y de buenas prácticas de gestión. En España, la normativa de gestión de suelos contaminados obliga a numerosas instalaciones, a realizar estudios de suelos, que deben ser recuperados, si se encuentran contaminados (Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, 2011).

En la actualidad hay numerosas técnicas de recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos, diseñadas para aislar o destruir a las sustancias contaminantes, que pueden clasificarse como tratamientos in situ (que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan) y tratamientos ex situ (que requieren la excavación previa del suelo para su posterior tratamiento). Los tratamientos in situ son, en general, más respetuosos con el medio ambiente que los tratamientos ex situ, ya que no destruyen al ecosistema edáfico y son más eficientes económicamente (Ortiz-Bernard et al., 2007).

Es de señalar que la mayoría de las técnicas de recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos que actualmente se emplean requieren mejoras,

tanto desde el punto de vista medio ambiental (reducción de consumos energéticos y de emisiones atmosféricas y de vertidos líquidos contaminantes) como desde el punto de vista de su eficiencia en la depuración.

En el presente trabajo se pretende ampliar los conocimientos, mejorar las condiciones operatorias y los rendimientos de depuración de tres de las técnicas más ampliamente utilizadas para la recuperación in situ de suelos contaminados por hidrocarburos: lavado del suelo con surfactantes, oxidación química in situ (ISCO) y biorremediación.

En la técnica de lavado con surfactantes se inyectan en el suelo una disolución acuosa de surfactantes, con objeto de que fluya por el subsuelo y disuelva a los contaminantes. Posteriormente, la disolución acuosa (que contiene a los hidrocarburos disueltos) se bombea hacia la superficie, donde el agua subterránea contaminada y el agua con surfactante, ya mezcladas, es tratada y, en ocasiones, inyectada de nuevo en el suelo.

ISCO consiste en la inyección de una disolución de oxidantes directamente en la zona contaminada. Los oxidantes reaccionan químicamente con los hidrocarburos dando lugar a sustancias que no ponen en riesgo la seguridad del medio ambiente (como dióxido de carbono y agua).

Finalmente, se considera biorremediación a cualquier proceso que utilice organismos vivos (microorganismos, hongos y plantas) o sus enzimas para depurar a los suelos contaminados. Los organismos vivos pueden degradar a los hidrocarburos, tomándolos como fuente de carbono o energía para su crecimiento. En este trabajo se pretende utilizar, para biorremediar, efluentes de desechos de industrias que contienen nutrientes y/o microorganismos y que carecen de otras sustancias que pudieran ocasionar problemas de contaminación del suelo o de las aguas subterráneas. Es de señalar que este tipo de iniciativas de economía circular, que reduce la producción de desechos, están en concordancia con los planes de actuación de la Unión Europea (European Commission, 2017). Los residuos de algunas actividades industriales pasan a ser recursos de otras, tratando de reducir el consumo de energía, materias primas, residuos e impactos ambientales, a la vez que se ayudan a que las empresas sean más competitivas.

Las principales ventajas de las tres técnicas de remediación seleccionadas son que tienen bajos costes, no producen un deterioro significativo del suelo ni de las aguas subterráneas (Ortiz-Bernard et al., 2007) y se pueden combinar entre sí (Cheng et

al., 2018; Sutton et al., 2014) empleando las mismas instalaciones y equipos, generalmente, pozos de inyección y bombeo.

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es ampliar los conocimientos y mejorar las condiciones operatorias y los rendimientos de depuración de las tres técnicas de recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos derivados del petróleo, anteriormente mencionadas.

Para conseguir este objetivo general, es necesario lograr los siguientes objetivos específicos:

1. Seleccionar diversos tipos de sustancias (surfactantes, oxidantes y efluentes que mejoren la biorremediación) que sean capaces de remediar suelos contaminados a precios asequibles para su aplicación en campo y que no sean perjudiciales para el suelo ni para las aguas subterráneas.
2. Determinar y cuantificar el grado de influencia que tienen los diferentes factores del suelo (textura, contenido en materia orgánica, etc.) y del tipo de sistema de remediación aplicado (concentraciones de los reactivos, tiempo de aplicación, etc.) en la depuración de los suelos.
3. Determinar las diferencias de eliminación que existen entre las diferentes fracciones de los hidrocarburos del petróleo cuando se les aplica un mismo tratamiento.
4. Elaborar una guía que facilite la selección y el diseño de un plan de remediación del suelo de una zona contaminada por hidrocarburos del petróleo.

La memoria de esta Tesis de Doctoral se estructura en seis capítulos. Tras esta introducción, en el Capítulo II se describe el suelo y el comportamiento de los hidrocarburos del petróleo en el mismo y también se estudian las principales técnicas de remediación de la contaminación del suelo por hidrocarburos del petróleo, prestando especial atención a los tres tipos de técnicas de remediación objeto de este Trabajo.

En el Capítulo III se detallan los métodos experimentales empleados, relativos a la toma y caracterización de muestras, a los métodos de análisis de hidrocarburos en el suelo y a los ensayos de descontaminación de suelos.

En el capítulo IV se presentan y discuten los resultados obtenidos tras la realización de los análisis y los ensayos de descontaminación de suelos.

En el Capítulo V se exponen las principales conclusiones obtenidas, a partir de los resultados del capítulo anterior y finalmente, en el Capítulo VI se recoge la bibliografía utilizada, seguida de los índices de tablas y figuras y los anexos.

II. ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo es un problema muy extendido en prácticamente todos los países industrializados, sobre todo en lugares donde ha habido una industrialización temprana.

La actividad y el desarrollo de la industria petrolera y el uso masivo de sus derivados en infinidad de procesos (como combustibles o materias primas) hacen que los hidrocarburos derivados del petróleo estén entre los contaminantes más frecuentes de los suelos.

En España se consumen anualmente cerca de 60 millones de toneladas de productos petrolíferos (Tabla 1), de los cuales, 5 millones corresponden a gasolinas y 23,5 millones a diésel. En torno al 66% de los productos petrolíferos usados en España se dedican al sector transporte y, en concreto, el 53% para el transporte por carretera. En cambio, solo se usa un 14% para la industria y algo menos de un 8% para el sector energético (CORES, 2019).

Tabla 1. Consumo de productos petrolíferos en España (toneladas/año) (CORES, 2019).

Productos	Consumo en España	Porcentaje con respecto al total
GLP's ¹	2.614.278	4,36
Gasolinas	5.096.406	8,50
Querosenos	6.686.040	11,15
Gasóleo A	23.479.283	39,15
Otros gasóleos	8.054.175	13,43
Fuelóleos	8.573.544	14,30
Otros ²	5.462.957	9,11
Total	59.966.683	100

1 Gases licuados del petróleo. 2 Asfálticos, lubricantes, coque y otros.

Como consecuencia de los grandes volúmenes que se manejan, el riesgo de que se produzcan vertidos de hidrocarburos derivados del petróleo en el medio ambiente es muy elevado.

Los primeros estudios de suelos contaminados se hicieron en Estados Unidos en los años 70 del siglo pasado. Sin embargo, esta preocupación tardó más en llegar a Europa e incluso, en la actualidad, existen países europeos que no tienen en vigor normativas jurídicas y técnicas sobre los suelos contaminados (Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del territorio, 2016).

En España, la ordenación jurídica acerca de suelos contaminados dispone de un protocolo de actuación, cuando se establece que en el suelo se superan una serie de valores límites de concentración. En el caso en el que se superen los valores de referencia hay que realizar una acreditación de riesgos. Si durante esta acreditación se demuestra que hay riesgo para las personas, se debe hacer un proyecto de remediación. Tras la aprobación del proyecto, se pone en marcha y, tras su conclusión, se certifica la consecución de los objetivos propuestos.

Los suelos contaminados están regulados por el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (2005), y por la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (2011). En el Anexo V del citado Real Decreto se recoge el listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para la protección de la salud humana en función del uso del suelo. Además, en el Anexo IV se establece que aquellos suelos que tienen una concentración de hidrocarburos totales del petróleo mayor que 50 mg/kg requieren una valoración de riesgos.

La tardanza en la investigación y regulación de la contaminación del suelo y las aguas subterráneas, comparado con la contaminación del aire o las aguas superficiales, puede deberse a la lentitud en la difusión de los contaminantes en este medio en comparación con el agua o el aire. Por las características del medio donde ocurre la contaminación, generalmente no se producen efectos adversos inmediatos. Con el transcurso del tiempo se ha puesto de manifiesto que la movilización de los contaminantes del suelo hace que puedan llegar a acuíferos, ríos e incluso a la atmósfera.

La Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, por sus siglas en inglés, "*European Environmental Agency*") estimó, en el año 2006, la existencia de 245.900 suelos

contaminados en Europa, e identificó 1.823.600 potencialmente contaminados. Entre los contaminantes más comunes en estos lugares se encuentran los metales pesados (37,3%), los contaminantes orgánicos derivados del petróleo (33,7%), hidrocarburos aromáticos policíclicos (13,3%) e hidrocarburos monoaromáticos (6%).

2. EL SUELO

El suelo es la capa superior de la superficie de la Tierra, está formado por partículas minerales, agua, aire, materia orgánica y seres vivos (Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del territorio, 2016). Se trata de una interfase entre la geosfera y la atmósfera que surge de la interacción de todos los grandes subsistemas del sistema Tierra: geosfera, hidrosfera, atmósfera y biosfera. El suelo actúa como soporte, tanto para el desarrollo de la vida, como para las actividades humanas, lo que lo hace un elemento potencial para ser contaminado. Se entiende como suelo contaminado “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa” (Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados).

Las características que mejor definen al suelo son la complejidad y el dinamismo. La complejidad se debe a que es un medio altamente heterogéneo en el que interaccionan multitud de componentes como: aire, agua, flora, fauna, microorganismos, partículas minerales y materia orgánica. El dinamismo del suelo hace referencia a que es un medio en constante evolución durante su formación. Incluso una vez que está maduro cualquier variación de las condiciones hace que siga modificándose, hasta alcanzar de nuevo un equilibrio en sus condiciones.

El suelo se forma a partir de la interacción de roca sin alterar (roca madre) con el resto de los subsistemas. La meteorología, con la ayuda de los seres vivos y el paso del tiempo, van alterando la roca madre para formar el suelo. Los procesos que se producen en él se resumen fundamentalmente en: meteorización física, alteración química y movimientos de sustancias (Jordán López, 2005).

Los procesos de formación del suelo tienen lugar desde la superficie y van perdiendo intensidad a medida que aumenta la profundidad, por esta razón los suelos están estratificados en capas con diferentes propiedades. A cada capa se le conoce como horizonte y a la secuencia de horizontes, perfil del suelo. A los horizontes se les nombra con letras (A, B, C, etc.). Los horizontes se superponen aproximadamente de forma horizontal y para diferenciarlos basta con observar su color, textura y estructura.

La textura del suelo se refiere a la cantidad y tamaño de las sustancias inorgánicas que posee: arena, limo y arcilla (tabla 2) y estudia la composición granulométrica de la fracción inorgánica del suelo.

Tabla 2. Clasificación de las partículas del suelo (United States Department of Agriculture, 2018).

TIPO DE PARTÍCULA	TAMAÑO
Arcilla	< 0,002 mm
Limo	0,002-0,05 mm
Arena	>0,05-2 mm
Grava	> 2 mm

La textura se puede representar mediante un gráfico en forma de triángulo equilátero. En cada lado se representa el porcentaje de arena, limo y arcilla (Figura 1). Según la posición que ocupe el suelo en el triángulo recibe un nombre en la clasificación textural.

Las partículas de origen mineral u orgánico que forman el suelo no están aisladas unas de las otras, sino que interactúan y se agrupan formando agregados. A la disposición de estos agregados se le conoce como estructura del suelo. Algunas de las estructuras más comunes que se pueden encontrar en los suelos son: laminar (estructura plana típica de los depósitos realizados por el agua), granular (agregados no homogéneos poco porosos) o migajosa (agregados más o menos homogéneos porosos).

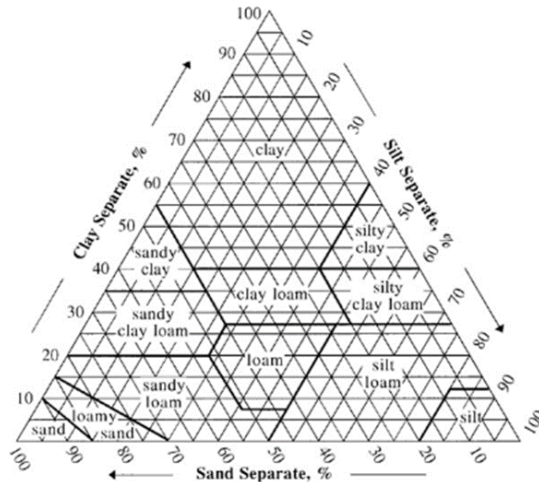


Figura 1. Diagrama Textural (United States Department of Agriculture, 2018).

2.1. Composición del suelo

En el suelo se diferencian tres fases:

- Sólida: formada por los minerales y materia orgánica del suelo que forman agregados y se disponen creando una estructura porosa.
- Líquida: formada por el agua del suelo que ocupa los poros.
- Gaseosa: aire que ocupa el espacio de los poros que deja libre el agua.

Las fases gaseosa y líquida del suelo son muy variables, dependen de los procesos climáticos, la evaporación y la acción de los seres vivos.

2.1.1. Fase sólida

En la fase sólida se pueden diferenciar dos fracciones, la orgánica y la inorgánica.

Fracción orgánica

La materia orgánica del suelo se compone de organismos vivos y las sustancias resultantes de su degradación físico-química, una vez que han muerto. La materia orgánica muerta es el 95% del total (Jordán López, 2005) y se divide en sustancias húmicas y no húmicas. Las sustancias húmicas no están presentes en los seres

vivos, solo se forman en el suelo. En cambio, las no húmicas están formadas por compuestos que si se puede encontrar en los seres vivos, como los polisacáridos o los péptidos.

Las sustancias húmicas están formadas por grupos funcionales estables como semiquinonas y cadenas alifáticas con grupos carboxilo, hidroxilo y quinonas (Hernandez Hernandez, 2011) y engloban a los ácidos húmicos y fúlvicos y a las húminas. Los ácidos húmicos son de color pardo oscuro y son solubles en agua a pH neutro o básico y los ácidos fúlvicos son de color amarillo claro y son solubles en agua, sin importar el pH (Hernandez Hernandez, 2011). Las húminas son sustancias húmicas insolubles en el agua, son moléculas de más difícil degradación que los ácidos húmicos. La clasificación de la fracción orgánica se muestra en la Figura 2.

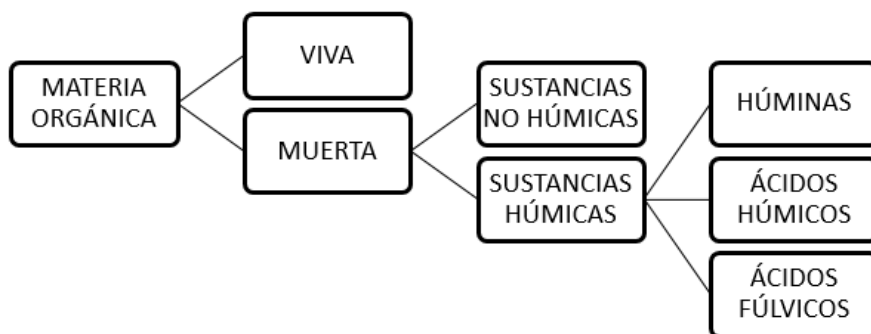


Figura 2. Composición de la materia orgánica del suelo.

En la mayoría de los suelos la materia orgánica constituye entre el 1 y 10% de la masa total sólida, tiene carácter coloidal y está cargada negativamente por los grupos carboxílicos que posee. Aporta al suelo una capacidad de intercambio catiónico y amortiguadora del pH. La materia orgánica se suele concentrar en el primer horizonte del suelo, donde tiene lugar, en mayor medida, la actividad biótica.

Fracción inorgánica

Proviene de la roca madre que ha formado el suelo. Las arcillas son un elemento

importante de esta fracción porque tienen partículas cargadas que interactúan con el resto de componentes del suelo. Las arcillas están constituidas principalmente por los elementos químicos silicio (Si), aluminio (Al) y oxígeno (O), y los minerales que forman son los aluminosilicatos.

Los silicatos tienen una estructura común con forma de tetraedro, con un átomo de silicio situado en el centro y rodeado de 4 oxígenos que forman los vértices (Figura 3). El tetraedro no es eléctricamente neutro (SiO_4)⁻, los oxígenos tienden a unirse con otros cationes formando estructuras más complejas. Los filosilicatos, que forman la mayoría de las arcillas, están organizados a través de la unión de los tetraedros que comparten entre sí los tres oxígenos que forman los vértices de un plano basal, formando capas planas (Figura 3). El vértice superior se une a un catión de coordinación octaédrica (Figura 3).

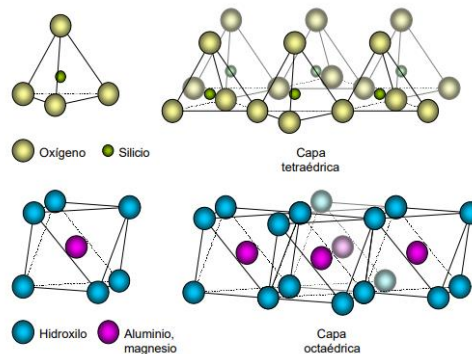


Figura 3. Estructura de las arcillas (Jordán López, 2005).

La estructura de los filosilicatos es una sucesión de capas de tetraedros y octaedros, que forman estructuras laminares (Jordán López, 2005). Los oxígenos compartidos unen a las diferentes capas. Según el tipo de repetición hay dos tipos de láminas (Figura 4):

- Estructura 1:1, con una capa de tetraedros y otra de octaedros.
- Estructura 2:1, con dos capas de tetraedros que en medio tienen una de octaedros. Las capas de tetraedros y octaedros comparten planos donde los

átomos de oxígeno se unen, al mismo tiempo, a un átomo de silicio que forma parte de una capa tetraédrica y a un átomo de magnesio o de aluminio que forman parte de la capa octaédrica.

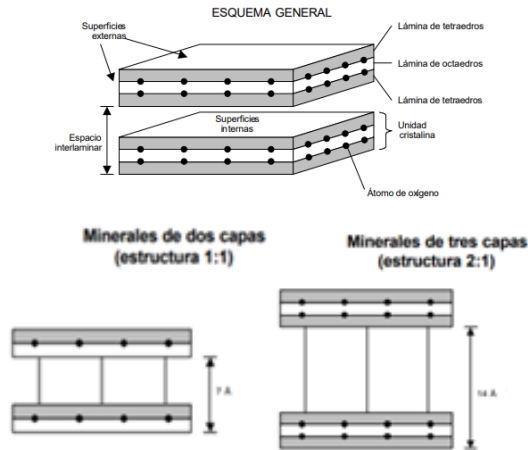


Figura 4. Estructura de los tipos de arcillas (Jordán López, 2005).

2.1.2. Fases líquida y gaseosa

El espacio que no ocupa la fase sólida, es decir los poros, lo ocupan las fases líquida y gaseosa. La porosidad de un suelo depende de su estructura y textura. Los suelos con agregados grandes y con una textura rica en arenas tienen los mayores volúmenes de poros. Es importante, no solo el volumen total de poros, sino también que estén conectados entre sí, para permitir el paso de los fluidos. Hay tres tipos de poros, según su tamaño (Jordán López, 2005): macroporos ($>30 \mu\text{m}$, no retienen al agua que se pierde por escorrentía), mesoporos ($30\text{--}10 \mu\text{m}$, retienen agua) y microporos ($<10 \mu\text{m}$, retienen agua, pero con demasiada fuerza y no puede ser aprovechada por las plantas).

Fase gaseosa

La composición de la fase gaseosa del suelo es similar a la del aire de la atmósfera, aunque tiene mayores fluctuaciones a lo largo del año, ya que no está completamente conectada con la atmósfera. Estas variaciones se deben,

principalmente, a la actividad de los seres vivos.

Fase líquida

La mayor parte del agua del suelo proviene de la lluvia y contiene numerosas sustancias disueltas (sales, nitratos, fosfatos, etc.). Una vez que el agua penetra en el suelo puede seguir 2 caminos. El primero es que el agua puede circular por los macroporos, hasta encontrar un acuífero o una capa impermeable de sedimentos o roca que no le permite seguir moviéndose y el segundo es que el agua quede retenida en los microporos o mesoporos, (en estos lugares la fuerza capilar es superior a la de la gravedad).

Los acuíferos son formaciones geológicas capaces de retener y transmitir agua subterránea a través de ellas (Paula et al., 2012). A la zona del suelo que tiene sus poros llenos de agua se le conoce como zona saturada, mientras que la que está llena de agua y aire es la zona no saturada (Figura 5). La línea o capa de agua que separa la zona saturada de la no saturada se denomina nivel freático (Paula et al., 2012). Un parámetro muy importante de los acuíferos es la conductividad hidráulica o permeabilidad (K), que mide la facilidad de un cuerpo a ser atravesado por un fluido (Kovalevsky et al., 2004).

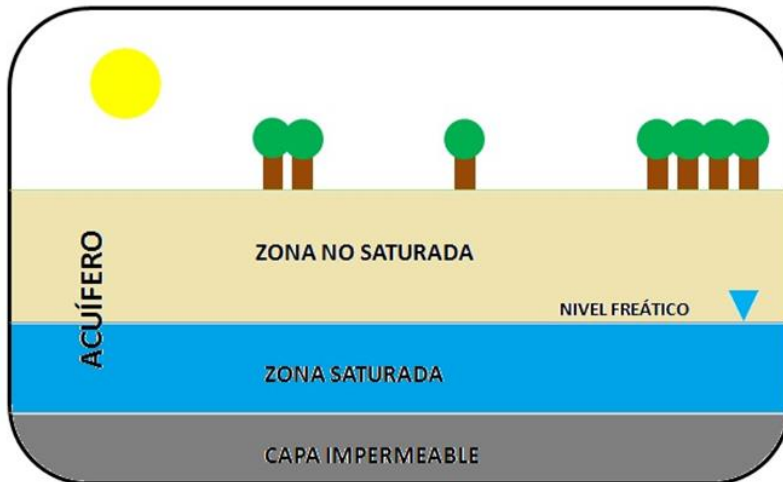


Figura 5. Esquema de un acuífero.

La permeabilidad (K) se calcula mediante la Ecuación 1, donde T es la transmisividad y b es el espesor del acuífero. La transmisividad indica la facilidad que presenta el agua para circular horizontalmente por una formación geológica (Kovalevsky et al., 2004).

$$K \text{ (m/día)} = \frac{T \text{ (m}^2\text{/día)}}{b \text{ (m)}} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

La dinámica de la fase líquida del suelo tiene mucha importancia en los estudios de contaminación de los suelos por hidrocarburos, no solo porque permite explicar cómo se mueve el agua subterránea (que puede estar contaminada), sino también porque ayuda a entender cómo se mueven en el suelo los contaminantes líquidos, (como los hidrocarburos del petróleo).

3. HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO

Los hidrocarburos del petróleo son compuestos orgánicos formados, principalmente, por átomos de hidrógeno y carbono, aunque el petróleo crudo y sus derivados contienen pequeñas cantidades de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y en, mucha menor medida, algunos metales.

Los átomos de carbono siempre tienen valencia 4 en los hidrocarburos del petróleo, es decir, tienen 4 electrones libres que pueden formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono o de hidrógeno. Los enlaces químicos que se establecen entre los átomos de carbono forman cadenas carbonadas. Normalmente para referirse al tamaño de los compuestos se hace referencia al número de carbonos que poseen las cadenas (1 átomo de carbono: C1, 2 átomos de carbono C2, etc.).

En los hidrocarburos del petróleo se pueden encontrar cientos de compuestos químicos diferentes. Por ejemplo, el combustible diésel es una mezcla de más de 2.000 compuestos (Salehian et al., 2012). Los hidrocarburos del petróleo de mezclas tan complejas se suelen agrupar en función de su estructura química (alifáticos y aromáticos) y de su tamaño (>C6-C8, >C8-C10, >C10-C12, etc.). Los compuestos que forman las diferentes fracciones poseen una serie de características físico-químicas

similares (Gustafson et al., 1997).

3.1. Distribución de los hidrocarburos en el suelo

Los hidrocarburos se pueden encontrar en el suelo en 4 fases: vapor, formando una fase libre que flota sobre el nivel freático, retenidos en los poros y disueltos en el agua subterránea. Como se distribuyan los hidrocarburos en estas 4 fases depende, en gran medida, de las características de estos compuestos (masa molecular, hidrofobicidad y volatilidad y del valor de su constante de Henry).

Masa molecular

Es una propiedad intrínseca de cada compuesto químico, se expresa en g/mol. A medida que las cadenas de hidrocarburos aumentan de tamaño, también lo hace su masa molecular. Los hidrocarburos con mayor masa molecular suelen volatilizarse menos y son menos solubles en el agua. Además, los más pesados son más densos que el agua y no flotan sobre el nivel freático, por lo tanto, tienden a quedar retenidos en los poros del suelo. En el anexo se recogen las masas moleculares media de cada una de las fracciones de hidrocarburos.

Hidrofobicidad

Es una característica de los compuestos químicos que hace referencia a su carácter hidrofílico o hidrofóbico. Un compuesto químico es hidrofílico cuando es atraído por el agua, por el contrario, es hidrofóbico cuando es repelido por esta (USEPA, 2010). Los hidrocarburos derivados del petróleo son altamente hidrofóbicos y forman parte de los HOCs (compuestos orgánicos hidrófobos, por sus siglas en inglés, "*hydrophobic organic hydrocarbons*"). Los compuestos hidrofóbicos se pueden disolver en disolventes orgánicos, además, se caracterizan por no tener grupos funcionales polares.

Existen diferentes parámetros relacionados con la hidrofobicidad, que explican cómo se reparten los hidrocarburos en el suelo. Uno de ellos es el coeficiente de adsorción suelo-agua (K_s), que explica la tendencia de un compuesto a ser adsorbido por las partículas del suelo y se define como la cantidad de compuesto que contiene una unidad de masa de suelo. Los compuestos más hidrófobos, es decir, aquellos más insolubles en agua se quedarán fundamentalmente en el suelo, por lo que son los que tienen los menores K_s .

$$K_s = \frac{\text{concentración del compuesto en el suelo (mg/Kg suelo)}}{\text{concentración del compuesto en el agua (mg/L agua)}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

También se emplea el coeficiente de partición de carbono orgánico (K_{oc}), que es otra forma de medir la tendencia de las sustancias orgánicas a ser adsorbidas por el suelo. Se calcula como (Gustafson et al., 1997):

$$K_{oc} = \frac{K_s \text{ (Kg suelo/L agua)}}{f_{oc} \text{ (Kg carbono orgánico/Kg suelo)}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde f_{oc} es la fracción de carbono orgánico en el suelo.

El K_{oc} en muchas ocasiones se calcula a partir del K_{ow} (coeficiente de reparto octanol-agua) (Gustafson et al., 1997) que se define como la concentración del compuesto en la fase octanol dividido por la concentración del compuesto en la fase agua (Gustafson et al., 1997):

$$K_{ow} = \frac{\text{concentración del compuesto en la fase octanol (mg/L)}}{\text{concentración del compuesto en la fase agua (mg/L)}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

El coeficiente de reparto octanol-agua es una estimación de la tendencia del contaminante a estar disuelto en el agua o en la materia orgánica presente en el suelo. Se utiliza el octanol por sus similitudes con la materia orgánica en estas propiedades.

Los compuestos orgánicos hidrófobos (HOCs), entre ellos los hidrocarburos del petróleo, tienen una baja solubilidad en agua, un elevado coeficiente de reparto octanol-agua y un alto coeficiente de partición de carbono orgánico (Trellu et al., 2016). En el anexo se recogen los valores de K_{OC} y K_{OW} para las distintas fracciones de los hidrocarburos más frecuentes en la gasolina y el diésel.

Volatilidad

La volatilidad es la tendencia que tiene una sustancia a pasar del estado líquido a vapor. Las fracciones de los hidrocarburos de menor tamaño poseen una alta volatilidad y pasan con facilidad a la fase gaseosa del suelo.

Constante de Henry

La constante de Henry (H) es una medida del reparto del contaminante entre las fases aire y agua (Ecuación 5).

$$H \text{ (atm m}^3\text{/mol)} = \frac{\text{concentración en aire (atm)}}{\text{concentración en agua (mol/m}^3\text{)}} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

En el anexo se incluyen los valores de la constante de Henry y la presión de vapor de las fracciones de los hidrocarburos presentes en la gasolina y el diésel.

3.2. Clasificación

Los hidrocarburos tienen una estructura y composición complejas, por lo que su clasificación varía mucho, en función de la fuente que se consulte. Un tipo de clasificación muy utilizada es la que aparece en la Figura 6.

Una primera forma de clasificar a los hidrocarburos es en función de si poseen algún anillo bencénico (aromáticos) o no lo tienen (alifáticos). El anillo bencénico es una estructura de forma hexagonal formada por 6 átomos de carbono que se unen entre sí, teniendo cada uno de ellos un solo doble enlace.

Los hidrocarburos alifáticos se dividen, en función de los enlaces químicos que unen a los átomos de carbonos, en saturados o alcanos: cuando solo tienen enlaces simples y en insaturados: cuando tienen algún enlace doble (alquenos) o alguno triple (alquinos). Los alcanos son conocidos como saturados porque, al formar solo enlaces simples, tienen el máximo número de carbonos que pueden poseer, mientras que los insaturados (alquenos y Alquinos) ya no tienen la máxima cantidad de hidrógenos posibles.



Figura 6. Clasificación de los Hidrocarburos.

La fórmula general de los alcanos es C_nH_{2n+2} . Los enlaces carbono-carbono de algunos alcanos pueden formar anillos, estos compuestos son conocidos como cicloalcanos. Los alquenos, con fórmula general C_nH_{2n} , y los alquinos, con fórmula general C_nH_{2n-2} , tienen enlaces con diferentes energías, ya que además de tener dobles enlaces (alquenos) o triples (alquinos) pueden tener enlaces simples.

Los hidrocarburos aromáticos pueden ser poliaromáticos, si tienen más de un anillo bencénico, o monoaromáticos si solo tienen uno. Dentro de los monoaromáticos son especialmente relevantes, debido a su abundancia y peligrosidad, el benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (o-xileno, m-xileno y p-xileno), conocidos en su conjunto como BTEX (Figura 7). Los BTEX son componentes abundantes en la gasolina (Andreoni and Gianfreda, 2007).

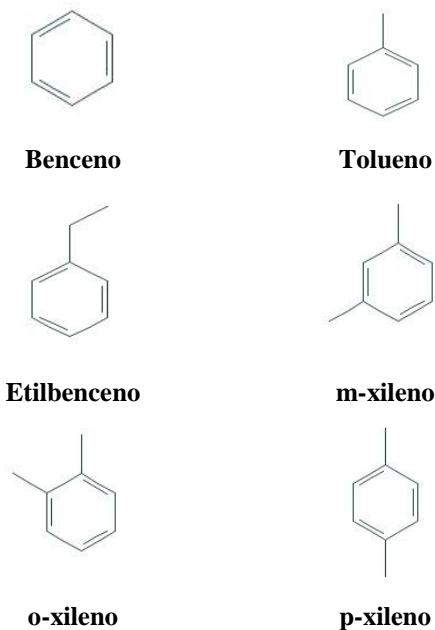


Figura 7. Estructura química de los compuestos BTEX (NCBI, 2019).

Dentro de los hidrocarburos aromáticos también se encuentra otro grupo de compuestos orgánicos muy peligroso, debido a su elevada toxicidad, denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) o PAHs por sus siglas en inglés, “*polycyclic aromatic hydrocarbons*”. Son un grupo de más de 100 compuestos orgánicos con una estructura química formada por anillos bencénicos fusionados, sin tener ningún heteroátomo, sustituyente o radical. USEPA destaca a dieciséis HAPs (Figura 8) debido a su presencia habitual en entornos contaminados y a su elevada toxicidad, muchos de ellos son considerados cancerígenos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1996a). Uno de los mecanismos de formación de los HAPs es durante el procesado y la combustión de los hidrocarburos (Cheng et al., 2016).

Otra forma de clasificar a los hidrocarburos del petróleo, que va a ser utilizada en la presente Tesis Doctoral, es en función de su volatilidad. Se consideran hidrocarburos volátiles a aquellos que tienen entre 6 y 10 átomos de carbono, mientras que los que poseen más de 10 son poco volátiles (Viñas Canals, 2005).

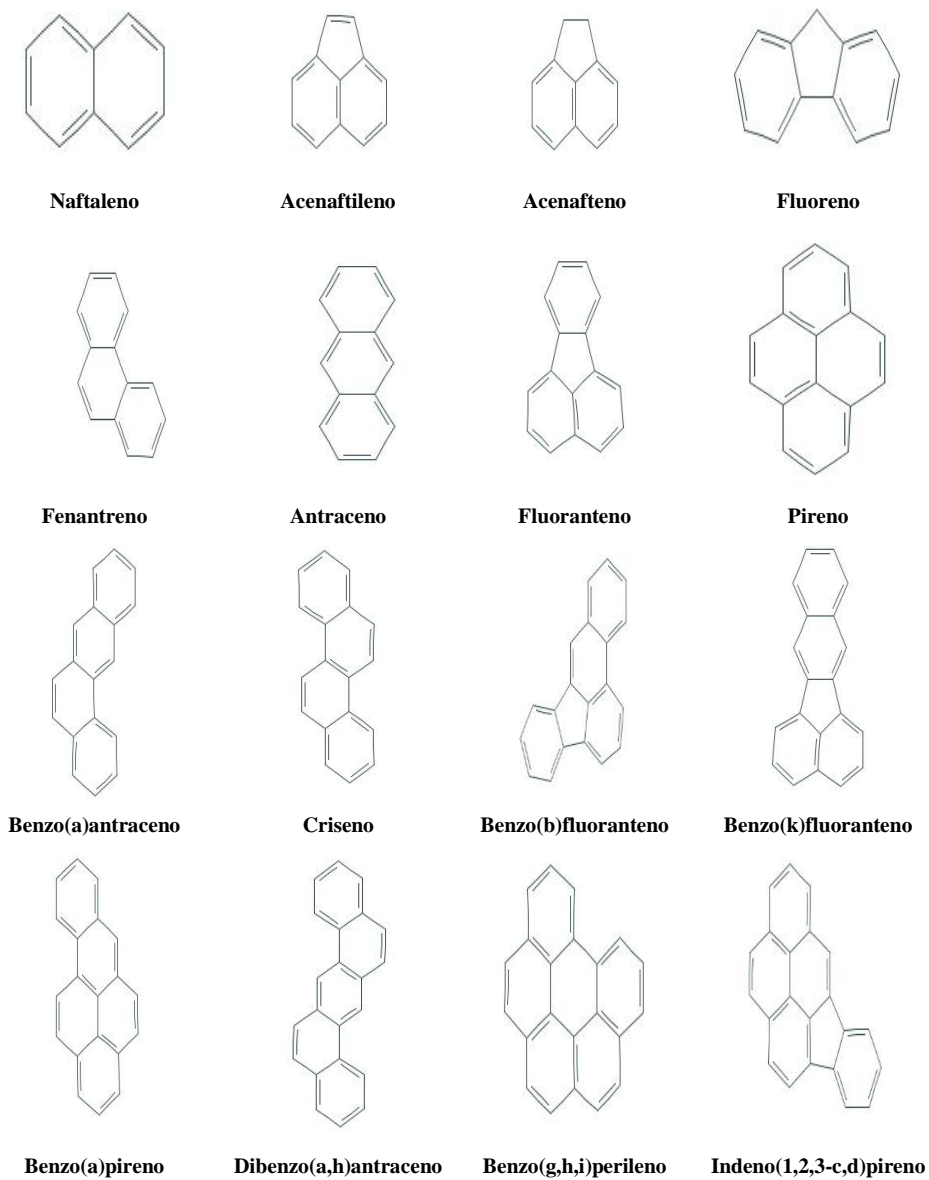


Figura 8. Estructura química de 16 HAPs USEPA (NCBI, 2019).

Por último, se pueden clasificar a los hidrocarburos en función del tamaño de sus cadenas hidrocarbonadas. Es importante esta diferenciación pues su comportamiento en el medio ambiente depende en gran medida de esta característica. Tradicionalmente se diferencian en los 3 rangos siguientes:

- C4-C10: son los compuestos de menor tamaño y más volátiles. Son los compuestos que mayoritariamente forman parte de la gasolina, los GROs (*"Gasoline Range Organics"*).
- C10-C21: son los compuestos de tamaño medio, contienen un gran número de hidrocarburos que forman el diésel (Alaska Statement of Cooperation Working Group, 2006). Aunque diferentes autores estiman que el rango del diésel puede llegar hasta C25 o C28 (United States Environmental Protection Agency USEPA, 2000). Esta fracción se conoce como DROs (*"Diesel Range Organics"*).
- C21-C35: es la fracción más pesada de los hidrocarburos del petróleo, formada por aceites pesados, en ella se incluyen los WOOs (*"Waste Oil Organics"*). En esta fracción se pueden encontrar hidrocarburos de hasta C40.

Esta Tesis Doctoral se va a centrar en el estudio de los hidrocarburos que forman parte de la gasolina y el diésel. La gasolina es una mezcla de cientos de hidrocarburos, la mayoría tienen un tamaño que se sitúa entre C4 y C10, y aditivos como el metilterbutiléter (MTBE). Todos los componentes de la gasolina son compuestos orgánicos volátiles (Rosales Aranda, 2013). Los hidrocarburos que forman el diésel tienen un número de carbonos que en su gran mayoría van desde el C10 al C21 (Collins, 2007), el combustible diésel generalmente contiene un 80% de alcanos, de los cuales el 50% son alcanos normales y el otro 50% son alcanos ramificados y cicloalcanos (Yu et al., 2007).

En esta Tesis Doctoral también se utilizará el término hidrocarburos totales del petróleo (TPH, por sus siglas en inglés *"Total Petroleum Hydrocarbons"*), que son cientos de compuestos orgánicos que se encuentran en el petróleo y que incluye a todos los hidrocarburos medibles desde C6 hasta C35. También se utilizan los términos compuestos volátiles del petróleo (VPH, por sus siglas en inglés *"Volatile Petroleum Hydrocarbons"*) y de los compuestos extraíbles del petróleo (EPH, por sus siglas en inglés *"Extractable Petroleum Hydrocarbons"*).

3.3. Comportamiento en el suelo

Cuando en un suelo se produce un vertido de gasolina o de diésel, pueden percolar hasta el subsuelo y distribuirse en tres fases diferentes: (1) fase acuosa, (2) fase gaseosa y (3) NAPLs (*Non aqueous phase liquids*). La mayoría de los compuestos orgánicos de estos combustibles forman NAPLs, pero algunos otros compuestos se disuelven en el agua subterránea o se pueden volatilizar, quedando retenidos en los poros del suelo.

El comportamiento de los hidrocarburos derivados del petróleo en el suelo depende de las características del contaminante y del suelo, así como de los parámetros ambientales (Rosales Aranda, 2013). Los parámetros más importantes del contaminante son: solubilidad, presión de vapor, número y tipología de sus grupos funcionales y polaridad.

Las características más importantes del suelo son: contenido en agua, porosidad, permeabilidad, contenidos en arcilla y materia orgánica y profundidad del agua subterránea.

Los principales parámetros ambientales que determinan el comportamiento de los contaminantes en el suelo son: temperatura, régimen de precipitaciones y evapotranspiración.

Una vez que se ha producido la contaminación del suelo, los contaminantes están sujetos a tres tipos de fenómenos: transporte, adsorción y degradación. El transporte hace referencia a los movimientos que siguen los hidrocarburos en el subsuelo, pudiendo alcanzar a las aguas subterráneas y/o los animales y plantas que viven en el suelo. La adsorción se produce cuando los hidrocarburos quedan retenidos en el interior de los poros del suelo. Por último, la degradación ocurre cuando los contaminantes son eliminados del suelo.

3.3.1. Transporte

El transporte de los hidrocarburos en el suelo se produce mediante mecanismos complejos, porque el suelo es un medio muy heterogéneo que tiene diferentes tipos y distribuciones de superficies sólidas. Además de las partículas sólidas, en los suelos contaminados por hidrocarburos se pueden encontrar tres tipos de fluidos, con propiedades diferentes: aire, agua e hidrocarburos en estado líquido.

Durante la migración vertical de los hidrocarburos del petróleo a través del

subsuelo normalmente permanecen como una fase separada del agua subterránea, debido a su baja solubilidad y se denominan líquidos en fase no acuosa (NAPLs). En función de la densidad de los hidrocarburos los NAPLs están divididos en 2 grupos en función de su comportamiento, LNAPLs (*Light Non Aqueous Phase Liquids*) y DNAPLs (*Dense Non Aqueous Phase Liquids*).

Los LNAPLs son hidrocarburos derivados del petróleo con menor densidad que el agua, por lo tanto, al encontrarse en el subsuelo con agua subterránea flotan. En un suelo contaminado se encuentran en la zona de interfase, entre la zona saturada y la no saturada, formando una capa que se mueve con el nivel freático (USEPA, 2010). La gasolina, el diésel, el queroseno y otros combustibles de aviación y los BTEX son considerados LNAPLs.

Los DNAPLs son más densos que el agua, por lo que, al llegar al agua subterránea, migran verticalmente a través del acuífero, en lugar de horizontalmente como los LNAPLs (USEPA, 2010). Los DNAPLs más comunes son: disolventes orgánicos clorados (tricloroetileno, diclorometano, dicloroetano y diclorobenceno).

En la Figura 9 se representa la distribución de los hidrocarburos en el suelo, cuando se produce un vertido. En primer lugar, los contaminantes se mueven hacia abajo a través de los poros del suelo, hasta encontrar la parte superior de la zona saturada. Los LNAPLs se quedan ocupando la zona del nivel freático y los DNAPLs, al ser más densos que el agua, siguen moviéndose hacia abajo hasta quedar inmovilizados, en parte inferior de la zona saturada, por una capa geológica impermeable.

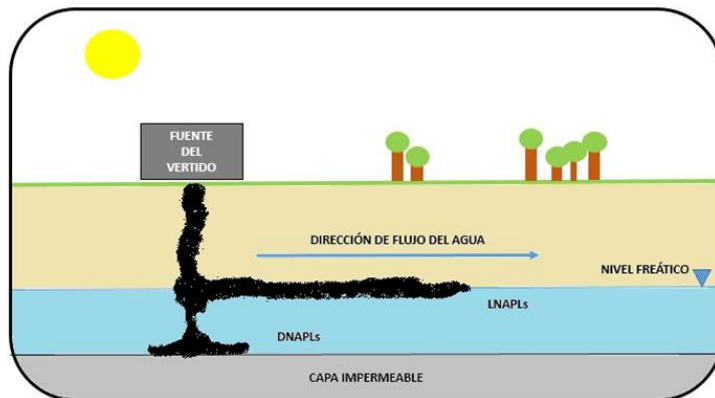


Figura 9. Distribución de los hidrocarburos tras un vertido.

3.3.2. Retención de los contaminantes orgánicos en el suelo

Los hidrocarburos, al entrar en contacto con el suelo, son retenidos por diversos procesos, en los que participan tres tipos de fuerzas (Wilson et al., 1990): (1) capilares, (2) viscosas y (3) gravedad o fuerzas de flotabilidad.

- (1) Las fuerzas capilares son el resultado de la interacción de las fuerzas cohesivas de las moléculas de los fluidos y las adhesivas que experimentan los fluidos sobre los sólidos. La fuerza capilar es proporcional a la fuerza interfacial que se da entre 2 fluidos y a la humectabilidad de la superficie sólida. La tensión interfacial se establece en la interfase entre dos líquidos inmiscibles, en este caso agua, y los hidrocarburos del petróleo. Surge como resultado de que las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas cercanas a la interfase son diferentes a las fuerzas intermoleculares que actúan sobre cualquier otra molécula contenida en el fluido. Mientras que la humectabilidad es el resultado de que las fuerzas adhesivas que establece la superficie sólida y un fluido son mayores que las fuerzas cohesivas establecidas entre las moléculas del fluido.
- (2) Las fuerzas viscosas son proporcionales a la permeabilidad y al gradiente de presión.
- (3) La flotabilidad, en cambio, es una fuerza gravitacional que depende de la diferencia de densidades entre los fluidos.

Aunque estas tres fuerzas están presentes en los acuíferos suele dominar la fuerza de capilaridad (Wilson et al., 1990). En la zona saturada de un suelo contaminado por hidrocarburos del petróleo, algunos hidrocarburos quedan atrapados por las fuerzas capilares, a pesar de que exista un flujo de agua subterránea que, en principio, se podría esperar que pudiera desplazarlos. Los dos mecanismos más importantes por lo que quedan retenidos se denominan: “*snap-off*” y “*by-passing*”.

El fenómeno conocido como *snap-off* sucede cuando el flujo de agua atraviesa poros, dejando en su interior una gota de hidrocarburo. El agua, debido a las fuerzas anteriormente citadas, tiene preferencia, con respecto al líquido orgánico, a unirse a la superficie sólida de los poros (mayor humectabilidad), y a través de este mecanismo consigue pasar de un poro a otro, dejando atrás, en el centro de los poros, gotas de hidrocarburos (Figura 10a).

Para explicar el otro mecanismo por el cual los hidrocarburos quedan retenidos en

los poros del suelo, *by-passing*, es necesario imaginarse una estructura porosa con dos caminos, uno más estrecho que otro. El agua entra por el camino más estrecho, y fluye hasta llegar al cruce (corriente abajo), no se detiene porque no se forma una interface estable. El líquido orgánico en el poro más ancho se desconecta del cuerpo principal y queda ahí retenido (Figura 10b).

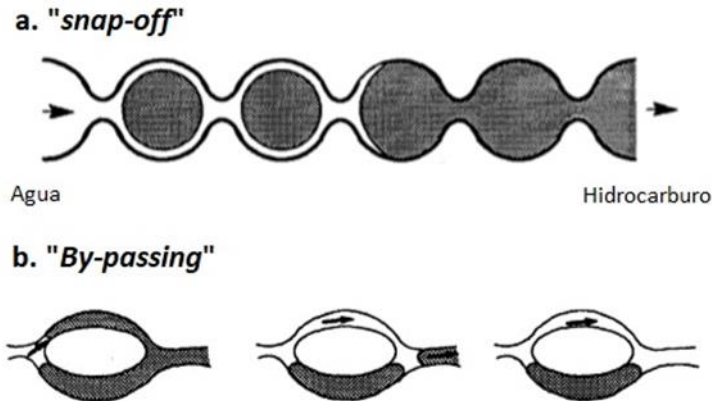


Figura 10. Mecanismos de atrapamiento capilar (Wilson et al., 1990).

Cuando las fuerzas que permiten este atrapamiento cambian y los hidrocarburos retenidos empiezan a desplazarse, se produce un proceso conocido como movilización (Robert et al., 2017).

Además del atrapamiento capilar en el suelo hay compuestos, como la materia orgánica, que actúan como sorbente de los contaminantes orgánicos hidrófobos. En un principio, se pensaba que el mecanismo de adsorción de los HOCs era en la superficie de la materia orgánica (Chlou et al., 1983) o dentro de las partículas (Steinberg et al., 1987). Pero el mecanismo que se acepta actualmente incluye a los 2 mecanismos (Pignatello and Xing, 1997; Weber et al., 1992). Se considera que la materia orgánica es un material que forma una maraña tridimensional de macromoléculas que establece un lugar lipofílico (Pignatello and Xing, 1997).

Diversos autores consideran que en el suelo existen 2 tipos de estados (Figura 11). El primero contiene, sobretodo, ácidos fúlvicos y húmicos (Bogan and Trbovic, 2003), y es muy poroso e hidrófobo, por lo que ha sido descrito como "gomoso

(*rubbery*)” (Pignatello and Xing, 1997) o “blando/suave (*soft*)” (Weber et al., 1992) y se comporta de forma similar a la de un gel. Por otro lado, se encuentra el estado “vítreo (*glassy*)” (Pignatello and Xing, 1997) o “duro (*hard*)” (Weber et al., 1992) que está más condensado y los fragmentos de macropolímeros tienen fuerzas cohesivas mayores que en el estado “*rubbery*”. El estado “*glassy*” está formado mayoritariamente por húminas. En este estado principalmente se encuentran los orificios, que son regiones locales de volumen libre que tienen dimensiones moleculares, donde una, o unas pocas, moléculas de sorbato experimentan una interacción de tipo adsorción con la superficie interna (Pignatello, 1998). La absorción de moléculas orgánicas al estado “*rubbery*” ocurre por disolución. En cambio, la absorción en el estado “*glassy*” ocurre por el simple llenado de los orificios. La absorción es más rápida en la fase “*rubbery*” que en la “*glassy*” (Pignatello and Xing, 1997).

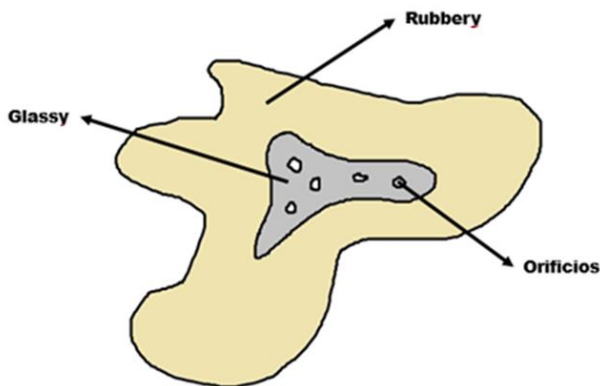


Figura 11. Materia orgánica del suelo.

De acuerdo con el modelo dual, la absorción de los HOCs por la materia orgánica del suelo es consecuencia de la adsorción superficial ($S(H)$) y de la difusión interna ($S(D)$) (Xing et al., 1996):

$$S = S(D) + S(H)$$

(Ecuación 6)

Por lo tanto, se deduce que las interacciones entre los HOCs y la materia orgánica del suelo sucede en dos etapas. En primer lugar, se produce una adsorción en la zona “*rubbery*” y luego se ocupan los poros de la parte “*glassy*” (Pignatello and Xing, 1997; Weber et al., 1992).

También es de señalar que, además de la materia orgánica, también hay otros compuestos del suelo como algunas arcillas que propician una mayor adsorción de los HOCs en los suelos (Steinberg et al., 1987). En concreto, son las arcillas con estructura del tipo 2:1, como la esmectita y la vermiculita. Este tipo de estructuras que genera espacios entre las capas de filosilicatos, proporciona sitios para el atrapamiento de los hidrocarburos.

3.3.3. Degradación

Una vez que los contaminantes están en el suelo sufren una serie de procesos, de forma natural, que reducen su concentración y su cantidad en el medio, es lo que se conoce como atenuación natural (Mulligan and Yong, 2004).

Uno de los principales mecanismos que incluye la atenuación natural es la biorremediación, que llevan a cabo los organismos vivos presentes en el suelo contaminado. Se entiende como biorremediación la transformación de los hidrocarburos en sustancias inocuas por parte de microorganismos, hongos y plantas del suelo. Aunque también se dan otros procesos de carácter físico-químico, como volatilización y oxidación de los compuestos orgánicos contaminantes.

3.4. Exposición

El riesgo de una contaminación por hidrocarburos, entendido como la posibilidad de que ocurra algún daño (tanto a seres humanos como al medio ambiente) depende de la vulnerabilidad y de la peligrosidad. La vulnerabilidad hace referencia a la cantidad de daño que se puede producir, por ejemplo, en el caso que nos ocupa, cuando se produce un vertido de hidrocarburos del petróleo, la vulnerabilidad es mayor cuando ocurre cerca de zonas habitadas o con un alto valor ecológico y medioambiental. La peligrosidad informa acerca de lo dañina o tóxica que es la contaminación, no es igual de peligrosa una contaminación por productos cancerígenos que por otros que solo presentan toxicidad en grandes concentraciones. Según lo expuesto, el riesgo aumenta con la vulnerabilidad y con

la peligrosidad.

Además, los efectos nocivos que producen los hidrocarburos dependen de la dosis, la duración de la exposición, la vía de entrada al organismo e, incluso, de la posible presencia de otras sustancias químicas (efecto sinérgico).

3.4.1. Fuentes de exposición

Los seres humanos pueden estar expuestos a los hidrocarburos del petróleo y a sus componentes más peligrosos (BTEX y HAPs) de muchas maneras, como se ha comentado anteriormente son sustancias relativamente comunes en la sociedad. Aunque las mayores exposiciones se producen cuando se respira aire en gasolineras, al usar productos químicos en el hogar o en el trabajo, mientras se trabaja con productos derivados del petróleo y si se vive cerca de una zona contaminada o se bebe agua contaminada (ATSDR, 1999).

3.4.2. Efectos sobre los seres humanos y los ecosistemas

Todos los hidrocarburos derivados del petróleo son, en mayor o menor medida, tóxicos. Se califica como tóxica, a aquella sustancia con capacidad para provocar efectos nocivos sobre los seres vivos. Los efectos que un producto tóxico, en concreto los hidrocarburos, provocan depende de factores como: sensibilidad del ser vivo a ese contaminante, frecuencia, tiempo de exposición, cantidad y composición del hidrocarburo.

Se estima que los compuestos más peligrosos, procedentes de los hidrocarburos derivados del petróleo, son los BTEX, debido a su abundancia, volatilidad y efectos tóxicos. Todos los BTEX se evaporan muy rápidamente y pueden pasar al aire, desde el suelo o el agua. En concreto, el benceno es el más peligroso porque es tóxico, cancerígeno y puede causar leucemia (Sharon Wilbur and Stephen Bosch, 2004). La respiración de benceno en concentraciones altas puede provocar la muerte. En niveles más bajos causan somnolencia, mareos, aceleración del ritmo cardíaco, dolores de cabeza, confusión e inconsciencia (ATSDR, 2007a). El resto de BTEX (tolueno, etilbenceno y xileno) también son tóxicos y pueden provocar numerosos efectos nocivos sobre los seres vivos. Los daños más graves son: renales causados por el etilbenceno (ATSDR, 2010), en el sistema nervioso central provocados por el tolueno (ATSDR, 2015) y en el hígado ocasionados por los xilenos (ATSDR, 2007b).

La legislación española limita la concentración de los BTEX para la protección de la salud humana, en función del uso del suelo (Tabla 3), y de los ecosistemas, en función del hábitat de los organismos (Tabla 4).

Tabla 3. Niveles genéricos de referencia de los BTEX para protección de la salud humana (Anexo V, RD 9/2005).

Sustancia	Número CAS	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos
		mg/Kg peso seco		
Benceno	71-43-2	10	1	0,1
Tolueno	108-88-3	100	30	3
Etilbenceno	100-41-4	100	20	2
Xileno	1330-20-7	100	100	35

Tabla 4. Niveles genéricos de referencia de los BTEX para protección de los ecosistemas (Anexo VI, RD 9/2005).

Sustancia	Número CAS	Organismos del suelo	Organismos acuáticos	Vertebrados terrestres
		mg/Kg peso seco		
Benceno	71-43-2	1	0,2	0,11
Tolueno	108-88-3	0,3	0,24	13,5
Etilbenceno	100-41-4	-	0,08	4,6
Xileno	1330-20-7	-	0,07	-

Los HAPs también son compuestos muy peligrosos que producen efectos nocivos en la piel, los líquidos corporales y en la capacidad para combatir enfermedades y, algunos de ellos, son cancerígenos (ATSDR, 1996b).

Inhalar o ingerir hidrocarburos derivados del petróleo es irritante para los pulmones, el estómago y la piel, además respirar altos niveles durante períodos

breves o ingerir grandes cantidades también puede producir efectos dañinos al sistema nervioso o incluso la muerte (ATSDR, 1996a). A menores dosis provocan mareos y dolores de cabeza (ATSDR, 1999).

Los hidrocarburos del petróleo también pueden causar graves daño a los ecosistemas, debido a la biomagnificación (Chandra et al., 2013). Este es un fenómeno en el cual los contaminantes incrementan sus concentraciones al subir por la cadena trófica. Algunos efectos recurrentes sobre los seres vivos a largo plazo son: asfixia, anomalías durante el crecimiento, desequilibrios metabólicos y alteraciones hormonales (Walker et al., 2006). Por otro lado, a corto plazo, los efectos a altas concentraciones son necrosis aguda, hipotermia y ahogamiento (Desforges et al., 2016).

4. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO

Las técnicas de recuperación de suelos contaminados sirven para aislar o destruir a los contaminantes modificando su naturaleza, mediante procesos físicos, químicos, térmicos y/o biológicos. La idoneidad de cada técnica en el terreno depende de las propiedades del suelo y del contaminante, comportamiento y eficacia del tratamiento, interés económico y tiempo estimado para la recuperación. Según el lugar en el que se apliquen las técnicas de recuperación de suelos se habla de tratamientos *in situ*, que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan, y tratamientos *ex situ*, que requieren la excavación previa del suelo para su posterior tratamiento, ya sea en el mismo lugar (tratamiento *on-site*) o en instalaciones externas, con el consiguiente transporte asociado del suelo contaminado (tratamiento *off-site*). Los tratamientos *in situ* requieren menos manipulaciones, pero por lo general, son más lentos y difíciles de llevar a la práctica. Los tratamientos *ex situ* suelen ser más costosos, pero también más rápidos y consiguen normalmente una recuperación más completa de la zona afectada (Ortiz-Bernard et al., 2007).

Las técnicas para llevar a cabo la recuperación de los suelos contaminados por hidrocarburos se pueden dividir en:

- De contención
- De confinamiento
- De anulación
- De descontaminación

Las técnicas de contención sirven fundamentalmente para evitar que las masas de contaminantes lleguen a entrar en contacto con las aguas subterráneas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, las barreras verticales, las barreras de suelo seco, sellado superficial, sellado profundo y barreras hidráulicas (Comunidad de Madrid, 2006).

Las técnicas de confinamiento reducen la movilidad de los contaminantes a través de procesos físicos y químicos. Consisten en la estabilización físico-química mediante la inyección de solidificantes. Las principales técnicas de confinamiento son la vitrificación y el asfaltado.

Las técnicas de anulación de contaminantes orgánicos del suelo implican la eliminación del suelo adyacente a la pluma de contaminación, por ello, estas técnicas deberían evitarse y solo se recomienda su aplicación para casos extremos de altas concentraciones de contaminantes muy peligrosos y estables. El almacenamiento residual es la técnica de anulación más empleada.

Las técnicas de descontaminación consiguen eliminar a los contaminantes. Entre los cuatro tipos de técnicas de recuperación de suelos comentados, esta última es la que mayor interés despierta, ya que es la más respetuosa con el medio ambiente. Las principales técnicas de descontaminación de suelos son: tratamientos físico-químicos, tratamientos térmicos, biorremediación y tratamientos combinados, que se describen a continuación.

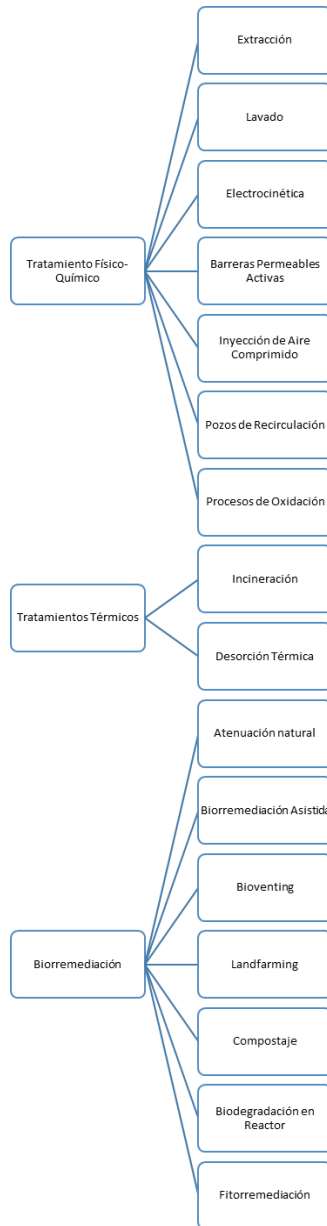


Figura 12. Esquema de las técnicas de descontaminación de suelos.

4.1. Tratamientos físico-químicos

Los tratamientos físico-químicos más utilizados son: extracción, lavado, electroremediación, barreras permeables activas, inyección de aire comprimido, pozos de recirculación y procesos de oxidación.

4.1.1. Extracción

Las técnicas de extracción de los contaminantes del suelo se pueden clasificar en: extracción con aire, con agua, de fase libre y con agentes químicos.

Extracción con aire

Consiste en extraer los contaminantes de la zona no saturada por medio de la volatilización o evaporación. Se necesita la instalación de pozos para hacer posible la extracción de los contaminantes, al extraer aire de la zona contaminada del suelo. El aire contaminado que se genera debe ser tratado antes de su emisión final a la atmósfera, una de las técnicas más usadas es la adsorción con carbón activo. El tiempo de duración de esta técnica puede variar entre 3 y 14 meses (USEPA, 2017a). Esta técnica se emplea en suelos contaminados con sustancias volátiles o con alto grado de volatilidad; no siendo adecuada para el tratamiento de suelos contaminados por hidrocarburos pesados, porque son poco volátiles (Fischer et al., 1996; Khan et al., 2004).

Extracción con agua

Consiste en extraer el agua contaminada de la zona saturada del suelo, que es bombeada a la superficie, para su posterior tratamiento (Bear and Sun, 1998). También se puede tratar el agua de la zona no saturada mediante una inyección de agua que provoque el arrastre y lavado de los contaminantes hacia la zona saturada y, a continuación, se bombea el agua hasta la superficie para su tratamiento. La eficacia de esta técnica se incrementa en suelos muy permeables con niveles freáticos de gran profundidad. Esta técnica presenta la ventaja de que permite recuperar el nivel freático por infiltración del agua extraída. Las principales limitaciones de esta técnica son su baja eficacia en terrenos fracturados o en suelos poco permeables y que tiene un elevado consumo energético.

Extracción de fase libre

La extracción de fase libre consiste en la eliminación de hidrocarburos en dicha fase,

que se sitúan por encima del nivel freático. Esto se consigue mediante la instalación de pozos y la extracción de la fase libre combinada con el agua. En el caso de que se desee extraer solamente la fase libre se debe disponer de bombas skimmer (con filtro interno, que faciliten el paso de sustancias orgánicas según su densidad) instaladas en la interfase del agua con la fase libre. Los sistemas de bombeo dual extraen, por separado, el agua y la fase libre, mediante dos bombas diferentes situadas a distintas profundidades del pozo, de forma que la bomba que extrae el agua debe emplazarse por debajo de la interfase agua-fase libre y la bomba que extrae la fase libre por encima (Ortiz-Bernard et al., 2007). La principal aplicación de este tratamiento es para suelos contaminados por hidrocarburos en fase libre o con contaminantes orgánicos volátiles. La principal ventaja de esta técnica es su facilidad para recuperar la fase libre en zonas más superficiales, donde no es posible la construcción de pozos de extracción. Sus inconvenientes principales son la necesidad de instalar un equipo final de separación del contaminante con el agua y el elevado coste energético por el uso de bombas.

Extracción con agentes químicos

Este tratamiento ex situ (on-site u off-site) consiste en una extracción con un disolvente orgánico (hexano, metanol, éter dimetílico, acetona o trietilamina). El disolvente, se separa luego del suelo por evaporación, y mediante la adición de otros disolventes para que el primer disolvente empleado pueda ser reutilizado. Se recomienda un tamizado previo del suelo para eliminar gravas, un tratamiento para el residuo concentrado mediante neutralización (cal o fertilizantes) y un lavado con agentes precipitantes (hidróxido sódico) o disolventes orgánicos para recuperar la disolución extractante. Por tanto, se origina un residuo concentrado que debe tratarse para su vertido final (Wilson et al., 1990).

Para aplicar este método se debe tener en cuenta la posible toxicidad del disolvente empleado y los residuos de su posterior tratamiento para ser reutilizado. Es un método sencillo y seguro, ya que las condiciones de operación se encuentran prefijadas y se puede llevar a cabo en diferentes tipos de suelos. Presenta limitaciones en suelos con arcillas y gran cantidad de materia orgánica, donde los contaminantes orgánicos hidrófobos quedan más fuertemente retenidos.

4.1.2. Lavado

Las técnicas de lavado se clasifican en: ex situ e in situ.

Lavado ex situ

El primer paso para la realización de un lavado ex situ, es un pretratamiento de tamizado, para eliminar los elementos más gruesos con poca capacidad de adsorción de contaminantes. Tras el pretratamiento, se realiza un lavado con extractantes, que permite desorber y solubilizar a los contaminantes (Van Benschoten et al., 1997). En el último paso, el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar los agentes extractantes residuales (Peters, 1999). La eficacia de esta técnica depende del grado de adsorción del contaminante, que está controlado por una serie de propiedades del suelo como: pH, textura, capacidad de intercambio catiónico, mineralogía y contenido en materia orgánica y otros factores, tales como: tiempo que hace que el suelo ha sido contaminado o la presencia de otros elementos tóxicos (Reed et al., 1996). Aunque el tratamiento es ex situ, se trabaja en una planta en las inmediaciones del suelo contaminado, es decir on-site, por lo que se minimizan los riesgos de contaminación hacia otros suelos en el transporte y se reducen los costes en dicho transporte. Las sustancias utilizadas para extraer compuestos orgánicos hidrófobos son generalmente alcoholes y surfactantes (Burd and Ward, 1996).

El rendimiento del proceso se ve limitado en suelos ricos en materia orgánica y arcillas, en cuyo caso se puede realizar un pretratamiento que aumenta los costes de operación. También es necesaria la instalación de equipos de tratamiento de los líquidos residuales.

Lavado in situ o soil flushing

En el lavado in situ el líquido (agua con sustancias extractantes similares a las empleadas en el lavado ex situ) es inyectado en el suelo, y, al atravesarlo, disuelve a los contaminantes, que sufren un arrastre, para después ser bombeados hacia la superficie (Figura 13). En la superficie la mezcla de agua subterránea contaminada y líquido extractante es tratada y, a veces, se inyecta de nuevo (Son et al., 2003). El líquido principal es agua, pero se requiere de otros aditivos con el fin de solubilizar a los contaminantes, al igual que en el lavado ex situ, mediante surfactantes y disolventes. Puede combinarse con otros tratamientos in situ como la biodegradación y la oxidación química in situ (Riojas González et al., 2010; Tesfaye Besha et al., 2018; Wang et al., 2013). Al igual que en la técnica anterior, los líquidos residuales deberán ser tratados.

Los inconvenientes de esta técnica son la posible contaminación, mediante

dispersión, al solubilizar y facilitar el movimiento de los contaminantes (requiere vigilancia estrecha para impedir que los contaminantes migren en otra dirección distinta a la deseada), lo que conlleva la obligación de construir numerosos pozos para la inyección y bombeo. No es aplicable en suelos heterogéneos o de baja permeabilidad. Además, hay que tener en cuenta la posibilidad de que los aditivos se adhieran a las partículas del suelo.

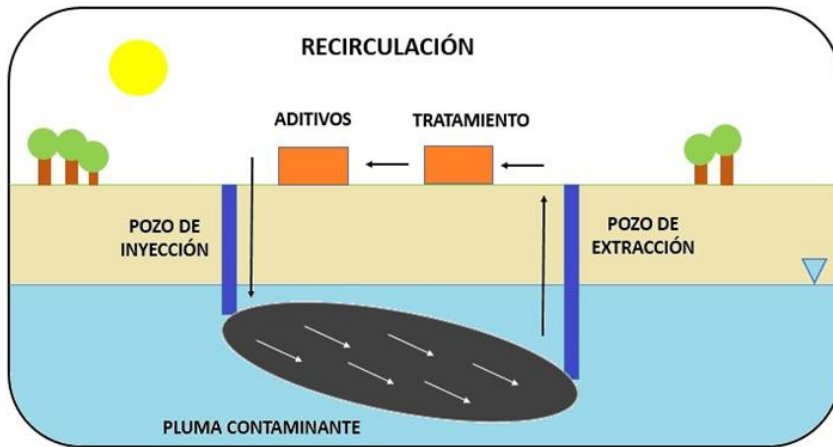


Figura 13. Esquema de lavado in situ.

4.1.3. Electrorremediación

La electrorremediación es una técnica in situ que consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad entre electrodos introducidos en el suelo contaminado, lo que posibilita la movilidad de partículas e iones de la masa de agua subterránea. Tiene como finalidad extraer contaminantes iónicos mediante la generación de un campo eléctrico. Este campo se crea al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos. Los compuestos aniónicos de estos contaminantes (cianuro, cloro, fluoruro, nitratos y otros compuestos orgánicos) son desplazados hacia el ánodo o electrodo positivo y los compuestos catiónicos (amonio y otros compuestos cargados positivamente) hacia el cátodo o electrodo negativo. La oxidación del agua en el ánodo genera protones (H^+), que se movilizan hacia el cátodo creando un

frente ácido, que da lugar a la desorción de los cationes del suelo e impulsa la disolución de contaminantes precipitados como carbonatos o hidróxidos. Los iones hidroxilos (OH^-), formados en el cátodo por la reducción del agua, generan la precipitación de metales. La velocidad del frente básico, es decir, transporte de OH^- , es dos veces menor que la velocidad del frente ácido o transporte de H^+ (Pazos et al., 2006). La extracción de los contaminantes adheridos a los electrodos se produce mediante una corriente de agua. La movilización de los contaminantes puede ser por los mecanismos siguientes (Acar and Alshawabkeh, 1993): electromigración, electroósmosis y electroforesis.

En la electromigración las especies iónicas con carga eléctrica se desplazan hacia el electrodo de carga contraria en un suelo húmedo. Es el mecanismo principal durante la electrorremediación. La dirección y velocidad de movimiento de una especie iónica depende de su carga (magnitud y polaridad), así como de la magnitud de la electroósmosis inducida por la velocidad del flujo. Las especies orgánicas o inorgánicas no cargadas también pueden moverse, debido al fenómeno electroosmótico causado por el flujo del electrolito.

En la electroósmosis se produce el movimiento del agua respecto a la superficie cargada de las partículas del suelo, a consecuencia de la solvatación de cationes en el transporte de agua. Por este motivo, tiene lugar un movimiento del líquido a través de los tubos capilares del suelo, gracias a la diferencia de potencial.

La electroforesis es el desplazamiento iónico en suspensión y de macromoléculas orgánicas, que dan lugar a un arrastre mecánico de partículas suspendidas.

La electrorremediación se aplica, principalmente, en suelos contaminados por compuestos iónicos: cationes como metales pesados (Cu, Zn, Mn, Cd, entre otros), ion amonio y compuestos orgánicos cargados positivamente, aniones inorgánicos (cloruros, cianuros, fluoruros, nitratos y sulfatos) y cualquier otra sustancia de naturaleza iónica o ionizable. Aunque el transporte por electroósmosis permite eliminar del suelo a otros tipos de sustancias no iónicas, compuestos orgánicos polares, y también apolares como: benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, cetonas, fenantreno, fenol, hidrocarburos, HAPs y BTEX.

Actúa de igual manera en suelos porosos o de baja porosidad y en suelos permeables o arcillosos (baja permeabilidad hidráulica). Tiene un consumo energético bajo, control sobre la dirección del flujo y sobre la recolección de contaminantes que se acumulan en los electrodos que, finalmente, son eliminados

mediante bombeo, resinas de intercambio iónico o redisolviéndolos invirtiendo la polaridad durante pequeños intervalos de tiempo (Pazos et al., 2006).

Esta técnica aún se encuentra en estado de investigación y mejora, pues presenta resultados variables debido a numerosos factores, tales como las características del suelo, el comportamiento de los contaminantes y distancia entre los electrodos. La limitación principal de esta técnica es la dificultad de llevarla a cabo en suelos que presentan una humedad inferior al 10%. El óptimo operativo se consigue con una humedad de entre el 10 y 15%.

4.1.4. Barreras permeables activas

Esta técnica se basa en la instalación in situ de una barrera perpendicular al flujo de la pluma de contaminación, a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada (Figura 14) y cuyo material de relleno puede adsorber, precipitar o degradar a los contaminantes (utilizando agentes químicos y/o biológicos) (Kalin, 2004). En la construcción de la barrera se hace, en primer lugar, una zanja larga y estrecha por donde se dispone el flujo de la masa de agua subterránea. Esta zanja, se rellena del material reactivo mezclado con arena, ya que facilita el flujo a través de la barrera. Algunos ejemplos de material de relleno son: hierro cero valente, carbón activo, arcillas o microorganismos (Barbaro and Barker, 2000; Gusmão et al., 2004; Hunkeler et al., 2002; Schüth et al., 2003; Vogan et al., 1999).



Figura 14. Barrera permeable activa.

Las ventajas de estas barreras son que no presentan peligros al medio edáfico (dado que con esta técnica no se producen reacciones residuales tóxicas) y que son seguras para los operarios (ya que la limpieza se realiza bajo tierra). Esta técnica está recomendada para los suelos arenosos y poco compactados. Para aplicar esta técnica hay que realizar previamente un minucioso modelo del comportamiento del agua subterránea (transporte de partículas, pluma y flujo) y, en algunos casos, es necesario instalar varias barreras impermeables para que conduzcan al flujo hacia la barrera de material reactivo. Su construcción es compleja, al depender del flujo de la pluma de contaminación, los materiales utilizados han de reponerse cada cierto tiempo, ya que sufren un desgaste continuo.

4.1.5. Inyección de aire comprimido

La inyección in situ de aire comprimido a través de pozos sirve para volatilizar los contaminantes disueltos en el agua subterránea y provocar su desplazamiento, en forma de vapor, hacia la zona no saturada. Además, con esta técnica se promueve la biodegradación, al aumentar las concentraciones subsuperficiales de oxígeno (*biosparging*) (Benner et al., 2002). Posteriormente, el aire contaminado que migra a la zona no saturada debe ser extraído y depurado en la superficie, generalmente con filtros de carbón activo. Al igual que en el caso de la extracción de aire, esta técnica está indicada para tratar suelos y aguas subterráneas contaminados por compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de bajo peso molecular (Benner et al., 2002) como xileno, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo, etc. Frecuentemente se precalienta el aire u oxígeno con el fin de acelerar el proceso, ya que el suelo caliente ayuda a que las sustancias químicas se evaporen con mayor rapidez.

Como absorbedores, además de los filtros de carbón activo, también se utilizan zeolitas y polímeros sintéticos. Otros depuradores de gases diferentes a los de adsorción son los oxidantes térmicos (de llama directa, sin llama o catalíticos) y los biofiltros. La elección de cualquiera de los anteriores dependerá de la concentración de contaminantes, del tipo de contaminantes, de la intensidad del flujo, de la duración del tratamiento y de la calidad requerida de emisión de los gases contaminantes. La adsorción por carbón y la oxidación térmica son las dos técnicas más utilizadas. En líneas generales, para concentraciones bajas la adsorción por carbón activo es el método más barato y el que ofrece la mayor eficacia. Aunque también es posible acoplar ambos métodos. La oxidación térmica se utiliza en las fases iniciales, cuando las concentraciones son más elevadas y luego, cuando

decrecen las concentraciones, se sustituye la oxidación térmica por la adsorción con carbón activo.

Esta técnica se aplica, generalmente, en suelos en los que previamente se ha eliminado la fase libre, y en acuíferos que no estén confinados, pues, en este caso, los contaminantes no pueden desplazarse a la zona no saturada (el término de acuífero confinado hace referencia al acuífero que se encuentra entre dos capas impermeables). Asimismo, el suelo debe ser permeable y con bajo contenido en humedad. Los principales inconvenientes de esta técnica son su elevado consumo energético y la posibilidad de dispersión de contaminantes a otras zonas del subsuelo.

4.1.6. Pozos de recirculación

Esta técnica separa, en forma de vapor, a los contaminantes orgánicos volátiles del agua subterránea, mediante pozos de recirculación ubicados en la zona saturada. Se inyecta aire a presión en el pozo, lo que provoca que el agua ascienda y disminuya su densidad, favoreciendo la volatilización de los compuestos orgánicos. Estos últimos son atrapados por un filtro en la parte superior del pozo, desde donde el agua vuelve a circular hacia abajo por gravedad, volviendo a ser captada en la parte inferior del pozo y así puede nuevamente repetirse este proceso. El aire contaminado se extrae del pozo con bombas de vacío y se trata en la superficie, generalmente con filtros de carbón activo. El mayor inconveniente que presenta es su elevado coste energético (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003).

4.1.7. Procesos de oxidación química

Esta técnica de descontaminación transforma los contaminantes, por oxidación química, a compuestos de toxicidad nula o inertes. Se basa en la transferencia de electrones mediante un proceso redox (pérdida de electrones de los reactivos y ganancia de los mismos por parte de los productos de la reacción generada). Algunos de los oxidantes más usados son: agua oxigenada (H_2O_2), permanganato, persulfato, ozono, $NaClO$, Cloro y ClO_2 .

Oxidación química in situ (ISCO, *in situ chemical oxidation*)

La técnica consiste en inyectar, mediante pozos de inyección, los oxidantes disueltos en agua en el lugar donde se concentran los contaminantes. La finalidad

de la oxidación es conseguir una mineralización de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua.

Mediante la oxidación in situ con estos agentes oxidantes se alcanzan buenos resultados con los contaminantes orgánicos derivados del petróleo, aunque también se han conseguido resultados satisfactorios con compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, aldehídos, ácidos orgánicos, fenoles, cianuros, pesticidas, herbicidas y plaguicidas organoclorados (Siegrist et al., 2011). La principal limitación de esta técnica es que, para suelos poco porosos, es generalmente poco eficaz, debido al limitado transporte y radio de influencia de los oxidantes tras la inyección.

Oxidación ex situ

Es muy similar a ISCO, pero para producir la oxidación, en primer lugar, se escava el suelo y, a continuación, se lleva a otro emplazamiento. En la actualidad se han alcanzado muy buenos resultados en estudios realizados en plantas piloto para la recuperación de acuíferos, mediante la oxidación de contaminantes añadiendo ozono o agua oxigenada, combinado con luz ultravioleta. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor por contacto directo y fotólisis ultravioleta, con lo que se consigue la mineralización de los contaminantes orgánicos y se genera agua, dióxido de carbono y sales. Su uso es eficaz y es capaz de destruir, no solo a los hidrocarburos del petróleo, sino también puede remediar suelos contaminados por hidrocarburos clorados, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles, éteres, pesticidas, dioxinas, PCBs, TNT, RDX y HMX (Brillas et al., 2003; Li et al., 1998; Liang et al., 2003; Safarzadeh-Amiri, 2001; Tiburtius et al., 2005; Wu et al., 2004).

El principal problema de esta técnica es que durante el proceso se produce una elevada turbidez, que puede interferir en la transmisión de la luz ultravioleta, el proceso presenta riesgos ya que se trabaja con agentes muy oxidantes y sus costes son elevados, comparado con las técnicas anteriores. En general, la técnica anteriormente descrita (ISCO) es preferible a ésta, ya que los costes de la oxidación ex situ son mayores para contaminaciones intensas y se necesitan volúmenes más grandes de agentes oxidantes, así como tratamiento de los gases tóxicos que puedan generarse.

4.2. Térmicos

En este grupo de tratamientos se incluyen: incineración y desorción térmica.

4.2.1. Incineración

La finalidad de este tratamiento ex situ es oxidar y volatizar a los contaminantes llevándolos a temperaturas cercanas a los 1.000°C. Durante este proceso se producen gases y cenizas residuales tóxicas (Ross et al., 2002) que deben ser depuradas. Los equipos más comúnmente usados para llevar a cabo la combustión son hornos de aire a alta velocidad (*Circulating Bed Combustors* y *Fluidized Bed Combustors*), infrarrojos (*Infrared Combustors*) y sistemas rotativos (*Rotary Kilns*). El gran inconveniente de este tratamiento es que produce una destrucción total, no solo de los contaminantes sino también del suelo y de su actividad biológica.

4.2.2. Desorción térmica

Desorción térmica in situ

La técnica se basa en la volatilización de los contaminantes mediante la aplicación de calor. En este proceso, el primer paso es calentar al suelo contaminado para dar lugar a la volatilización de contaminantes volátiles y semivolátiles, con posterior extracción a vacío y depuración de los gases o vapores tóxicos generados. En muchas ocasiones es recomendable combinar esta técnica con algunas de las de extracción anteriormente comentadas. El calentamiento puede realizarse con inyección de aire caliente en las capas inferiores del suelo contaminado, por resistencias eléctricas o por aplicación de ondas de radio a frecuencias desde 300 MHz (Pizarro et al., 2017).

Los mayores inconvenientes que presenta esta técnica son: baja operatividad en suelos ricos en materia orgánica, necesidad de grandes incrementos de temperatura para contaminantes con alto punto de volatilización (aumento del coste energético), la no destrucción de los contaminantes y requerimiento de una inversión en un sistema de depuración de gases (carbón activo, multifiltros, etc.) (Araruna et al., 2004; Piña et al., 2002; Risoul et al., 2002).

Desorción térmica ex situ

La diferencia con la desorción térmica in situ es que la aportación de calor y la operación se llevan a cabo en dos cámaras diferentes. Una de alta temperatura (320-

560°C), combinada con la solidificación/estabilización, deshalogenación o incineración, dependiendo del tipo de contaminante y la otra de baja temperatura (90-320°C), se utiliza para remediación de compuestos del petróleo en el suelo con eficacia superior al 95% pero con graves daños al ecosistema del suelo. Al igual que en la técnica anterior, se necesitan equipos de depuración de gases y partículas, ya que en la cámara de baja temperatura la volatilización de los contaminantes no es total.

Las ventajas de esta técnica son que permite tratar a una gran variedad de contaminantes (volátiles, semivolátiles, contaminantes hidrocarbonados y aromáticos) y que es un tratamiento rápido (ya que en una hora se pueden tratar 25 toneladas de suelo). Los principales inconvenientes son la dificultad de operar en suelos con alto contenido en humedad y materia orgánica y con baja permeabilidad. Además, se debe controlar la posibilidad de generación de compuestos volátiles más tóxicos que los originales.

4.3. Biorremediación

La biorremediación se define como todo aquel conjunto de tratamientos de recuperación, ex-situ o in-situ, que consiguen degradar a los contaminantes orgánicos y/o disminuir la toxicidad de los contaminantes inorgánicos. La actividad biológica natural es el mecanismo que realiza tales procesos. Los mayores responsables de llevar a cabo la biorremediación son los microorganismos (bacterias y hongos). Las reacciones químicas involucradas en la degradación de los contaminantes forman parte de sus procesos metabólicos, pues utilizan a los contaminantes orgánicos como fuente de carbono y energía. En algunos casos la degradación se produce de manera fortuita pues los microorganismos degradadores no obtienen ningún tipo de aporte nutricional o energético. La biorremediación no solo usa microorganismos, también pueden participar otros seres vivos como por ejemplo plantas (fitorremediación) o lombrices de tierra (Tejada et al., 2011) para destruir a las sustancias que suponen un riesgo para el ser humano y el medio ambiente. Para que los proyectos de biorrecuperación de suelos sean efectivos hay que tener en cuenta tanto factores bióticos (la presencia de la comunidad de microorganismos necesarios para la degradación de los contaminantes), como abióticos. Entre los factores abióticos más importantes destacan, la presencia de nutrientes en el suelo: nitrógeno (N), fósforo (P), potasio

(K), azufre (S), magnesio (Mg), calcio (Ca), manganeso (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu) y en algunos casos, otros elementos traza. También es necesaria una adecuada humedad del suelo, temperatura y pH, y la presencia de valores adecuados de oxígeno u otros aceptores de electrones alternativos.

El proceso fundamental del metabolismo microbiano que interviene en la degradación de contaminantes es la transferencia de electrones. Dependiendo del aceptor final de electrones se pueden diferenciar dos clases de biorremediación: aeróbica, cuyo aceptor final es el oxígeno (O₂) y anaerobia, cuando el aceptor final es otro compuesto, entre los más comunes se encuentran: nitratos, sulfatos, hierro (III) y dióxido de carbono (USEPA, 1996a).

En algunos lugares contaminados la biodegradación no se puede llevar a cabo de forma natural, porque los microorganismos autóctonos en la zona contaminada no disponen de los elementos esenciales para ello. En estos casos el proyecto de biorremediación requiere actuaciones encaminadas a aumentar la actividad microbiológica. Mediante estas actuaciones se aceleran las reacciones de biodegradación, lo que facilita el crecimiento microbiano y optimiza las condiciones medioambientales de la zona donde los microorganismos deben llevar a cabo su función de descontaminación. Según la metodología usada hay 2 tipos de estrategias de biorremediación:

- Bioestimulación: consiste en mejorar las condiciones ambientales de los microorganismos, generalmente mediante el aporte de nutrientes (Suja et al., 2014). Los microorganismos autóctonos del suelo son los encargados de llevar a cabo la biodegradación, una vez que se hayan adaptado a las condiciones que se han implementado. Se requiere que los nutrientes añadidos entren en contacto con la zona contaminada y que su concentración sea lo suficiente alta como para soportar el crecimiento de los microorganismos encargados de la degradación durante el transcurso de la biorremediación. Cuando la contaminación es profunda, la inyección de los nutrientes se realiza a través de pozos, los nutrientes se suelen aportar en fase acuosa, para facilitar su dispersión por el entorno edáfico y su posterior asimilación por los microorganismos.
- Bioaumentación: consiste en añadir al medio uno o varios tipos de microorganismos, que no forman parte de la comunidad microbiana natural del suelo, para optimizar la remediación del suelo contaminado

(Nikolopoulou et al., 2013). Una de las claves para el correcto funcionamiento de la bioaumentación es mantener una alta biomasa de microorganismos (Xu and Lu, 2010). Importar microorganismos desde otro medio puede acarrear costes que hagan que no sea económicamente viable la metodología de remediación, además existe la posibilidad de que se produzcan efectos adversos sobre la microbiota autóctona (Suja et al., 2014).

Estas estrategias no son excluyentes y se pueden complementar. Las principales técnicas de biorremediación que se usan actualmente son: biorremediación natural y asistida, landfarming, compostaje, biopilas, biodegradación en reactor, fitorremediación y bioventing.

4.3.1. Atenuación natural

La atenuación natural es un tratamiento ampliamente empleado como técnica de remediación, debido a su bajísimo coste, aunque requiere un tiempo elevado de operación (Mulligan and Yong, 2004). La atenuación natural aprovecha los procesos que se dan de forma natural en el suelo, para contener la propagación de la contaminación procedente de vertidos y reducir la concentración en las zonas contaminadas (USEPA, 1999). Los procesos naturales de depuración son las biodegradaciones aerobias, anaerobias y cometabólicas, además de procesos físico-químicos como la volatilización, dispersión, dilución, desintegración radioactiva, estabilización bioquímica y precipitación en partículas de materia orgánica y arcillas del suelo.

Este tratamiento depende fundamentalmente de las propiedades del suelo (Mulligan and Yong, 2004). En los suelos se produce una atenuación natural por los microorganismos que actúan destruyendo los contaminantes (Mulligan and Kamali, 2003). También hay reacciones químicas que producen atenuación natural como: hidrólisis, redox y deshidrohalogenación.

Los principales costes asociados a esta técnica son la monitorización de las reacciones involucradas durante el proceso, con el fin de garantizar que se está produciendo realmente la remediación de la contaminación y los costes de seguridad, pues se pueden producir reacciones secundarias tóxicas entre diferentes contaminantes.

4.3.2. Biorremediación asistida

Se trata de una técnica in situ de bioestimulación de la actividad de los microorganismos del suelo, mediante la inyección y circulación de disoluciones acuosas que contienen los nutrientes necesarios para el correcto funcionamiento del metabolismo de los microorganismos capaces de degradar a los contaminantes deseados. Se recomienda el uso de esta técnica cuando la concentración de contaminante es baja, a veces es necesario utilizar previamente otra técnica de remediación para reducir la concentración de éstos.

Los principales inconvenientes que presenta la biorremediación asistida es que se debe de tener cuidado de no contaminar a las aguas subterráneas con los aditivos empleados y que el tiempo de operación suele ser de años.

4.3.3. Bioventing

Es una técnica in situ de bioestimulación en la que se inyecta aire en la zona no saturada del suelo. El oxígeno del aire, que se aporta a los microorganismos, es el donador de electrones para el metabolismo aerobio (Mihopoulos et al., 2002). El objetivo que se persigue con la inyección de aire es conseguir que haya suficiente oxígeno en el suelo para que se produzca una degradación aerobia de los contaminantes, por los microorganismos autóctonos del suelo. Esta técnica se puede aplicar a cualquier sustancia que pueda ser degradada aeróbicamente, aunque es especialmente recomendable para hidrocarburos del petróleo de peso molecular medio (Österreicher-Cunha et al., 2004; United States Environmental Protection Agency USEPA, 1996a). La inyección de aire debe ser la estrictamente necesaria para la actividad de los microorganismos, un exceso de este puede provocar un aumento excesivo en la volatilización de compuestos contaminantes.

Los costos suelen ser bajos, comparados con otras técnicas, puesto que no hay traslado de materiales ni se adicionan reactivos. Las limitaciones que presenta la técnica, son unos tiempos de operación elevados (como cualquier mecanismo de biorremediación basado en la bioestimulación) y la posible emisión de contaminantes a la atmósfera por volatilización.

4.3.4. Landfarming

Es un proceso de biorremediación ex-situ (excepto si la contaminación está situada cerca de la superficie, en cuyo caso puede ser in situ) que se utiliza para reducir la

concentración de hidrocarburos del petróleo de peso medio que no se evaporan. Generalmente, se excava el suelo y se extiende en una capa de no más de 1,5 m de altura y se estimula la actividad microbiana aerobia mediante aireación y/o adición de nutrientes (USEPA, 2017b). La aireación se consigue a través del arado del terreno. Es frecuente la adición de bacterias alóctonas degradadoras de hidrocarburos para acelerar el proceso, así como la estimulación de la actividad de los microorganismos mediante la adicción de nutrientes, para incrementar la degradación de los productos petrolíferos adsorbidos, es decir, es una técnica de biorremediación que puede aunar las dos estrategias: bioestimulación y bioaumentación.

El suelo para tratar se dispone sobre una superficie impermeable con sistema de recolección de lixiviados, para evitar la fuga de contaminantes. El *landfarming* ocupa mucho terreno y los tiempos de recuperación del suelo suelen ser largos, aunque es poco costoso. Este proceso no es aplicable en terrenos de muy baja permeabilidad, aunque en este caso se pueden adicionar sustancias que aumenten la porosidad, como restos orgánicos de jardinería o agrícolas.

4.3.5. Compostaje

El compostaje es un proceso biológico ex-situ mediante el cual se convierten residuos orgánicos en materia orgánica estable (compost maduro). Esta técnica se utiliza tradicionalmente para el tratamiento de residuos agrícolas, desechos de jardinería, residuos municipales y lodos, aunque recientemente también se emplea para tratar residuos como los hidrocarburos, solventes, explosivos, pesticidas y HAPs. Durante el compostaje es necesario controlar la aireación, la temperatura, el contenido de humedad, la relación carbono/nitrógeno y el pH. Este tratamiento consiste en acumular suelos contaminados con petróleo en biopilas, para luego estimular la actividad microbiana aeróbica mediante la aireación y la adición de minerales, nutrientes y humedad (Iturbe et al., 2004). Los derivados del petróleo más volátiles, como los componentes de la gasolina, pasaran a la atmósfera durante la aireación, mientras que los compuestos más pesados tardaran más tiempo en mineralizarse.

El problema, como consecuencia de que el compostaje no se ha ideado como una técnica para remediar suelos contaminados, es que estos no suelen tener la carga orgánica necesaria para poder llevar a cabo el proceso. Hay que añadir al suelo contaminado sustancias sólidas biodegradables como serrín, paja, bagazo, estiércol,

compost maduro o desechos agrícolas para asegurar la generación del calor necesario en el proceso, mejorar el balance y disponibilidad de nutrientes para la actividad microbiana, aumentar la porosidad del compost y, con ello, la aireación y capacidad de retención de agua.

4.3.6. Biodegradación en reactor

Es un proceso de remediación *ex situ*, consiste en escavar el suelo contaminado y llevarlo a un reactor biológico, donde se le añade agua, microorganismos capaces de degradar a los contaminantes y otros aditivos (Zhang et al., 2001). Para conseguir una biorremediación rápida, en el reactor se mantiene el suelo suspendido con abundante agua, para que los contaminantes entren fácilmente en contacto con los microorganismos. Es un proceso efectivo, pero bastante costoso.

4.3.7. Fitorremediación

Es una técnica *in situ* que utiliza a las plantas para eliminar a los contaminantes de los suelos y las aguas subterráneas. Hay 5 mecanismos de fitorremediación (Khan et al., 2004):

- Rizofiltración: los contaminantes presentes en el agua son absorbidos por las raíces.
- Fitoextracción: absorción de los contaminantes del suelo.
- Fitotransformación: supone la degradación de los contaminantes, gracias al metabolismo de las plantas.
- Fitoestimulación: las plantas proporcionan las condiciones ideales para que los microorganismos presentes en el suelo, que son capaces de degradar a los contaminantes, realicen su función con éxito.
- Fitoestabilización: las plantas reducen la movilización de los contaminantes.

Es una técnica muy atractiva porque no produce alteraciones ambientales, es estéticamente agradable y no genera residuos. Pero se descarta en la mayoría de casos, porque solo actúa sobre la capa más superficial del suelo y, además, hay riesgo de la inclusión de los contaminantes en la red trófica del ecosistema.

5. CARACTERÍSTICAS DE LAS TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN SELECCIONADAS

En los últimos años existe una creciente tendencia a utilizar las técnicas de descontaminación in situ, porque el suelo a remediar no tiene que excavar ni transportarse a otro lugar donde tratarlo, con lo que se produce una reducción de costes. Sin embargo, suelen ser procesos más lentos y de más difícil monitoreo para la verificación del correcto funcionamiento, por estas razones son tecnologías menos maduras que las técnicas ex situ. También es de destacar que, al no excavar el suelo, se mantiene la estructura edáfica modificándose menos el medio que se desea restaurar. En esta línea, en esta Tesis Doctoral, se han seleccionado tres de las técnicas de remediación in situ más ampliamente utilizadas: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación.

El lavado con surfactantes mejora las limitaciones de una técnica simple, barata y efectiva como es la de bombeo y tratamiento con agua. Y que, además, no ocasiona daños al medio ambiente, pues se utilizan surfactantes biodegradables.

Para muchos emplazamientos geológicos, resulta caro e ineficiente el recurso de bombeo y tratamiento. La oxidación química surge como alternativa porque no produce elementos que necesiten ser tratados y tiene unos tiempos cortos de actuación.

La biorremediación se presenta como la técnica más barata y segura para remediar suelos contaminados, aunque en muchas ocasiones es difícil de implementar. Al igual que la oxidación química, no produce residuos y consigue mineralizar a los hidrocarburos del petróleo de la forma más natural posible, con la acción de los seres vivos.

5.1. Lavado con surfactantes in situ

Los compuestos anfífilicos son aquellos que están formados por moléculas que tienen una parte con afinidad por los medios polares y otra con afinidad por los medios no polares. Algunos ejemplos de compuestos anfífilicos son los ácidos grasos o los surfactantes (del inglés "*surfactant*", contracción de los términos *SURFace ACTIVE AgeNT*). Otra posible definición para los surfactantes es: son moléculas capaces de unirse para crear micelas. Además de con el nombre

surfactantes, el más usado, también se les conoce como tensoactivos o tensioídeos.

Los surfactantes se utilizan en un buen número de procesos industriales por su notable capacidad para modificar las propiedades de las superficies e interfaces. Las aplicaciones de los surfactantes en la industria son muy variadas: producción y elaboración de alimentos, productos agroquímicos, industria farmacéutica, cuidado personal, lavado de ropa, industria del petróleo, aditivos para combustibles, lubricantes, pinturas, recubrimientos, adhesivos y fotografía (Schramm et al., 2003). Aunque su uso en la limpieza de la ropa y de los hogares y para cuidado personal, suponen más de 50% del consumo total de surfactantes.

Los primeros surfactantes para aplicaciones generales (no jabones) que se sintetizaron fueron desarrollados por Alemania durante la Primera Guerra Mundial. Eran alquil naftalenos sulfonatados de cadena corta, conseguidos mediante la reacción de propil o butil alcohol con naftaleno, seguido de una sulfonatación. Trataban de conseguir grasas, ante la escasez de grasas animales y vegetales, solo pudieron ser usados marginalmente como detergentes, aunque aún hoy en día son usados como tales (Myers, 2006). Ya en las décadas de los años 20 a 40 del siglo pasado, llegó a ser común en los Estados Unidos la sulfatación de largas cadenas de alcoholes y la sulfonatación de largas cadenas de alquil aril con benceno como grupo aromático, para su uso en la limpieza y en el cuidado personal (Myers, 2006). En la década de los años 50 se empezó a investigar la síntesis de nuevos tipos de surfactantes. Los tradicionales, sulfatos y sulfonatos, tenían limitaciones en aguas duras y/o frías. Este interés fue disminuyendo debido al descubriendo de que las propiedades de los productos comerciales de tensoactivos podían cambiar sus propiedades a base de aditivos (Schramm et al., 2003). Durante la década de los años 60 se empezó a observar que los efluentes de las aguas residuales estaban produciendo grandes cantidades de espuma en los arroyos, ríos y lagos de todo el mundo (Cowan-Ellsberry et al., 2014). Las investigaciones sobre estos hechos arrojaron que se debía a la escasa biodegradación de los alquil benceno sulfonatados, que eran prácticamente el 100% de los surfactantes usados en la época. Este hecho llevó a la transición hacia formas más lineales de estos compuestos, que eran mucho más biodegradables por los microorganismos y poseían las mismas propiedades que los anteriores (Myers, 2006). A pesar de ello, en la década de los años 90, gracias a la alta demanda de detergentes se hizo necesaria la investigación de nuevos surfactantes, como los Gemini (Schramm et al., 2003). Los surfactantes Gemini son dímeros, es decir, son moléculas con 2 grupos

hidrofílicos y con 2 colas, los 2 monómeros gemelos están unidos por un grupo variable para formar la molécula dímera (Mao et al., 2015).

En los últimos años también han ganado en importancia los conocidos como biosurfactantes que son compuestos anfifílicos que se forman sobre la superficie de organismos vivos o que son excretados por células (Anna et al., 2007). Poseen numerosas ventajas sobre los sintéticos, para poder ser utilizados en proyectos de remediación de suelos contaminados, como son su elevada biodegradabilidad, biocompatibilidad con los seres vivos del medio (lo que facilita la biorremediación) y estabilidad en condiciones ambientales extremas de pH, temperatura, salinidad y presión (Kuyukina et al., 2005; Whang et al., 2008). A pesar de que se hayan obtenido resultados prometedores a escala de laboratorio, con el uso de biosurfactantes para remediar suelos contaminados por compuestos orgánicos hidrófobos (Anna et al., 2007; Kuyukina et al., 2005; Robert et al., 2017; Whang et al., 2008), sus altos costos desaconsejan, por el momento, su uso (Anna et al., 2007).

5.1.1. Descripción y tipos

Las propiedades tan inusuales que tiene los surfactantes se deben a su estructura química. Poseen un grupo funcional polar, “cabeza”, y un grupo no polar, llamado, “cola o cadena”. El grupo no polar o hidrófobo es un hidrocarburo que puede ser alifático (generalmente de cadena alquílica), aromático o una mezcla de ambos, en cambio, la parte hidrofílica es un grupo iónico o altamente polar. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico los surfactantes pueden ser clasificados como (Trellu et al., 2016):

- Aniónicos: el grupo polar de la molécula tiene carga negativa. Es el caso, por ejemplo, del sulfonato de alquil benceno ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+$).
- Catiónicos: el grupo polar de la molécula tiene carga positiva. Por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio, también conocido como CTAB ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$).
- Anfóteros: la carga positiva y negativa pueden estar presentes en la parte polar de la molécula. Por ejemplo, la sulfobetaina ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$).
- No iónicos: el grupo polar de la molécula no tiene carga. Por ejemplo, el octil fenol etoxilado, también conocido como Tritón X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$).

Los surfactantes aniónicos y no iónicos superan el 80% del consumo de surfactantes en Estados Unidos y Canadá (Rosen, 2004). Además, estos tipos de surfactantes son los empleados en los procesos de remediación de suelos. Los surfactantes catiónicos no se usan en los proyectos de remediación de suelos contaminados porque tienden a ser adsorbidos, mediante fuerzas electrostáticas, por las partículas del suelo cargadas negativamente (Paria and Yuet, 2006). Esta interacción causa la pérdida de surfactante y hace que este no pueda actuar sobre los contaminantes. Entre los aniónicos, los más usados son los sulfonatos alquil benceno lineales y los alcoholes sulfatos y, entre los no iónicos, destacan los alcoholes etoxilados y los alquil fenoles etoxilados. Estas 4 familias de surfactantes suponen en torno al 60% del consumo de surfactantes a nivel mundial (Myers, 2006).

Antes de empezar con la descripción de cada uno de estos grupos de tensoactivos es importante destacar la diferencia entre sulfatación y sulfonatación. La diferencia reside en cómo se une el grupo hidrófilo a la cadena de hidrocarburos, en la sulfatación el azufre (S) se une al carbono (C) de la cadena a través de un átomo de oxígeno (C-O-S), mientras que en la sulfonatación, el carbono y el azufre se enlazan directamente (C-S) (Myers, 2006).

- Sulfonatos alquil benceno lineales ("*linear alkylbenzenes sulfonates*", LABS o LAS): este tipo de surfactantes está formado por un anillo aromático, generalmente benceno, al que están unidos una cadena hidrocarbonada y un grupo sulfato (Figura 15). En la mayoría de alquil bencenos la cadena de hidrocarburos contiene 12 átomos de carbono (Myers, 2006). Para la producción de LABS se necesita un corte particular de la destilación del petróleo o una cadena de hidrocarburo sintetizado a partir de la polimerización de varias cadenas de alcanos de bajo peso molecular, en la mayoría de ocasiones etileno y propileno (Myers, 2006). El siguiente paso para la síntesis de este tipo de tensoactivos es la alquilación del benceno (también puede ser otro anillo aromático como tolueno, xileno, fenol y naftaleno) mediante el uso de ácido fluorhídrico (HF) o cloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizadores (Rosen, 2004). La combinación del hidrocarburo y el benceno forma un alquilbenceno lineal (LAB) con un grupo fenil que puede ir dispuesto en diferentes posiciones de la cadena. Por último, es necesaria la sulfonatación del LAB, que se puede producir mediante dos agentes, ácido sulfúrico (H_2SO_4) o trióxido de azufre (SO_3) (Human and Environmental Risk Assessment (HERA), 2013). Los

sulfonatos alquil bencenos lineales, tienen buenas propiedades como tensoactivos, son relativamente fáciles de obtener y baratos, comparados con otros tipos de surfactantes (Myers, 2006), además su solubilidad no se ve afectada por bajos pH y por aguas con una alta dureza (Rosen, 2004).

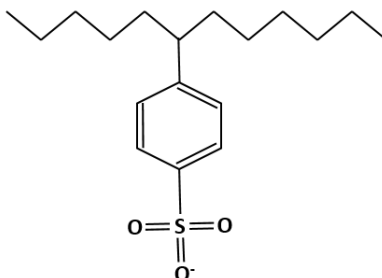
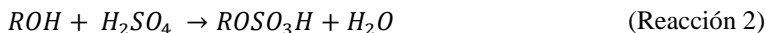


Figura 15. Ejemplo de estructura de sulfonatos de alquil benceno lineal.

- Alquil sulfatos (“*alkyl sulfates*”, AS): contienen un éster sulfúrico, que es el grupo hidrofílico del tensoactivo, unido a una cadena hidrófoba (Figura 16) y se encuentran generalmente como sales alcalinas o de amonio (Myers, 2006). Las cadenas más usadas son las que se encuentran en el rango del hexadecil al dodecil (Rosen, 2004). Su fórmula general es ROSO_3M^+ . Siendo R una cadena alquílica con fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n suele variar entre 12 y 18 y M representa la presencia de sodio, amonio o trietanolamina. Se obtienen directamente por la sulfatación de un alcohol (Cowan-Ellsberry et al., 2014). La sulfatación se produce con una corriente gaseosa de SO_3 (Reacción 1) (Rosen, 2004) o por la reacción con H_2SO_4 (Reacción 2) (Myers, 2006):



Figura 16. Ejemplo de estructura de alquil sulfato.



Este tipo de surfactantes, especialmente el más estudiado y usado llamado “*sodium dodecyl sulfate*” (SDS), ha alcanzado una gran importancia debido a que tiene (Myers, 2006): gran solubilidad en agua, fuerte actividad superficial, estabilidad química, bajo coste de producción y los recursos para su formación vienen de diferentes fuentes: petróleo y agricultura.

- Alcoholes etoxilados (“*alcohol ethoxylates*”, AE): se definen por una estructura básica $C_{xy}E_n$, donde el subíndice de $C_{(x-y)}$ indica el número de unidades que posee la cadena de carbonos y el subíndice de $E_{(n)}$ indica el número de óxidos de etileno de la parte etoxilada de la molécula (Cowan-Ellsberry et al., 2014). En la Figura 17 se muestra un esquema de la estructura de un surfactante del tipo alcohol etoxilado. Para su producción se combinan óxidos de etileno con alcoholes, mediante el uso de un catalizador (NaOH o KOH) (Rosen, 2004). La cantidad de óxido de etileno y el tiempo de la reacción determinan el grado de etoxilación del tensoactivo (Rosen, 2004).

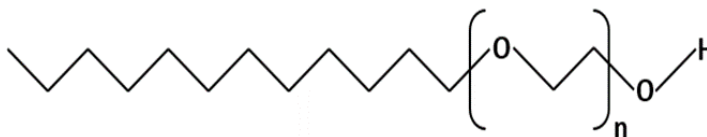


Figura 17. Ejemplo de estructura de alcoholes etoxilados.

- Alquil fenoles etoxilados (“*alkylphenol ethoxylates*”, APE): Son una clase de surfactantes no iónicos que están compuestos por una cadena alquílica ramificada unida a un grupo fenólico, que se unen mediante un enlace éter a una cadena etoxilada (Figura 18) (The soap and detergent Association (SDA), 1994). La cadena alquílica proviene generalmente del isobutileno, del trímero de propileno o del tetrámero de propileno. Se usan

preferentemente en aplicaciones industriales que implican emulsificación, control de espumas y cosolventes. Comercialmente, los APE se producen por la unión de un fenol y una cadena alquílica, durante esta reacción, que es catalizada generalmente por trifluoruro de boro, se genera un alquil fenol que luego reacciona con óxidos de etileno para producir los alquil fenoles etoxilados (SDA, 1981). Son estables en ambientes ácidos y básicos y son difícilmente oxidables (Rosen, 2004).

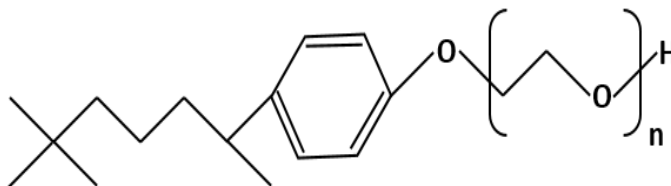


Figura 18. Ejemplo de estructura de alquil fenol etoxilado.

Las cadenas de hidrocarburos necesarias para la producción de surfactantes sintéticos proceden actualmente en un 50% de la industria petroquímica y el 50% restante de la industria de los aceites. Los alcoholes usados son lineales o casi lineales, porque los surfactantes producidos con estos alcoholes son más biodegradables, independientemente del origen que tengan: industria petroquímica o del aceite (Myers, 2006). La mayor o menor linealidad depende de la industria de la que provenga, los alcoholes de la industria del aceite son mayormente lineales, mientras que los de la industria petroquímica son generalmente más ramificados (Rosen, 2004).

5.1.2. Comportamiento en disoluciones acuosas

En concentraciones bajas los surfactantes tienden a migrar hacia la superficie o hacia la interfase de la solución acuosa, alterando las energías de la superficie y de la interfase (límite entre dos fases inmiscibles). Cuando se disuelve una molécula de surfactante en un solvente, el grupo hidrofóbico podría distorsionar la estructura del sistema, aumentando la energía libre del mismo (Rosen, 2004). La distorsión consiste en la ruptura de los puentes de hidrógeno cercanos a la cadena hidrocarbonada del tensoactivo. Entonces el sistema responde tratando de

minimizar el contacto entre el solvente y el grupo hidrofóbico, desplazando los monómeros de surfactante hacia la interfase del sistema, orientados de tal manera que se minimiza el contacto con las moléculas de agua (Rosen, 2004). Por lo que se va cubriendo la superficie del agua por una capa de moléculas de surfactante con su parte no polar orientada hacia la interfase (Figura 19). Si la otra fase es aire, formado principalmente por moléculas no polares, al haber más similitudes en la naturaleza de las 2 fases se reduce la tensión superficial de la fase acuosa. La presencia del grupo hidrófobo hace que el surfactante no sea expulsado del todo del medio acuoso (Rosen, 2004).

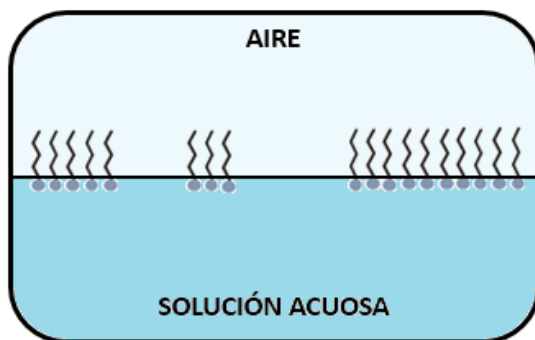


Figura 19. Comportamiento de los monómeros en concentraciones bajas.

En concentraciones altas, cuando la interfase está o comienza a estar saturada, tienden a agregarse formando grupos llamados micelas (Myers, 2006). La concentración a la que se empiezan a formar micelas se conoce como concentración micelar crítica (CMC) (Cheng et al., 2017). Las micelas son agregados de un gran número de moléculas con forma esférica, que se asocian dejando en el interior la parte hidrófoba de los monómeros y en el exterior la hidrofílica, en contacto con el agua (Figura 20). La formación de las micelas se debe a la tendencia a alcanzar un estado energético más favorable por parte de la “cadena o cola” del surfactante, y la afinidad de la parte polar a estar en contacto con las moléculas de agua (Schramm et al., 2003). La micelización es otro mecanismo más para evitar el contacto de las cadenas hidrófobas del surfactante con las moléculas de agua, minimizando la energía libre del sistema. El tamaño de la micela y el número de monómeros que la

componen (número de agregación) dependen de la temperatura, la concentración de surfactante, la presencia de aditivos en la fase acuosa y de los grupos funcionales del propio surfactante (Winsor, 1968). El número de agregación suele estar entre 30 y 200 monómeros de tensoactivos (Myers, 2006).

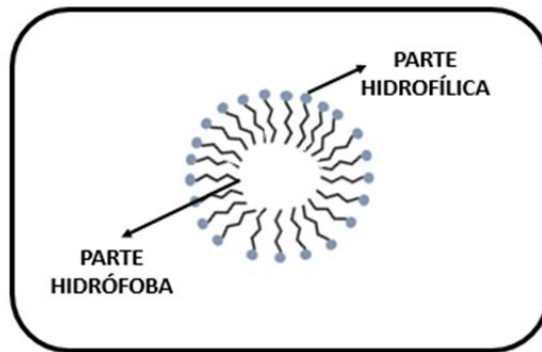


Figura 20. Partes de los monómeros de surfactante y forma de una micela.

Hay dos modelos teóricos que explican el proceso de micelización, el de acción de masas (en el que las micelas y los monómeros se encuentran en una especie de equilibrio químico) y el modelo de separación de fases (en el cual las micelas formadas se consideran una nueva fase que se forma al superar la CMC) (Myers, 2006).

La CMC es una propiedad de los surfactantes y depende de la temperatura, la presión y la estructura del surfactante. En general la CMC disminuye a medida que aumenta el carácter hidrófobo del tensoactivo. Para los surfactantes iónicos el incremento de la temperatura hace aumentar su solubilidad debido a la creación de micelas. A una determinada temperatura se alcanza el punto Kraft donde la solubilidad aumenta fuertemente (Schramm et al., 2003). En cambio, para los surfactantes no iónicos no existe este punto, es más, el aumento de la temperatura hace disminuir su solubilidad e incluso pueden perder sus propiedades como tensoactivos por encima de la temperatura conocida como punto de nube (Schramm et al., 2003). También la CMC puede ser modificada con aditivos en la solución acuosa (Acosta et al., 2002; Dwarakanath et al., 1999). Realmente la CMC no es una concentración fija sino un rango de concentraciones donde varían

bruscamente varias propiedades: tensión interfacial, conductividad equivalente, presión osmótica, tensión superficial, conductividad y detergencia (Preston, 1948). Es de señalar que en la mayoría de las aplicaciones industriales se desea que la solución acuosa alcance las propiedades presentes en el estado de micelas.

5.1.3. Uso de los surfactantes en remediación de suelos contaminados por HOCs

El incremento de la solubilidad de los compuestos orgánicos en disoluciones acuosas, debido a la acción de los surfactantes, hace que se hayan encontrado aplicación en numerosas áreas, entre ellas la descontaminación de suelos. Hay dos mecanismos generales por los cuales los surfactantes pueden mejorar la eliminación de los compuestos orgánicos NAPL de la zona saturada del suelo. La solubilización, que es el resultado de la formación de las micelas, y la movilización, que depende de tendencia de los surfactantes a bajar la tensión superficial (West and Harwell, 1992).

La movilización depende de la tensión interfacial entre el agua y el NAPL. Las fuerzas que mantienen atrapados a los contaminantes orgánicos son proporcionales a la tensión interfacial. Entonces, si disminuye la tensión, los contaminantes podrán ser movilizados con mayor facilidad (West and Harwell, 1992). Los monómeros de surfactante disueltos en el agua consiguen aumentar el ángulo de contacto entre el suelo y el HOC facilitando la separación y el flujo del contaminante (Kuyukina et al., 2005). Este proceso se consigue mediante dos mecanismos, la reducción de la fuerza capilar, que es proporcional a la tensión interfacial entre la solución del surfactante y el contaminante, y el aumento de la fuerza viscosa (Robert et al., 2017).

La solubilización debido a los surfactantes es un proceso espontáneo por el cual una sustancia insoluble o muy poco soluble, en nuestro caso hidrocarburos del petróleo, es solubilizada por la adición de un compuesto anfílico que se encuentra por encima de la concentración crítica de micelas (Myers, 2006). La localización de la molécula solubilizada dentro de la micela depende de la naturaleza química del compuesto solubilizado y del surfactante. En el caso de los compuestos no polares, como los hidrocarburos del petróleo, se posicionan en el centro de la micela (Figura 21) (Myers, 2006). Entonces las micelas son las responsables del incremento de solubilidad de los HOCs, en comparación con los resultados obtenidos en el agua pura (Smith et al., 1987).

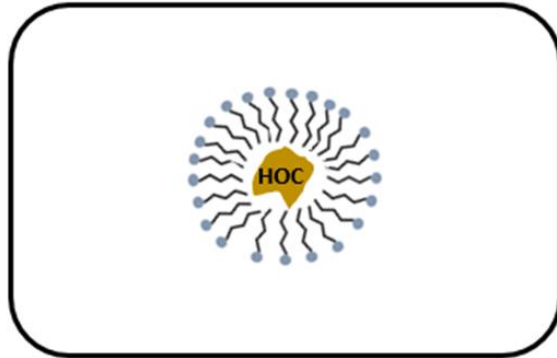


Figura 21. Solubilización de un compuesto orgánico hidrófobo.

5.1.4. Procesos de adsorción suelo-surfactante

En los procesos de remediación mejorados con surfactantes la adsorción de estos en el suelo es un parámetro importante. A pesar de sus altas solubilidades en agua, los surfactantes son absorbidos por el suelo debido a la propia naturaleza de su actividad en la superficie concentrándose en las interfases, ya sea en la interfase líquido-gas que se ha comentado anteriormente, o en la interfase líquido-sólido (West and Harwell, 1992), representado en este caso por la solución acuosa que contiene al surfactante y por las partículas del suelo. La efectividad del surfactante se reduce cuando queda retenida una gran cantidad de este en el suelo, al disponer de menos cantidad para solubilizar los compuestos orgánicos. Incluso, los surfactantes retenidos en el suelo se podrían llegar a considerar contaminantes.

La adsorción de surfactante sobre una superficie sigue las siguientes etapas (Partyka et al., 1984): en primer lugar, cuando la concentración de surfactante es muy baja, se observa una adsorción muy débil y dispersa por parte de los monómeros del surfactante, las moléculas tienden a estar planas sobre la superficie (Figura 22 (1)). En el siguiente paso de la adsorción empiezan a dominar las interacciones laterales entre los monómeros de surfactante, el grupo hidrofílico del surfactante es fuertemente atraído por la superficie polar aumentando la cantidad de surfactante adsorbido, se forma una monocapa discontinua con islas dispersas de surfactante, conocida como hemimicela (Edwards et al., 1994) (Figura 22 (2)). A medida que la concentración se acerca al CMC, los monómeros de tensoactivos empiezan a formar una capa con cierta estructura, una especie de micelas con

estructura bidimensional, llamada admicela (Edwards et al., 1994), haciendo que los monómeros se dispongan de forma perpendicular a la superficie del sólido. La parte hidrofílica de la molécula es atraída hacia la superficie por puentes de hidrógeno, mientras que la parte hidrofóbica de los monómeros, que se atraen entre sí, se unen por fuerzas de Van der Waals. Los monómeros de surfactante se unen de extremo a extremo (Figura 22 (3)). Este fenómeno ocurre tanto en surfactantes no iónicos (Edwards et al., 1994) como iónicos (Liu and Laskowski, 1982). Liu and Laskowski (1982), demostraron que los alquil bencenos sulfonatados eran retenidos sobre alúmina y caolinita, las fuerzas de interacción entre las moléculas de tensoactivo y la superficie de los minerales eran de naturaleza electrostática y su intensidad dependía de la carga de la superficie.

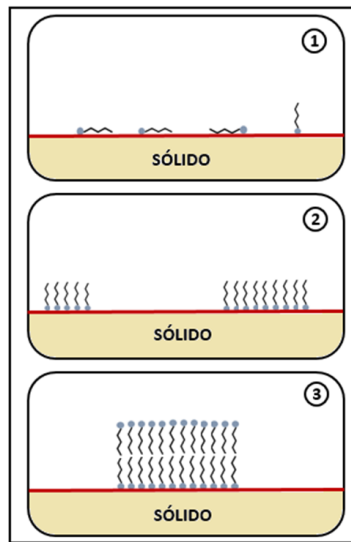


Figura 22. Adsorción de surfactante por una superficie.

El suelo adsorbe a los monómeros de surfactantes y no a las micelas que forman, además la cantidad de surfactante adsorbido por el suelo no depende la relación agua-suelo, es decir, una vez que se sobrepasa la CMC la cantidad adsorbida es constante (Liu et al., 1992; Paterson et al., 1999; Sun and William, 1995; Zheng and Obbard, 2002; Zhou and Zhu, 2005a). La adsorción del tensoactivo por el suelo se

rige por un conjunto de fuerzas y la adsorción total es el resultado acumulado de estas fuerzas. Los mecanismos de adsorción son (Zhang and Somasundaran, 2006):

- Interacciones electrostáticas. Ocurren en los sistemas donde los surfactantes iónicos y las partículas sólidas tienen carga eléctrica. La carga del sólido puede deberse a múltiples causas como la disolución preferencial de iones y su posterior adsorción formando complejos.
- Interacciones químicas. En estas interacciones se produce un enlace covalente entre el surfactante y el sólido. Un caso típico es la formación de precipitados.
- Interacciones hidrofóbicas laterales. Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando la concentración de surfactante supera un determinado valor las moléculas de este tienden a formar agregados. La fuerza impulsora que promueve la interacción resulta de la energía libre de transferir las cadenas hidrocarbonadas del medio acuoso al interior hidrofóbico de los agregados.
- Interacciones hidrofóbicas entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante y los lugares hidrofóbicos del suelo. Es un mecanismo importante en los sólidos que tienen superficies hidrófobas, en este caso los monómeros de surfactante se unen a los sitios hidrófobos con sus cadenas hidrocarbonadas, disponiéndose de forma paralela a la superficie.
- Puentes de hidrógeno. Pueden darse cuando en la superficie del sólido se encuentra grupos hidroxilo, fenólico y/o carboxilo. Es importante destacar que para que tengan lugar los puentes de hidrógeno la interacción entre los grupos funcionales y la molécula de surfactante debe ser más fuerte que la que existe entre los grupos funcionales y el agua.

En los sistemas suelo/agua, la solubilización de los compuestos orgánicos hidrófobos se producen a dosis de surfactantes mucho más elevadas que en los sistemas solo de agua, debido a la adsorción de tensoactivo por el suelo (Zheng and Obbard, 2002). La concentración a la que se inicia la solubilización en sistemas suelo/agua se conoce como concentración micelar crítica efectiva (CMC_{eff}). La CMC_{eff} efectiva es más alta que la CMC en un mismo sistema, pero al haber añadido suelo, hay una parte de surfactante improductivo que, en lugar de formar micelas para solubilizar a los contaminantes, queda retenido por las partículas del suelo.

La cantidad de surfactante adsorbido en el suelo, a cualquier concentración de surfactante en fase acuosa, se puede calcular usando la ecuación 7 (Zheng and Obbard, 2002):

$$Q_{surf} = (C_{surf,s} - C_{surf,aq}) \left(\frac{V_a}{W_{soil}} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde Q_{surf} es el número de moles de surfactante adsorbido por gramo de suelo, $Q_{surf,s}$ es la concentración de surfactante en el sistema suelo/agua (mol/L), $Q_{surf,aq}$ es la concentración de surfactante en sistema acuoso (mol/L), V_a es el volumen acuoso (L) y W_{soil} es la masa de suelo en gramos.

La mayoría de las superficies minerales y la materia orgánica presentes en el suelo están cargadas negativamente, esto hace que los surfactantes aniónicos y no iónicos sean menos adsorbidos que los catiónicos, que se ven atraídos hacia el suelo por fuerzas electrostáticas (Fan et al., 1997; Paria and Yuet, 2006; Xu and Boyd, 1995a, 1995b). La adsorción suelo-surfactante depende de las características del surfactante y de los parámetros del suelo, principalmente contenido en arcillas y en materia orgánica (Abu-zreig and Rudra, 1999; Paria, 2008).

Adsorción de surfactantes aniónicos

Se han realizado numerosos estudios acerca de la adsorción de los surfactantes aniónicos sobre el suelo, en especial sobre diferentes constituyentes del suelo como arcillas (Ou et al., 1996; Yang et al., 2007) y materia orgánica (Fytianos et al., 1998; Rodríguez-Cruz et al., 2005; Urano et al., 1984; Ussawarujikulchai, 2008). En general los bencenosulfonados (Westall and Chen, 1999) y SDS (Ou et al., 1996; Rodríguez-Cruz et al., 2005) son poco adsorbidos por los suelos.

La capacidad de adsorción del surfactante aniónico por el suelo es muy dependiente de su contenido en arcillas. A medida que aumenta este contenido, la adsorción de surfactante también lo hace (Ou et al., 1996; Yang et al., 2007).

Los suelos con las mayores concentraciones de materia orgánica, presentan índices de adsorción de surfactante más elevados (Fytianos et al., 1998; Urano et al., 1984; Ussawarujikulchai, 2008), provocando que sean necesarios mayores cantidades de surfactante para alcanzar el CMC_{eff} . En el caso del SDS se ha demostrado que se

adsorbe en el suelo por la interacción hidrófoba con la materia orgánica (Rodríguez-Cruz et al., 2005).

Los mecanismos de adsorción más frecuentemente propuestos son hidrófobo (Hand and Williams, 1987; Westall and Chen, 1999), específico (Ou et al., 1996; Westall and Chen, 1999), puentes de hidrógeno (Ou et al., 1996), precipitación (Rouse et al., 1993; Yang et al., 2007) y electrostático (Westall and Chen, 1999). El mecanismo que predomine dependerá fundamentalmente de características del suelo como: contenido en materia orgánica, cantidad de arcillas, pH y capacidad de intercambio catiónico (CEC) (Paria, 2008). Las interacciones hidrófobas hacen referencia a la tendencia del agua a repeler a las moléculas de soluto, quedando atrapadas en el suelo. El incremento del tamaño de la cadena hidrófoba, aumenta la contribución de los mecanismos hidrófobos (Hand and Williams, 1987). Los sitios específicos de interacción y los puentes de hidrógeno suelen formarse por la acción entre la cabeza polar de los surfactantes y por los grupos polares de la materia orgánica del suelo (generalmente OH⁻ del humus) o de la superficie de los minerales (Ou et al., 1996). Yang et al. (2007) demostraron que la precipitación elimina SDBS ("*sodium dodecylbenzenesulfonate*") de la disolución, ya que era adsorbido fuertemente por montmorillonita saturada de ion calcio (Ca²⁺) pero muy poco por la saturada de ion sodio (Na⁺). La capacidad de intercambio entre Ca²⁺ y Na⁺ en las arcillas puede tener un papel importante en la precipitación de los surfactantes aniónicos. Además, los surfactantes disulfonados son ser menos susceptible a la precipitación que los monosulfonados (Rouse et al., 1993). Los mecanismos de interacción específico y electrostático quedan patentes, debido a la no linealidad de las isoterms de surfactantes aniónicos bencenosulfonados (Westall and Chen, 1999).

Adsorción de surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos se usan en procesos de remediación de suelos debido a su bajo CMC, comparado con el de los surfactantes iónicos y su bajo grado de interacción con las sales. El tipo más usado de surfactantes no iónicos es el de los etoxilados, por su biodegradabilidad y su alta capacidad de solubilización.

Al igual que con los surfactantes iónicos, para los no iónicos se ha investigado la influencia de la materia orgánica (Rodríguez-Cruz et al., 2005; Urano et al., 1984) y del contenido en arcillas (Brownawell et al., 1997; Podoll et al., 1987; Rodríguez-Cruz et al., 2005; Shen, 2000) en la adsorción de los surfactantes por el suelo.

La adsorción se incrementa con el contenido en arcillas, en concreto, las arcillas expansibles como vermiculita y esmectita aumentan la adsorción (Podoll et al., 1987), incluso se ha llegado a encontrar correlación del 69-79% entre el contenido en arcillas y la adsorción del surfactante no iónico Tritón X-100 (Rodríguez-Cruz et al., 2005). También para Tritón X-100 se demostró que los principales componentes en el suelo que tienen implicación directa en la adsorción fueron la montmorillonita y el carbono orgánico (Zhu et al., 2003). Pero para el surfactante no iónico Tween 80 la adsorción es máxima en capas intermedias de la arcilla montmorillonita (Kang and Jeong, 2015). La mineralogía de las arcillas juega un papel importante en la adsorción. Arcillas ricas en silicio como la bentonita son capaces de adsorber más surfactantes que suelos ricos en hierro como los suelos rojos (Shen, 2000). De esta información se deduce que los suelos enriquecidos en arcillas con estructuras 2:1, son poco recomendables para los lavados con surfactantes debido a sus altos índices de adsorción de tensoactivos. En cambio, las arcillas con estructuras 1:1 como caolinita y gibbsita presentan una adsorción muy baja (Zhu et al., 2003). Las estructuras 2:1 tienen una mayor proporción Si:Al que las estructuras 1:1, lo que está en concordancia con lo propuesto por Shen (2000), cuando relacionó la composición mineral de los suelos y demostró que en los suelos donde hay una tasa mayor de Si:(Al+Fe), se producen adsorciones más elevadas del contaminante por el suelo.

Se considera que los puentes de hidrogeno son el principal mecanismo de adsorción entre el suelo y los surfactantes no iónicos (Shen, 2000; Somasundaran et al., 1991). Por ejemplo, hay tendencia a la formación de puentes de hidrogeno entre el oxígeno de los grupos éter y diferentes minerales del suelo (Shen, 2000), en general, con los sitios del suelo que se encuentran cargados negativamente (Somasundaran et al., 1991). También Rodríguez-Cruz et al. (2005) vieron como los monómeros del tensoactivo Tritón X-100 son absorbidos por arcillas, debido al dipolo iónico o puentes de hidrogeno entre los átomos de oxígeno del grupo etoxilo con los minerales de la arcilla.

5.1.5. Adsorción de los HOCs por los surfactantes adsorbidos en el suelo

De la misma forma que las micelas son capaces de solubilizar HOCs cuando se alcanza una concentración de surfactante por encima de la CMC en la solución acuosa, las admicelas que se forman sobre las superficies sólidas también son capaces de hacerlo (Asvapathanagul et al., 2005). Cuando hay poca concentración de surfactantes adsorbidos por el sólido (Figura 22 (1) y 22 (2)) la adsorción de HOC

por parte del surfactante es mínima, en cambio, cuando se forma una bicapa de tensoactivos (Figura 22 (3)) la adsorción del contaminante aumenta drásticamente, siguiendo los mismos principios explicados con anterioridad sobre la solubilización por parte de las micelas (Nayyar et al., 1994). El mecanismo por el que las admicelas solubilizan compuestos se conoce como solubilización de superficie o adsolubilización. El interior de la bicapa formada en la superficie crea regiones hidrofóbicas donde pueden solubilizarse compuestos poco solubles (Asvapathanagul et al., 2005). Como cabe esperar la adsolubilización aumenta a medida que crece la adsorción entre el suelo y el surfactante, aunque no es el único mecanismo implicado porque también afectan otros factores como la estructura y la disposición de los agregados del surfactante adsorbido (Asvapathanagul et al., 2005). El proceso de adsolubilización disminuye cuando la solubilización en micelas aumenta (Nayyar et al., 1994; Sakai et al., 2017).

Este fenómeno hace que la concentración de contaminante retenido en el suelo pueda aumentar, como consecuencia de la adsorción de los surfactantes por el suelo. La adsorción de los HOCs por el surfactante adsorbido por el suelo es otra razón más por la que es importante elegir una correcta concentración de surfactante, en los proyectos de remediación de suelos contaminados.

5.1.6. Aspectos medioambientales de los surfactantes

Los surfactantes, como otros muchos compuestos químicos, necesitan de una profunda comprensión de su destino y de los efectos ambientales que pueden conllevar su uso, en especial en aplicaciones in situ. Los posibles daños ambientales de los surfactantes presentan una limitación para su uso en la remediación de suelos contaminados. Deben ser estudiados como una parte más del avance de la tecnología de los tensoactivos. Para su uso es necesario conocer la toxicidad y la biodegradación de estos compuestos.

En el estudio de la biodegradación de los surfactantes se han encontrado una serie de generalizaciones, en cuanto a la estructura química y que son válidas para la mayoría de surfactantes (Myers, 2006):

1. Las características del grupo hidrofóbico es el factor más importante que controla su biodegradabilidad.
2. La tipología del grupo hidrofílico tiene menos influencia sobre la biodegradabilidad.

Al estudiar las 4 familias de surfactantes más importantes, ya descritas anteriormente, la mayoría de los autores afirman que los alcoholes etoxilados (AE), alcoholes sulfatos (AS) y sulfonatos alquilbencenos lineales (LAS) no representan un riesgo para los entornos acuáticos, el suelo y los seres humanos, mientras que los alquil fenoles etoxilados (APE) presentan más problemas de biodegradación y de toxicidad con los compuestos que se generan en algunas fases de su biodegradación. A continuación, se van a analizar los aspectos de mayor interés para estas cuatro familias de surfactantes: biodegradación, efectos medioambientales de los surfactantes y de sus productos de biodegradación y la seguridad en humanos.

Alquil bencenos sulfonatados lineales (LAS)

Biodegradación. Investigaciones en laboratorio y en campo demuestran que los LAS son completamente biodegradable y mineralizable (SDA, 1981; Tabor and Barber, 1996), incluso en el suelo (Abe and Seno, 1987; Larson et al., 1989; Litz et al., 1987; Ward and Larson, 1989). La biodegradación de LAS en condiciones anaerobia es más limitada (SDA, 1991a; Wagener and Schink, 1987), los surfactantes sulfonatados son más recalcitrantes que otras familias de surfactantes en condiciones anaerobias, para iniciar la degradación por la enzima oxigenasa es necesario el oxígeno molecular (Britton, 1998; Lara-Martín et al., 2007). A pesar de su alto índice de biodegradabilidad en todas sus formas, cuatro variantes en su estructura química tienen influencia en la biodegradabilidad de los alquilbencenos sulfonatos lineales: la posición del grupo fenil, la longitud de la cadena de hidrocarburos, el grado de ramificación y la presencia de grupos cíclicos (SDA, 1991a). La ruta de degradación principal sigue los siguientes pasos: en primer lugar el grupo metil terminal de la cadena de hidrocarburo sufre una ω -oxidación, le sigue una escisión de la cadena hidrocarbonada por β -oxidación, para continuar con una desulfonatación y concluir con la división del anillo aromático y su posterior degradación (SDA, 1981). Una vez que se han perdido los grupos alquílico y sulfonatado se forma ácido benzoico o ácido fenilacético, que tras la oxidación microbiana pasaran a ser ácido fumárico y ácido acetoacético y el anillo bencénico formará catecol (Hashim et al., 1992).

Efectos medioambientales. En peces la concentración letal para el 50% de los individuos (CL_{50}), varía, según la especie, entre 0,5 y 10 mg/L a las 96 horas (Canton and Slooff, 1982; Olsen and Hoglund, 1985; Reiff et al., 1979; SDA, 1981) siendo común para todas las especies que son más vulnerables en las etapas más

tempranas de su desarrollo (Hokanson and Smith Jr., 1971; SDA, 1991a). Algunos efectos subletales en peces son la reducción de la natación y de la respiración (Fukuda, 1983; SDA, 1991a) y la pérdida de la funcionalidad de las branquias (Jackson and Fromm, 1977; Tomiyama, 1974). Los productos de biodegradación de LAS son bastante menos tóxicos que el propio LAS (Kimerle and Swisher, 1977; SDA, 1981). La toxicidad para invertebrados marinos también está demostrada, aunque varía mucho en la concentración para cada especie, entre 3 y más de 100 mg/L (Lewis and Suprenant, 1983; SDA, 1981). Algunos estudios también han revelado sus impactos negativos en concentraciones de más de 3 mg/L sobre el crecimiento de plantas superiores (Ernst et al., 1971; SDA, 1991a). El aumento del tamaño de la cadena hidrocarbonada incrementa la toxicidad para peces e invertebrados acuáticos (Cheng et al., 2017; Liu and Laskowski, 1982; Schramm et al., 2003).

Seguridad en seres humanos. En general, no presenta riesgos para la salud de los seres humanos (SDA, 1991a). Los LAS son rápidamente excretado por las personas si se ingieren por vía oral, y no son capaces de penetrar en la piel (SDA, 1981). En ensayos de laboratorio con animales no se observan síntomas de irritación a las concentraciones a las que normalmente se usan, al igual que en humanos (Imokawa et al., 1975) y no presentan síntomas de ser compuestos cancerígenos ni mutagénicos (Rosen, 2004; SDA, 1991a). Por estas razones los LAS son adecuados para su uso doméstico e industrial (SDA, 1981).

Alcoholes sulfatos (AS)

Biodegradación. Los alcoholes sulfatos se biodegradan fácilmente en varios días en condiciones aerobias (Gustav et al., 2011; Lee et al., 1997). Los ramificados, a pesar de tardar más tiempo, también se degradan rápidamente excepto si son muy ramificados, ya que tienen una tasa de biodegradabilidad más lenta (SDA, 1991b). También, en condiciones anaerobias se produce una rápida biodegradación (Berna et al., 2007; Salanitro and Diaz, 1995; Wagener and Schink, 1987). La degradación primaria se produce por las enzimas sulfatasas que rompen el enlace éster del sulfato formando un sulfato inorgánico, separado de un alcohol. La degradación continúa con la oxidación del alcohol hacia un aldehído y después hacia ácido carboxílico, que será finalmente degradado mediante β -oxidación (Gilbert and Pettigrew, 1984; SDA, 1991b).

Efectos medioambientales. Son tóxicos para la fauna acuática en concentraciones

de 0,35 a 1000 mg/L, dependiendo de la especie y del estado de desarrollo en el que se encuentre el individuo (Abel, 1978; Cardwell et al., 1978). A diferencia de los LAS, los AS no presentan mayores índices de toxicidad a medida que aumenta el tamaño de la cadena alquílica (Bode et al., 1978). Los efectos tóxicos se deben a la formación de complejos al unirse a las proteínas que se encuentran en las branquias, dejando disfuncional este órgano (SDA, 1981), provocando también, antes de la muerte, inmovilización (Wright, 1976) y desarrollos anormales (Cardwell et al., 1978, 1977). Los efectos tóxicos en algas se alcanzan a concentraciones de 10 a 1000 mg/L (SDA, 1981; Ukeles, 1965) y para plantas terrestres en concentraciones de 1 mg/L (SDA, 1991b).

Seguridad en seres humanos. Los alcoholes sulfatos se han clasificado generalmente como no tóxicos, son rápidamente metabolizados y excretados con la orina (Burke et al., 1976; Merits, 1975; Prottey and Ferguson, 1975) y no son mutágenos (Hope, 1977; Yam et al., 1984). En laboratorio, los animales no sufren deterioros por su ingestión, a las concentraciones a las que normalmente se encuentran los alcoholes sulfatos (SDA, 1991b), aunque pueden producir leves irritaciones al contacto con ojos y piel (Rosen, 2004).

Alcoholes etoxilados (AE)

Biodegradación. Los AE sufren una rápida y total biodegradación primaria, tanto en condiciones de laboratorio como de campo, además se ha publicado que el tamaño de la cadena hidrocarbonada no tiene efectos importantes, aunque un mayor tamaño de la cadena etoxilada aumenta el tiempo de biodegradación (Federle and Itrich, 2006; Itrich and Federle, 2004; Kravetz et al., 1978; Larson and Perry, 1981). La ruta de biodegradación de los alcoholes etoxilados comienza con la hidrólisis del enlace éter, y la posterior degradación de la cadena alquílica mediante β o ω -oxidación, más lentamente se produce la degradación de la cadena etoxilada, pasando por compuestos similares al polientilenglicol, antes de mineralizarse en forma de agua y dióxido de carbono (SDA, 1981; Steber and Wierich, 1985; SDA, 1994).

Efectos medioambientales. La CL_{50} para los peces se alcanza a concentraciones de entre 0,4 y más de 100 mg/L (Dorn et al., 1993; Gloxhuber and Fischer, 1968; Reiff et al., 1979; Shell Chemical Company, 1983), aunque los efectos nocivos pueden empezar a aparecer a partir de concentraciones de 0,25 mg/L, en cambio, para animales acuáticos de más pequeño tamaño la CL_{50} se alcanza en un rango de

concentraciones muy amplio, desde 1,1 hasta 180 mg/L (Maki, 1979; SDA, 1981). En función de la estructura química del surfactante se observa que se incrementa la toxicidad a medida que disminuye el tamaño de la cadena etoxilada (Gloxhuber and Fischer, 1968; Kurata et al., 1977; Maki and Bishop, 1979; Schramm et al., 2003; Shell Chemical Company, 1983; Yamane et al., 1984), también aumenta la toxicidad con la linealidad del grupo alquílico (Dorn et al., 1993; Kravetz et al., 1991) y, por último, la toxicidad crece con el tamaño de la cadena alquílica (SDA, 1994). Los daños en los peces se originan por las alteraciones que los alcoholes etoxilados producen sobre las branquias, causando síntomas anteriores a la muerte como: natación exagerada, pérdida del equilibrio y completa pasividad (Wright, 1976). En los invertebrados acuáticos los efectos son una reducción en la tasa de crecimiento y una pérdida en la habilidad de nadar en larvas (Swedmark et al., 1971). Las concentraciones tóxicas para algas van de 0,05 a 1000 mg/L, dependiendo de la especie (Kutt and Martin, 1974). En los microorganismos del suelo las concentraciones tóxicas se encuentran a partir de 1000 mg/L (Lee, 1970; Salanitro et al., 1988) y las afecciones al crecimiento de las plantas superiores aparecen en concentraciones de 4 a 1000 mg/L (Ernst et al., 1971; SDA, 1994). En general, los daños se producen por cambios en las membranas de las células debido a la reducción de la tensión superficial del agua en presencia del tensoactivo (SDA, 1981).

Seguridad en los seres humanos. La dosis letal 50 por ingestión oral no se produce en animales de laboratorio hasta concentraciones de 870 a 25.000 mg/L (Benke et al., 1977; SDA, 1994), aunque a las concentraciones a las que se usan normalmente no producen riesgos para la salud de los seres humanos (SDA, 1994). No hay evidencias de que sean mutágenos o cancerígenos (SDA, 1981).

Alquil fenoles etoxilados (APE)

Biodegradación. La biodegradación primaria de los APE se lleva cabo en un trascurso de tiempo de entre 3 y 10 días, aunque la tasa de mineralización es muy lenta, comparada con otros tensoactivos no iónicos (Rosen, 2004; SDA, 1981). Se ha demostrado en pruebas de laboratorio (Bautista et al., 2009; Wong et al., 2004) que los APE no son biodegradables en ambientes donde proliferan microorganismos degradadores de compuestos orgánicos hidrofóbicos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos. El tipo de microorganismo es un factor fundamental para la biodegradación de estos tensoactivos (Abu-Ghunmi et al., 2014). Se hacen más difícil de biodegradar a medida que se incrementa la ramificación, el tamaño de las

cadenas alquílicas, y etoxilada y según la posición del anillo bencénico con respecto a la cadena alquílica. La posición p- es la más fácil de biodegradar, mientras que la o- es la más difícil (SDA, 1994). La biodegradación de los APE conduce a una disminución de las cadenas de etoxilados, mediante oxidación, creándose carboxilatos de alquil fenol, que finalmente forman nonilfenoles y octil fenoles, que son compuestos que se acumulan fácilmente en el suelo por su baja solubilidad en agua (Scott and Jones, 2000), y por su bajo grado de biodegradación (Ahel et al., 1994). Además, el nonilfenol está clasificado por la Unión Europea como sustancia peligrosa prioritaria y se limita su comercialización y uso junto con el de los nonilfenoles etoxilados (Directiva 2008/105/CE de Parlamento Europeo y del Consejo), debido al riesgo y a la toxicidad aguda que presentan para el medio ambiente y los seres humanos (Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo). No solo la Unión Europea pone limitaciones a estos compuestos sino también Canadá (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002) y la USEPA (United States Environmental Protection Agency USEPA, 2005).

Efectos medioambientales. En peces, los individuos inmaduros son más sensibles que los adultos a la exposición de APE (Marchetti, 1965; Swedmark et al., 1971; Van Emden et al., 1974). Los síntomas que suelen presentar, antes de la muerte, son: nado arrítmico y alteración de la locomoción, entre otros, debido a los edemas y la mucosis que presentan las láminas branquiales al entrar en contacto con el surfactante (SDA, 1981). También se ha demostrado que el nonilfenol se puede acumular en seres vivos acuáticos (Liber et al., 1999; Sabik et al., 2003). La CL₅₀ para peces de los alquil fenoles etoxilados más comercializados está comprendida entre 4 y 12 mg/L (Dorn et al., 1993; Kravetz et al., 1991; Reiff et al., 1979; Yoshimura, 1986). La toxicidad de los metabolitos generados durante la biodegradación, suele ser superior a la de los tensoactivos antes de ser biodegradados (SDA, 1994). A concentraciones muy altas inhibe el crecimiento microbiano (Hislop et al., 1977). En plantas superiores se producen daños en hojas y raíces, tras varios días de exposición a concentraciones altas de APE (Hislop et al., 1977; Horowitz and Givelberg, 1979).

Seguridad en los seres humanos. El uso de APE no supone riesgos para salud humana (Rosen, 2004). Presentan bajas tasas de toxicidad oral, cutánea y ocular (SDA, 1994). Además, no se observan síntomas de que sean sustancias mutágenas (Buttar et al., 1986; Garberg et al., 1988; Wangenheim and Bolcsfoldi, 1988) o carcinógenas (Larson et al., 1963; Smyth and Calandra, 1969). En cambio, algunos

de los compuestos que se produce durante su biodegradación, nonilfenol y nonilfenoles etoxilados, son sustancias muy tóxicas (Scott and Jones, 2000). Nonilfenol, octilfenol y derivados débilmente etoxilados son compuestos que alteran el sistema hormonal, en concreto, a los estrógenos (Jobling and Sumpter, 1993; Routledge and Sumpter, 1997; Shioda and Wakabayashi, 2000).

5.1.7. Mezclas de diferentes tipos de surfactantes

En aplicaciones científicas e industriales es común usar mezclas de surfactantes para incrementar el rendimiento del proceso deseado (Zhou and Zhu, 2007a). Estas mezclas también pueden ser usadas para la remediación de suelos contaminados mediante lavado con surfactantes. En la literatura científica existen diversos trabajos de investigación en los que se han utilizado mezclas de surfactantes para la desorción de contaminantes orgánicos (fundamentalmente HAPs) en suelos (Yang et al., 2006; Zhang and Zhu, 2010; Zhou and Zhu, 2008, 2007a), aunque es de señalar que son prácticamente inexistentes los trabajos que tratan sobre la remediación, con mezclas de surfactantes, de suelos contaminados por gasolina y/o diésel.

Las mezclas que despiertan un mayor interés en aplicaciones de remediación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo son las de surfactantes aniónicos y no iónicos. Con estas mezclas se intenta aprovechar las ventajas que tienen cada uno de ellos y reducir sus desventajas. Así, por ejemplo, el surfactante aniónico es débilmente adsorbido por el suelo, lo que da lugar a que en la mezcla, disminuya la adsorción e inmovilización del surfactante no iónico por las partículas del suelo y el no iónico reduce la precipitación del aniónico por los cationes del suelo (Cheng et al., 2017). Además, con estas mezclas generalmente se alcanzan tasas de solubilización de hidrocarburos mayores que con los sistemas formados por un único surfactante. Una pequeña cantidad de surfactante no iónico añadido a una disolución de surfactante aniónico puede provocar un gran descenso de la concentración micelar crítica (Mao et al., 2015). La explicación física es que las colas hidrófobas de los monómeros de los surfactantes aniónicos podrían incrustarse en las micelas de los surfactantes no iónicos, formando un mayor número de micelas de menor tamaño (Cheng et al., 2017). Las mezclas de surfactantes tienen, con respecto a una disolución con un solo surfactante, un punto de nube más alto y un punto de Kraft más bajo y, por el contrario, presentan mayores rangos, aplicables de temperatura y salinidad (Paria, 2008).

Los monómeros de tensoactivos aniónicos y no iónicos en disolución acuosa se unen formando micelas mixtas. Estas micelas se forman por la interacción ion-dipolo que se produce entre los diferentes grupos hidrofílicos de los surfactantes no iónicos e aniónicos (Zhou and Zhu, 2008). Las micelas mixtas son de menor tamaño, comparadas con las que se forman con monómeros de una sola clase de surfactantes (Yang et al., 2006), produciéndose un descenso de la polaridad de los núcleos micelares. Esto hace que aumente la carga superficial negativa de la parte exterior de la micela mixta (Zhou and Zhu, 2008), incrementando las repulsiones electrostáticas con el suelo, reduciendo la adsorción de los monómeros no iónicos por el suelo. Otra consecuencia del aumento de carga negativa en la parte superficial de la micela es la reducción del grado de disociación de los monómeros del surfactante aniónico (Yang et al., 2006). El grado de disociación es la proporción de iones liberados por parte del surfactante iónico. Los monómeros de surfactantes iónicos no liberan la totalidad de los contraiones a la disolución (como si hacen los monómeros libres), sino que se quedan una gran parte de ellos en la superficie micelar, contrarrestando el exceso de carga negativa y dando estabilidad a la estructura micelar. Al aumentar el grado de disociación del tensoactivo aniónico es más difícil que precipite al unirse a un catión (Yang et al., 2006).

5.2. Oxidación química in situ

La oxidación química in situ, conocida como ISCO por sus siglas en inglés "*in situ chemical oxidation*", es un mecanismo para la remediación de la contaminación del suelo o de las aguas subterráneas que consiste en la inyección de oxidantes sobre la pluma de contaminación o aguas arriba de donde se encuentre la acumulación de contaminantes (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). El fundamento del proceso es similar al que se hace en las plantas de potabilización de agua, donde se usan los oxidantes para mejorar la calidad del agua. El propósito de la inyección es que el oxidante reaccione con los contaminantes, produciendo compuestos que no pongan en riesgo la seguridad del medio ambiente y/o de las personas. Las sustancias que se producen en última instancia en un proceso de oxidación química de hidrocarburos del petróleo son dióxido de carbono y agua, aunque hay muchas reacciones intermedias que afectan hasta llegar a esa etapa final. El presente estudio se ha focalizado en los hidrocarburos del petróleo, pero la técnica de remediación ISCO puede ser

utilizada para un amplio espectro de contaminantes del suelo (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005):

- Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)
- Metil tert-butil éter (MTBE) y etil tert-butil éter (ETBE)
- Hidrocarburos totales del petróleo (TPH)
- Disolventes clorados (etanos y etenos)
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)
- Bifenilos policlorados (PCBs)
- Bencenos clorados (CBs)
- Fenoles
- Pesticidas orgánicos

La oxidación química depende del poder oxidativo de los compuestos químicos oxidantes. Algunos oxidantes son más fuertes que otros, como se puede ver en la tabla 5.

Los potenciales de oxidación estándar son una referencia general acerca de la capacidad de dicho compuesto de oxidar al contaminante, pero este valor no indica como van a actuar los oxidantes en condiciones reales de campo. Los factores más importantes que intervienen en una reacción de oxidación en condiciones de campo son: estequiometría, cinética, termodinámica y liberación del oxidante (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Además, para que se produzca la reacción de oxidación hace falta una energía de activación determinada. En el caso de la comparativa entre persulfato y permanganato, dos de los oxidantes más usados en la remediación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo, el persulfato tiene un potencial de oxidación más alto (Tabla 5), pero el permanganato requiere una energía de activación menor (Huang et al., 1999; Liang et al., 2008).

Tabla 5. Potenciales de oxidación estándar.

Especies Químicas	Potencial de oxidación estándar (voltios)	Referencia
Radical hidroxilo (OH•)	2,7	(Lemaire et al., 2011)
Radical sulfato (SO ₄ •)	2,5	(Anipsitakis and Dionysiou, 2003)
Ozono	2,07	(Tsitonaki, 2008)
Persulfato de sodio	2,01	(Tsitonaki et al., 2010)
Peróxido de hidrógeno	1,8	(Huling and Pivetz, 2006)
Permanganato (Na/K)	1,7	(Shih et al., 2016)
Oxígeno	1,2	(The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005)
Ion superóxido (O•)	-2,4	(Huling and Pivetz, 2006)

Aunque la técnica de oxidación química in situ ya se usa en procesos de remediación de suelos, los estudios de ISCO sobre suelos contaminados con combustibles derivados del petróleo son escasos (Andrade et al., 2017; Do et al., 2010; Lominchar et al., 2018; Santos et al., 2018) y la mayoría usan compuestos orgánicos representativos para simular combustibles (Lemaire et al., 2011; Liang et al., 2008; Pardo et al., 2015). En cambio, hay una extensa bibliografía para los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Brown et al., 2003; Ferrarese et al., 2008; Forsey et al., 2010; Lemaire et al., 2013; Pardo et al., 2016; Peluffo et al., 2016; Shih et al., 2016; Yap et al., 2011; Zhao et al., 2013) y los compuestos orgánicos clorados (Chen et al., 2001; Hori et al., 2005; Liang et al., 2007, 2004a, 2004b; Liang and Bruell, 2008; Waldemer and Tratnyek, 2006; Yan and Schwartz, 2000; Yuan et al., 2014).

Los oxidantes más empleados en la remediación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo son: agua oxigenada catalizada por hierro (mecanismo

Fenton), permanganato y persulfato. También se han considerado y probado otros oxidantes como ozono (O_3) y peróxido de calcio (CaO_2) y oxidantes clorados, pero han sido descartados para este estudio por diversos motivos. El ozono es un gas que presenta altos índices de riesgo y de dificultad operativa y el peróxido de calcio es un buen oxidante pero provoca problemas como (Andrade et al., 2017), importantes subidas del pH (que dan lugar a cambios en los equilibrios naturales del suelo y disminución de la calidad del agua subterránea) y la precipitación de compuestos tales como $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ que pueden dificultar el flujo de agua subterránea. Los precipitados tienen influencia en la conductividad hidráulica y en la permeabilidad del sustrato (Siegrist et al., 2006). Los oxidantes clorados, como los hipocloritos, quedan descartados por la posible formación de productos de las reacciones aún más tóxicos que los hidrocarburos, como por ejemplo el cloroformo (Chen et al., 1998; Ferguson et al., 2004).

Los oxidantes que se encuentran en disolución acuosa tienen dos vías de actuación para degradar a los compuestos orgánicos hidrófobos presentes en el suelo contaminado (Liang and Bruell, 2008): 1) oxidar directamente los contaminantes y 2) oxidar primero a la materia orgánica que retiene a los hidrocarburos y, al quedar libres los contaminantes adsorbidos en ella, oxidarlos en la fase acuosa.

La interacción del oxidante con el suelo es de gran importancia. Es vital la capacidad de poner en contacto al oxidante con el contaminante y el consumo de oxidante por parte del suelo. Todos los oxidantes tienen el riesgo de poder movilizar a los metales presentes en los minerales del suelo debido a las variaciones del pH que provocan en el medio. Debido a la capacidad tamponadora del suelo a remediar las variaciones de pH son menores de lo esperable a priori, pero en general es necesario un monitoreo del pH para verificar que no hay un descenso pronunciado. Tratar de cuantificar por estequiometría de forma exacta la cantidad de oxidante necesario para un proceso de oxidación en el suelo es muy complicado, debido a la gran cantidad de reacciones que tienen lugar en el suelo y a la heterogeneidad del mismo (Liu et al., 2016).

5.2.1. Mecanismo Fenton

El nombre de Fenton se debe a H. J. H. Fenton que fue el primer descubridor de la reacción de oxidación del peróxido de hidrógeno catalizada por hierro. El peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (H_2O_2) por sí solo no degrada a los contaminantes rápidamente (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical

Oxidation Team, 2005) pero en presencia de un catalizador como el hierro incrementa su poder oxidante debido a la producción de radicales hidroxilos (OH^*) (Reacción 3). Una de las grandes ventajas que presenta el proceso Fenton frente a otros oxidantes ISCO o incluso otros procesos de remediación de hidrocarburos es que actúa en tiempos muy cortos, del orden de horas o días (Watts and Dilly, 1996).

Durante la reacción el hierro (II) se oxida a hierro (III), aunque también hay mecanismos para que el hierro (III) se transforme de nuevo en hierro (II) a $pH < 5$ (Reacción 4) (Yap et al., 2011). La Reacción 4 es del orden de 4 veces más lenta que la Reacción 3, por lo tanto, se le considera la reacción limitante en el proceso (Sherwood and Cassidy, 2014).



Una vez iniciadas las reacciones químicas se van creando nuevos radicales, como el ion hidroperóxido (HO_2^-) (Reacción 5), superóxido (O_2^*) (Reacción 6) y algunos radicales orgánicos (R^*) (Reacciones 7 y 8), siempre y cuando haya peróxido de hidrógeno en exceso. Estos radicales también van reaccionando con los contaminantes.

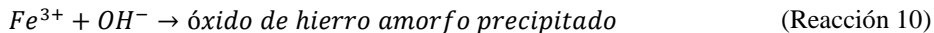




Los radicales OH^* creados reaccionan con los hidrocarburos (Reacción 9) transformándolos y rompiéndolos hasta la mineralización final (Watts and Dilly, 1996).



El hierro que cataliza la reacción puede precipitar en forma de óxido de hierro amorfo (Reacción 10). Esta reacción, que consume hierro disponible como catalizador, se ve favorecida a pH básico (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). Es aconsejable mantener el pH en un rango de 3,5 a 5, en este rango de acidez el hierro se mantiene soluble (Watts et al., 2000), aunque no siempre se han demostrado mejores rendimientos de eliminación de compuestos orgánicos en el suelo. A pH excesivamente bajos (<2), la reacción disminuye su velocidad por la formación de especies de hierro complejas, y de iones de hidronio (H_3O^+) y por el consumo de radicales OH^* por los iones hidrógeno creados (Yap et al., 2011). A un pH más elevado (> 4), la generación de radicales OH^* es más lenta debido a la formación de los complejos férrico-hidróxido y a la descomposición del peróxido de hidrógeno (Yap et al., 2011). El problema de trabajar en el subsuelo a pH ácidos es la posibilidad de movilizar metales pesados presentes en el suelo y el deterioro en las propiedades y la calidad del suelo, lo que lo hace incompatible con la posterior revegetación o biodegradación (Yap et al., 2011), además de la dificultad y el elevado costo de acidificar grandes volúmenes de suelo. Una de las alternativas más populares propuestas para no tener que bajar el pH del suelo es el uso de agentes quelantes del hierro (Sherwood and Cassidy, 2014). Los quelantes se encargan de formar complejos con el Fe^{3+} para evitar que precipite, en condiciones de pH neutro (Yap et al., 2011). Al añadir quelantes se cambian las condiciones del mecanismo Fenton y pasa a denominarse mecanismo Fenton modificado.



Al igual que con otros oxidantes, tras la inyección se produce una disminución del pH, pero es rápidamente contrarrestada debido a la capacidad de tamponar que tienen de forma natural los suelos. Igualmente ha quedado demostrada la capacidad para destruir contaminantes por el proceso Fenton a pH neutro (Chen et al., 1998).

El uso improductivo de hierro (Reacción 11) es un problema añadido cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es alta.



A pesar de que la forma de hierro que cataliza la reacción es el hierro (II), en los procesos de remediación de suelos se aplica en forma de hierro (III) porque así se evita que se haga un uso improductivo del hierro en las fases iniciales del sistema, según la reacción 11 (Watts and Dilly, 1996). Esta reacción donde se consume hierro (II), ocurre mucho más rápidamente que la de recuperación a partir de Fe (III) (Reacción 4), por lo que el uso de alguna sal férrica parece una buena opción para mantener al hierro en disolución.

Normalmente se añade hierro para catalizar la reacción en forma de sulfatos: sulfatos de hierro (II) ($FeSO_4$) o de hierro (III) ($Fe_2(SO_4)_3$). También se ha investigado la posibilidad de que sea catalizada por el mismo hierro que contiene el suelo en forma de minerales como goetita, magnetita, etc., con resultados positivos (Kong, 1998).

Una propiedad muy importante del proceso Fenton es que es fuertemente exotérmico. Cuando este hecho es controlado puede ser muy beneficioso porque incrementa la desorción y disolución de los contaminantes presentes en el suelo. Pero si es descontrolado puede provocar la migración de los contaminantes y ser peligroso para el personal encargado de la remediación. El aumento de la temperatura del agua subterránea y la gran cantidad de gas liberado por las reacciones pueden convertir los compuestos orgánicos volátiles en gases, que crean

canales preferenciales, disminuyendo así la efectividad de la remediación (Chen et al., 2001). El H_2O_2 es muy inestable en el suelo y tiene un tiempo de vida muy corto, comparado con el del persulfato o el del permanganato (Chen et al., 2001). También, la presencia de materia orgánica en el suelo es importante, porque compite con los hidrocarburos por el consumo de los radicales oxidantes (Bogan and Trbovic, 2003; Chen et al., 1998).

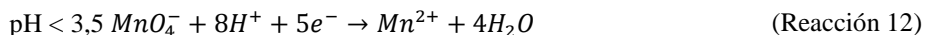
A pesar de que la oxidación química in situ por el proceso Fenton ha sido objeto de estudio durante años y ha tenido éxito en aplicaciones de campo, también ha habido proyectos de recuperación de suelos en los que no ha tenido el éxito esperado (Ferguson et al., 2004). De todo lo anterior se deduce que se necesita de un mayor estudio y comprensión de los mecanismos implicados durante la recuperación del suelo contaminado.

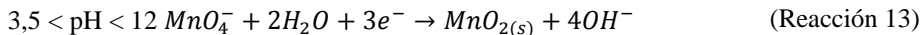
5.2.2. Permanganato potásico

El ion permanganato (MnO_4^-) es un potente oxidante usado en aplicaciones de oxidación química in situ. Este oxidante es capaz de actuar sin formar radicales, a diferencia del proceso Fenton y del persulfato, por el alto estado de oxidación de los átomos de manganeso (Shih et al., 2016). Las dos formas más comunes en las que se puede encontrar el permanganato es en forma de sal de potasio (permanganato potásico ($KMnO_4$)) y como sal de sodio (permanganato sódico ($NaMnO_4$)). Las dos tienen una reactividad química similar pero el permanganato de sodio es más peligroso durante su manipulación (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). El permanganato potásico en forma de sal cristalina tiene un color muy oscuro, prácticamente negro, y en disoluciones acuosas da un color púrpura intenso.

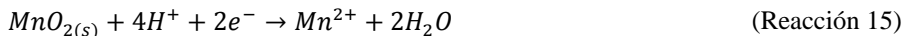
La estequiometría y cinéticas de las reacciones que tienen lugar en los sitios contaminados que son tratados con permanganato son muy complejas, debido a las numerosas reacciones que se producen, en las que además el manganeso puede participar con diferentes valencias (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Las reacciones redox a las que da lugar el ion permanganato en agua varían en función del pH y son las reacciones 12,13 y 14 (Dash et al., 2009):





El permanganato es un oxidante efectivo en un amplio rango de valores de pH. La Reacción 13, se encuentra en el rango de pH más común, y lleva a la formación de precipitados de dióxido de manganeso. Una alta precipitación del manganeso puede llevar asociada una disminución en la permeabilidad del suelo. Aunque el dióxido de manganeso se reduce muy lentamente a Mn^{2+} en un medio ácido (Dash et al., 2009):



Estas reacciones tienen lugar de manera muy lenta porque el ion permanganato es muy estable en agua, y puede permanecer en el agua subterránea durante meses (Lemaire et al., 2011). Puede producirse una descomposición del permanganato relativamente fuerte a pH altos (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005), algo infrecuente en los suelos.

La cinética de oxidación de los compuestos orgánicos por el permanganato es de segundo orden y depende de la concentración de los contaminantes y del permanganato (Forsey et al., 2010; Yan and Schwartz, 2000). Se puede producir un uso improductivo de permanganato por la oxidación de otros compuestos, propensos a la oxidación, presentes en el suelo, como ciertas especies minerales y la materia orgánica (Mumford et al., 2005). La oxidación de la materia orgánica en algunos casos puede ser positivo porque hace que estén disponible para la oxidación los contaminantes que previamente habían sido absorbidos por ella.

En estudios anteriores se ha demostrado que el permanganato tiene una especial afinidad por oxidar compuestos orgánicos con dobles enlaces carbono-carbono,

grupos aldehídos, grupos hidroxilos y otros radicales (Waldemer and Tratnyek, 2006). El permanganato puede oxidar a derivados de los hidrocarburos, tanto aromáticos como alifáticos, pero a altas concentraciones (Andrade et al., 2017). El benceno no se oxida fácilmente por el permanganato debida a su alta estabilidad química (Brown et al., 2003), pero en cambio otros compuestos que están formados por uno o varios anillos bencénicos se degradan fácilmente (Brown et al., 2003; Forsey et al., 2010). Generalizando, la reactividad del permanganato aumenta con el número de anillos porque es necesaria una menor energía de activación (Forsey et al., 2010) y porque los compuestos aromáticos de mayor tamaño son menos soluble en agua (Shih et al., 2016).

5.2.3. Persulfato sódico

Las sales de persulfato se disocian en el agua generando iones persulfato ($S_2O_8^{2-}$) (Reacción 16), que, como aparece reflejado en la tabla 5, tiene mayor potencial de oxidación que el peróxido de hidrógeno. La sal de persulfato más usada en aplicaciones de oxidación in situ es el persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$), porque el persulfato potásico ($K_2S_2O_8$) tiene una baja solubilidad en agua y el persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$) puede generar iones amonios (Long et al., 2014), cuyos niveles están limitados en el agua subterránea. Los procesos de oxidación en el suelo pueden desembocar en la acidificación del mismo, por lo tanto, hay que tener cuidado con la potencial movilización de metales del suelo, aunque la capacidad amortiguadora natural que posee el suelo mitiga estos sucesos.



La velocidad de reacción del ion persulfato es lenta, la tasa de descomposición del ion persulfato a 25°C es del orden de los 600 días (Liu et al., 2014). La alta energía de activación que necesita el persulfato para reaccionar químicamente hace que tenga pocas pérdidas por reacción con la materia orgánica del suelo, en comparación con otros oxidantes.

El persulfato puede oxidar de tres maneras (Ahn et al., 2013): (1) por reacción directa, (2) a través del radical sulfato que surge tras la descomposición del persulfato y (3) a través de otras especies reactivas del oxígeno (especialmente OH^*)

que se forman a partir de reacciones químicas iniciadas por el radical sulfato. Como la oxidación directa de la mayoría de los contaminantes por persulfato es lenta, la optimización de la técnica de remediación de suelos basadas en el persulfato generalmente implica acelerar la formación de los radicales sulfato e hidroxilo, a través de la activación.

Algunos estudios previos han demostrado la viabilidad del uso de persulfato de sodio como agente para oxidación química de hidrocarburos del petróleo (Lominchar et al., 2018; Yen et al., 2011).

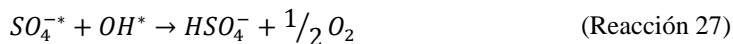
Activación del persulfato

Hay diferentes formas de activar al persulfato, entre las más comunes se encuentran la adición de sales de hierro (Sulfatos de hierro (II) o de hierro (III)), activación por medio alcalino o activación termal (Reacción 17), etc. La activación produce radicales libres sulfatos ($SO_4^{\cdot-}$) (Reacciones 18 y 19) que tienen un electrón desapareado, haciendo que sean altamente reactivos (Reacciones 22 y 23). Además, las reacciones en las que está involucrado el radical sulfato pueden crear otros radicales oxidantes como el hidroxilo (OH^{\cdot}). Estas reacciones, que involucran la creación de diferentes radicales, son muy útiles para destruir contaminantes recalcitrantes que se encuentren en el suelo (Reacciones 20 y 21).





Durante la oxidación de los hidrocarburos del petróleo se producen numerosas reacciones químicas, dependiendo de las condiciones del medio predominarán unas reacciones u otras. Por ejemplo, a pH básicos se ve favorecida la formación de radicales hidroxilos (Reacciones 20 y 21), mientras que a pH ácidos se ven favorecidas las reacciones que forman radicales sulfatos (Reacciones 18 y 19). Además, el pH de la solución tiende a decrecer debido a la destrucción de OH^- y la creación H^+ (Reacciones 20 y 21). También se genera H^+ por la disociación de HSO_4^- (Reacción 26), creado en la reacción entre el radical sulfato y el radical hidroxilo (Reacción 27) (Long et al., 2014).



Los compuestos orgánicos con mayores tasas de degradación en la oxidación por persulfato son los que tienen dobles enlaces carbono-carbono y compuestos aromáticos con grupos funcionales (Liang and Bruell, 2008). La elección de un método de activación u otro depende de su impacto sobre la oxidación del contaminante, de la facilidad que tenga para ser aplicado en el subsuelo y de su efecto sobre la persistencia del persulfato (Sra, 2010). Además, durante la oxidación in situ con persulfato no hay involucrados procesos importantes de precipitación

(Andrade et al., 2017).

A continuación, se comentan las principales formas de activar al persulfato.

a) Activación con cationes metálicos

Tradicionalmente se ha añadido sulfatos de hierro a las disoluciones de persulfato para activar las reacciones de oxidación. Otra forma de añadir Fe para catalizar la reacción es en forma de hierro cero valente (ZVI, “zero valent iron”), aunque el hierro cero valente es difícil de usar en campo, porque no es viable inyectarlo en forma de partículas o polvo, sería necesario que fueran nanopartículas (Pardo et al., 2016). Se propone el uso de ZVI porque libera lentamente el Fe^{2+} y así se limita el uso improductivo de radicales (Reacciones 24 y 25) (Peluffo et al., 2016). Además del hierro también se pueden usar otros metales como manganeso, plata o cobre, aunque no son comunes en procesos de remediación de suelos contaminados. En el suelo, el Fe (III) añadido en forma de sulfatos puede precipitar, al reaccionar con los compuestos que se encuentran en la matriz edáfica. Cuando la precipitación es elevada, la efectividad de la activación disminuye. Como solución a este problema se ha propuesto el uso de agentes quelantes, que forman un complejo con el hierro evitando que precipite. Los agentes quelantes más comunes son: ácido oxálico, ácido cítrico y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Al añadir ácidos orgánicos, al medio existe la posibilidad de incrementar la acidez del suelo, liberando metales tóxicos y alterando la mineralogía del subsuelo (Liang et al., 2004a).



Metales como el cobalto también han sido estudiados para activar al persulfato (Anipsitakis and Dionysiou, 2003). El sistema consiste en generar radicales sulfatos a través de la descomposición con cobalto del peroximonosulfato (Reacción 28):



Activar el persulfato con sales de cobalto en remediaciones in situ no parece una buena idea, ya que se trata de un metal tóxico (Anipsitakis and Dionysiou, 2003).

Añadir la cantidad adecuada de catalizador reduce el tiempo de remediación, pero añadir catalizador metálico en exceso puede ser contraproducente, porque da lugar a un uso improductivo de radicales sulfatos y/o hidroxilo para oxidar al catión metálico (Reacciones 24 y 25) (Liang et al., 2004b; Liang and Bruell, 2008; Vicente et al., 2011).

Se han estudiado mecanismos para controlar los procesos de oxidación-reducción del hierro mediante la aplicación de corrientes eléctricas entre un ánodo y un cátodo (Yuan et al., 2014). Al aplicar una corriente positiva, utilizando un ánodo de hierro, se produce in situ Fe^{2+} (Reacción 29). La generación de Fe^{2+} puede evitarse invirtiendo la polaridad, disminuyendo o incluso deteniendo la reactividad del persulfato. La regeneración de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} se realiza mediante la reducción de Fe^{3+} en el cátodo (Reacción 30). La electrólisis del agua en el cátodo produce OH^- (Reacción 31), que puede restaurar el pH del agua subterránea y el potencial de oxidación-reducción (Yuan et al., 2014).



Además de los cationes metálicos de los metales de transición presentes en el suelo, hay aniones como cloruros (Cl^-) que pueden producir radicales hidroxilos a partir de radicales sulfatos (Reacciones 32, 33 y 34) (Lutze et al., 2015; Yang et al., 2014).



También se han estudiado, con éxito en algunos casos, la posibilidad de que los suelos ricos en minerales de hierro sean capaces de activar al persulfato, sin ningún tipo de aditivo más (Andrade et al., 2017; Liu et al., 2014). Además, de los minerales de hierro se ha comprobado que otros minerales pueden activar al persulfato, con resultados positivos para el manganeso (Do et al., 2010) pero negativos para la sílice (Liu et al., 2016, 2014), la montmorillonita y la caolinita (Ahmad et al., 2010). La activación del persulfato por los minerales del suelo se produce con muy baja dependencia del pH (Ahmad et al., 2010).

b) Activación en solución básica

Otra posible forma de activar al persulfato es aumentando el pH ($pH > 10$). Una forma de incrementar el pH necesario, es añadir óxido de calcio (CaO) que produce una reacción exotérmica (Reacción 35) que favorece el proceso de activación y la degradación de los contaminantes (Liang and Guo, 2012). A pH básico se incrementa la producción de radicales hidroxilos (OH^*) mediante la reacción que tiene lugar entre el ion hidroxilo (OH^-) y otro radical (Reacción 21) (Guan et al., 2011; Houtz and Sedlak, 2012). A un pH alto, la materia orgánica del suelo promueve la descomposición del persulfato. Se ha demostrado que la presencia de fenoles a un pH básico activa al persulfato a través de la oxidación de Elbs (Sethna, 1951). La materia orgánica del suelo contiene una gran proporción de compuestos fenólicos y es probable que exista un mecanismo similar en presencia de materia orgánica del suelo, a un pH alto (Ahmad et al., 2010). Los fenoles se encuentran en el suelo debido a que son uno de los compuestos que se forman en las rutas de

mineralización de la materia orgánica del suelo.



Para aplicaciones in situ, superar el efecto tampón que ejerce el suelo al intentar aumentar el pH puede requerir grandes cantidades de base, lo que podría resultar en complicaciones ambientales y económicas (Tsitonaki et al., 2010).

c) Activación térmica

El aumento de la temperatura del suelo se puede usar con un doble propósito en los proyectos de remediación que usen persulfato activado como oxidante (Johnson et al., 2008). En primer lugar, como se ha comentado anteriormente es una posible vía para aumentar la reactividad del oxidante (35-130° C) (Tsitonaki et al., 2010), y por otra parte las temperaturas altas producen la degradación de los contaminantes, en especial de los más volátiles. La activación con calor es especialmente efectiva para la remediación de suelos contaminados por compuestos orgánicos, porque genera un gran número de radicales hidroxilos (Zhao et al., 2013).

d) Activación con luz ultravioleta

La luz ultravioleta es otra opción para activar al persulfato (Reacción 36) (Hori et al., 2005; Lau et al., 2007). La longitud de onda que se usa es de unos 254 nm y la reacción de activación se produce a cualquier pH.



5.3. Biorremediación

La biorremediación se viene utilizando desde el siglo XIX para tratar a las aguas

residuales urbanas, aunque su uso in situ para la remediación de suelos contaminados no comenzó hasta el último tercio del siglo XX. Durante la década de los 90 del siglo pasado se popularizó, debido a los buenos resultados que dio durante la remediación del vertido de hidrocarburos que tuvo lugar en las costas de Alaska por el petrolero Exxon Valdez (Atlas, 1995).

La biorremediación es una técnica de remediación con bajos costes asociados y que consigue mineralizar los contaminantes y no movilizarlos de un lugar a otro.

Los hidrocarburos son compuestos ricos en energía y hay numerosos seres vivos que utilizan a los hidrocarburos disponibles de forma natural en el medio y son capaces de asimilarlos como nutrientes. Los microorganismos son enormemente adaptativos a las condiciones del medio en el que viven, resistentes y pueden vivir en ambientes donde se encuentran los contaminantes. En un gramo de suelo se pueden encontrar 10^6 - 10^9 bacterias cultivables, que son en torno al 1% de las bacterias que hay en el suelo (Viñas Canals, 2005), con este dato se puede imaginar la cantidad de bacterias con diferentes capacidades metabólicas que hay en el suelo. En un suelo no contaminado menos del 0,1% de los microorganismos presentes son capaces de degradar a los hidrocarburos, en cambio, en un suelo contaminado este porcentaje puede llegar a superar el 10% (Atlas, 1991).

Muchos microorganismos presentes en el agua y el suelo de forma natural son capaces de degradar a los hidrocarburos del petróleo (Das and Chandran, 2011). La biodegradación que realizan los microorganismos presentes en el lugar de la contaminación es uno de los primeros mecanismos que disminuye la cantidad de contaminantes en el suelo (Das and Chandran, 2011). No todos los microorganismos presentes en el suelo son capaces de mineralizar a los hidrocarburos derivados del petróleo, es necesario que tengan capacidades metabólicas adecuadas.

El éxito de la biorremediación por microorganismos degradadores de hidrocarburos depende de la habilidad para conseguir y mantener las condiciones óptimas para la supervivencia y crecimientos de los microorganismos.

Otro mecanismo en el que están involucrados los microorganismos es la producción de biosurfactantes (Zhang et al., 2011). Estos compuestos, al igual que los surfactantes, son un grupo de sustancias con propiedades específicas que actúan sobre las interfases. Son producidos por un amplio grupo de microorganismos y mejoran la solubilización de los contaminantes orgánicos. Favorecen la

biodegradación porque mejoran la biodisponibilidad de los hidrocarburos derivados del petróleo (Whang et al., 2008).

5.3.1. Factores que afectan a la biorremediación

Todos los microorganismos necesitan unas condiciones adecuadas para vivir y crecer. Cuando se dan las condiciones óptimas, la población de microorganismos crece y, si están tomando como sustrato a los contaminantes que se desea eliminar, la concentración de contaminantes disminuirá a medida que aumente la población microbiana. Un modelo matemático muy utilizado en ingeniería ambiental que explica el crecimiento microbiano en presencia de un sustrato limitante es la ecuación de Monod (Monod, 1949).

A continuación, se comentan los principales factores que afectan a la biorremediación.

Biodisponibilidad

La disponibilidad es uno de los factores claves para la biodegradación. Como se explicó en el apartado 3.3.2. del capítulo III, los contaminantes pueden ser retenidos por el suelo y sus componentes. Los hidrocarburos del petróleo pueden ser degradados con mayor o menor eficacia dependiendo de su grado de biodisponibilidad, que se define como la cantidad de una sustancia, en este caso hidrocarburos, a la que los microorganismos pueden acceder. En general, la biodisponibilidad disminuye a medida que aumenta la adsorción por el suelo (Pignatello, 1998), sube la hidrofobicidad (Andreoni and Gianfreda, 2007), los contaminantes se difunden más lentamente por los poros y aumenta el envejecimiento. Cuando la contaminación está envejecida, el contaminante forma enlaces más fuertes con los componentes del suelo y puede quedar secuestrado en áreas hidrófobas del suelo (Andreoni and Gianfreda, 2007).

Tipo de contaminante

Las propiedades de cada compuesto químico en función de su estructura química también determinan su predisposición a ser biorremediados, y es uno de los factores más importantes (Costa et al., 2012). Hidrocarburos de mayor tamaño o con mayor cantidad de anillos aromáticos son los más difíciles de ser biorremediados (Viñas Canals, 2005).

Temperatura

La temperatura tiene una doble importancia, pues afecta a los propios hidrocarburos del petróleo y a los microorganismos. A bajas temperaturas la viscosidad, la volatilidad y solubilidad de los compuestos orgánicos se reducen demorando la biodegradación. Las mayores tasas de biorremediación ocurren a temperaturas comprendidas entre los 30 y 40°C (Das and Chandran, 2011), aunque se ha informado de bacterias que pueden degradar hidrocarburos del petróleo hasta los 50°C (Abed et al., 2015).

pH

El pH del suelo afecta a la actividad microbiana, generalmente un pH cercano a la neutralidad (6-8) es el más adecuado para el correcto desarrollo de las bacterias degradadoras de hidrocarburos en el suelo, en cambio los hongos prefieren pH ácido, en torno a 5 (International Centre for Soil and Contaminated Sites (ICSS), 2006).

Humedad

La humedad es un factor determinante, a bajas humedades del suelo disminuye el transporte de nutrientes y contaminantes y dificulta el desplazamiento de los microorganismos a través de los poros del suelo. También un exceso de humedad desplaza al aire y puede provocar condiciones anaerobias.

Nutrientes inorgánicos

Para la asimilación del carbono durante el metabolismo microbiano son necesarios otros nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo. En un suelo contaminado, el incremento de carbono disponible para los microorganismos hace que estos otros nutrientes actúen como factores limitantes.

El nitrógeno es el nutriente más empleado en tratamientos de biorremediación. Se utiliza principalmente para el crecimiento celular. Se agrega en forma de urea o como cloruro de amonio, aunque también se puede suministrar como cualquier sal de amoníaco o nitrato de amonio. Todas estas formas son fácilmente asimilables por las bacterias.

El fósforo es el segundo nutriente más importante que se agrega en la biorremediación y sirve, como el nitrógeno, para el crecimiento celular. El fósforo se puede añadir como fosfato de potasio, fosfato de sodio o sales de ortofosfórico y polifosfato. Aunque no todas las formas del fósforo son válidas como fuente de este elemento para los microorganismos, en procesos de remediación de suelo. Por

ejemplo, el ortofosfato precipita, obstruyendo los poros de los acuíferos (Ward and Cutright, 1999).

Aceptores de electrones

La respiración aeróbica es la más eficiente, pero se necesita la presencia de oxígeno en el medio o, en su defecto, de otro aceptor de electrones para que se puede dar alguna ruta metabólica anaerobia.

Salinidad

Una alta concentración de sales dificulta el crecimiento microbiano y su ruta metabólica de degradación.

5.3.2. Estrategias

Como se comentó anteriormente hay dos estrategias generales para remediar un suelo contaminado mediante la biorremediación: (1) bioestimulación, la adición de nutrientes favorece el crecimiento de la población autóctona de microorganismos capaces de destruir los contaminantes, y (2) bioaumentación, se añaden al suelo microorganismos con capacidad metabólica para degradar a los contaminantes presentes.

Bioestimulación

Los hidrocarburos del petróleo son una fuente rica de carbono y energía, pero no contienen concentraciones significativas de otros nutrientes necesarios para el crecimiento microbiano. Las proporciones carbono/nitrógeno/fósforo (C/N/P) se pueden ajustar a las necesidades microbianas mediante la adición de fertilizantes. Hay tres tipos de nutrientes, en función de la cantidad y necesidad que tengan por ellos los microorganismos: macronutrientes, micronutrientes y nutrientes traza. Los macronutrientes son carbono, nitrógeno y fósforo, que conforman el 50%, 14% y 3%, respectivamente, del peso seco de una célula microbiana. Los micronutrientes son el azufre, calcio y magnesio con el 1%, 0,5% y 0,5% del peso seco de una célula. Los nutrientes traza se encuentran en menores cantidades y no todos los microorganismos los necesitan, por ejemplo: hierro, manganeso y cobalto (Ward and Cutright, 1999).

Los efectos positivos de la adición de nutrientes para estimular la actividad microbiana se viene observando desde hace muchos años (Atlas and Bartha, 1972; Bragg et al., 1994; Suja et al., 2014). Normalmente se requieren compuestos ricos en

nitrógeno y fósforo, ya que estos elementos actúan como limitantes en los procesos de biorremediación de los hidrocarburos del petróleo. Estos elementos deben ser aportados en formas moleculares asimilables para el metabolismo de los microorganismos que se van a alimentar de ellos.

Bioaumentación

La bioaumentación consiste en añadir al suelo bacterias adaptadas a degradar hidrocarburos. A pesar de que haya microorganismos en el suelo capaces de degradar a los hidrocarburos, los inoculados por la bioaumentación generalmente consiguen un incremento en la degradación, al añadir nuevas rutas de degradación y ser capaces de degradar contaminantes orgánicos que los microorganismos autóctonos no son capaces de degradar (Poi et al., 2018). En ciertos casos puede ser la estrategia correcta debido a la especificidad que presentan algunos sistemas contaminante-degradador. Hay que tener en cuenta que, en ocasiones, los microorganismos inoculados no consiguen sobrevivir en su nuevo medio (Abed et al., 2014). Un posible efecto negativo que tiene la bioaumentación es que, al añadir microorganismos diferentes a los previamente existentes al medio, pueden producir daños sobre las poblaciones de microorganismos locales (Suja et al., 2014).

5.3.3. Degradación de los hidrocarburos por microorganismos

Los principales tipos de microorganismos que se encargan de la mineralización de los hidrocarburos derivados del petróleo son bacterias y hongos (Das and Chandran, 2011).

Los microorganismos generan la energía que necesitan para sus funciones vitales mediante reacciones químicas que transfieren electrones de unas moléculas a otras. Las que dan electrones son donadoras o reductoras y las que lo reciben son aceptoras u oxidantes. Las estrategias de biorremediación se basan en la utilización de los contaminantes como reductores u oxidantes para que, durante las reacciones químicas, se transformen en otras especies no peligrosas para el medio. El principal donador de electrones en el suelo es la materia orgánica, mientras que hay varias especies que actúan como aceptores finales de electrones que son preferencialmente usados y agotados en orden decreciente de su potencial redox (USEPA, 2013).

La biodegradación final de un contaminante sigue una serie de pasos que utilizan diferentes enzimas (Abbasian et al., 2015). Los hidrocarburos pueden ser metabolizados por una sola especie de microorganismos o por consorcios de

diferentes especies microbianas. Los consorcios presentan mejor potencial para degradar mezclas complejas de hidrocarburos, como la gasolina y el diésel (Das and Chandran, 2011).

Hay tres tipos de microorganismos que poseen la capacidad de degradar a los hidrocarburos (Das and Chandran, 2011): (1) fotoautótrofos anoxigénicos (microorganismos que realizan la fotosíntesis anoxigénica, transforman la energía luminosa en energía química sin producir oxígeno); (2) quimiótrofos aeróbicos (microorganismos que toman la energía mediante la oxidación de los compuestos orgánicos y tienen como aceptor final de electrones al oxígeno); y (3) quimiótrofos anaeróbicos (microorganismos que toman la energía mediante la oxidación de los compuestos orgánicos y no tienen como aceptor final de electrones al oxígeno).

Metabolismo directo y cometabolismo

La mayoría de los sistemas basados en la biorremediación usan al contaminante como donador o aceptor final de electrones, por lo que el crecimiento de la población de bacterias depende directamente de la cantidad de contaminante en el medio. En estos casos los contaminantes son un elemento usado directamente en el metabolismo microbiano. En cambio, hay otra manera en la que los microorganismos pueden degradar a los hidrocarburos del petróleo, conocida como cometabolismo. En este caso las bacterias no consiguen energía, ni ningún beneficio metabólico por destruir a los contaminantes orgánicos. Algunas bacterias segregan al medio extracelular enzimas, como las monooxigenasas, que participan en la mineralización de los hidrocarburos (USEPA, 2013).

Respiración aeróbica

Es el mecanismo principal y más rápido para degradar hidrocarburos no halogenados y es el tratamiento más usado en suelos contaminados por combustibles derivados del petróleo (USEPA, 2013).

Los microorganismos aeróbicos usan al oxígeno para oxidar a la materia orgánica, toman electrones de los compuestos orgánicos y los oxidan hasta formar dióxido de carbono y agua. Debido al alto potencial redox del oxígeno, se usa como aceptor final de electrones preferente cuando está presente en el medio. En el suelo las condiciones aerobias están muy extendidas al penetrar el aire atmosférico por los poros del suelo, pero el oxígeno puede desaparecer localmente por actividades microbianas que lo consuman rápidamente.

Para evitar que la escasez de oxígeno en el suelo sea una limitación para la degradación de hidrocarburos del petróleo por la vía aeróbica existen varias formas de añadir oxígeno al suelo que se desea biorremediar (USEPA, 2013):

- Inyectando aire en la zona no saturada del suelo ("*bioventing*").
- Inyectando gas en el agua subterránea ("*biosparging*"), como se comentó en el apartado 4.1.5. del capítulo II se puede incrementar la actividad microbiana mediante la inyección de aire en el agua subterránea, aunque la efectividad de esta técnica depende fuertemente del grado de permeabilidad del suelo.
- Mediante difusores de gas, que utilizan una membrana semipermeable para permitir el paso del oxígeno.
- Inyectando agua supersaturada de oxígeno. También se pueden añadir compuestos que producen oxígeno, como ozono y agua oxigenada, pero estos pueden ser tóxicos para los microorganismos.
- Añadiendo peróxidos de calcio o magnesio en forma sólida o como "*slurries*". Producen oxígeno cuando están disueltos en agua, pero es la forma menos usada, debido a que forman precipitados que reducen la permeabilidad del suelo.

La mayoría de contaminantes orgánicos se degradan más rápidamente en condiciones aerobias (Abbasian et al., 2015; Meckenstock et al., 2016). Una ruta de degradación aerobia de los n-alcenos comienza con una oxidación que produce un alcohol, mediante la introducción de un átomo de oxígeno en la molécula (Li and Liu, 2002; Van Beilen and Funhoff, 2007). Tras sucesivas oxidaciones el alcohol se deshidrogena formando un aldehído y, finalmente, un ácido carboxílico que ya puede ser metabolizado por β -oxidación (Das and Chandran, 2011). Durante la β -oxidación se genera acetil-CoA que en el ciclo de Krebs produce ATP (adenosín trifosfato), es decir, energía. La oxidación, la reducción, la hidroxilación y la deshidrogenación son las reacciones que tienen lugar en las vías aeróbicas y anaeróbicas (Abbasian et al., 2015). Las enzimas encargadas de destruir los enlaces intramoleculares de los contaminantes son fundamentalmente oxigenasas y peroxidasas, que producen un efecto oxidante sobre las moléculas orgánicas.

Los hidrocarburos no solo se pueden utilizar en procesos como el explicado anteriormente, sino que también son transformados a intermediarios metabólicos

como acetil-CoA, succinato o piruvato. Para, finalmente ser utilizados en rutas anabólicas como la formación de glucosa a través de la gluconeogénesis (Das and Chandran, 2011). Dependiendo de la longitud de la cadena y del tipo de hidrocarburo, se necesitan diferentes enzimas para introducir oxígeno en el contaminante para iniciar la biodegradación.

5.3.4. Economía circular y biorremediación

El uso potencial de subproductos industriales como agentes que mejoren los procesos de tratamiento de suelos contaminados aún está poco investigado. El aprovechamiento de subproductos industriales puede disminuir los costos, al mismo tiempo que apoya el uso sostenible de los recursos naturales y el principio de una economía circular, lo que lleva al desarrollo de métodos de remediación más sostenibles (European Commission, 2017). Por lo tanto, es necesario apostar por el desarrollo de sistemas innovadores para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo. El desafío que se debe lograr es desarrollar técnicas que minimicen el impacto ambiental y mejoren la eficiencia del proceso. Además, las nuevas tecnologías a menudo requieren de la introducción de un enfoque ecológico e innovador. La OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) define la innovación como:

"La implementación de un producto nuevo o mejorado (bien o servicio), o proceso, un nuevo método de mercado o un nuevo método de organización en las prácticas comerciales, la organización del lugar de trabajo o en las relaciones externas".

Se han estudiado el uso de residuos orgánicos, con mayor o menor éxito, para la remediación de suelos contaminados por compuestos orgánicos. Algunos de estos residuos son polvo de cáscara de cacahuets (Xu and Lu, 2010), lodos de depuradora (Agamuthu et al., 2013), estiércol (Agamuthu et al., 2013), residuos sólidos municipales (Tejada and Masciandaro, 2011), estiércol de aves (Tejada and Masciandaro, 2011), plumas de aves (Rodríguez-Morgado et al., 2015), plumas de aves hidrolizadas (Tejada et al., 2011) y extracto de salvado de arroz (Tejada et al., 2011). Estos residuos principalmente se han estudiado como bioestimulantes.

El problema de todos estos residuos es que son sólidos y requieren que se excave el suelo para entrar en contacto con los contaminantes. En el caso en el que la contaminación se encuentre a varios metros de la superficie del suelo, parece una técnica poco aconsejable.

III. MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha indicado (apartado 3 del capítulo II) las técnicas actualmente existentes para la remediación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo, se pueden clasificar en técnicas de descontaminación ex situ e in situ. En esta Tesis Doctoral se han escogido para su estudio, a las técnicas in situ, ya que con estas últimas no es necesario excavar y transportar el suelo contaminado a otro lugar, se altera menos al suelo que se desea restaurar y, en general, son técnicas más económicas que las de remediación ex situ.

Entre las técnicas de remediación in situ actualmente existentes se han escogido, para su estudio, a 3 tipos: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación, por ser técnicas con las que se pueden conseguir elevados rendimientos de depuración y, además, son simples, baratas y seguras. Con la realización de esta Tesis Doctoral se pretende adquirir nuevos conocimientos sobre las 3 técnicas de depuración anteriormente citadas.

A tal fin, se han realizado un conjunto de ensayos en laboratorio, que resumidamente han consistido en tomar una serie de muestras de suelos naturales, se han contaminado con hidrocarburos y, posteriormente, se han aplicado las 3 técnicas de depuración estudiadas, para determinar los rendimientos alcanzados, así como los factores que intervienen, tales como: tipo de producto de depuración utilizado, características del suelo (textura, contenido en materia orgánica, etc.) y tipos de hidrocarburos contaminantes.

A continuación, se detallan los métodos de toma, preparación y caracterización de las muestras de suelos naturales utilizadas, el proceso de contaminación de los suelos por hidrocarburos, los métodos de análisis de hidrocarburos en los suelos y de caracterización de los efluentes utilizados en la biorremediación. Por último, se describen los experimentos realizados para la descontaminación de los suelos.

2. TOMA DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS NATURALES

2.1. Toma de muestras

Se han seleccionado cuatro tipos de suelos naturales, con características diferentes para abarcar un rango de propiedades lo más amplio posible. Todos se tomaron a una profundidad de entre 10 y 40 centímetros y se introdujeron en recipientes de polietileno.

El primer suelo se recogió en un terreno con uso forestal en el término municipal de “Los Marines”, provincia de Huelva (37°53′51.41” N, 6°37′48.84” O). El segundo se obtuvo de un sitio cercano a cultivos en el término municipal de “La Puebla del Río”, provincia de Sevilla (37°12′24.692” N, 6°7′33.063” O). El tercero se tomó en una zona forestal en el término municipal de “Almonte”, provincia de Huelva (37°13′25.388” N, 6°30′30.164” O) y, el último, se recogió cerca de la “Aldea del Rocío” (37°11′10.644” N, 6°29′58.056” O).

Tras su recogida, las muestras de suelo se secaron, durante 24 horas, en una estufa a 60°C, se pasaron por un tamiz de 0,5 mm y se homogeneizaron (figura 23).



Figura 23. Suelo de Los Marines antes de la homogenización.

2.2. Caracterización de los suelos

En cada una de las muestras de suelos naturales se analizaron los siguientes parámetros: pH, textura, capacidad de campo y contenido en materia orgánica.

El pH se midió utilizando una proporción suelo/agua Mili-Q Tipo II 1/10 (p/v) (Fernández Linares et al., 2006), para ello se mezcló, en un vaso de precipitado, el suelo con el agua, se mantuvo en agitación magnética durante 10 minutos y se midió el pH utilizando un pH-metro de sobremesa (Thermo 920A).

La determinación de la textura (tamaño de las partículas del suelo) se realizó mediante el procedimiento de la pipeta (The Royal Netherlands Standardization Institute (NEN) 5753, 2018). Este método se basa en la ley de Stokes, que determina cómo actúan las fuerzas de fricción que se aplican sobre partículas que se mueven en un fluido en régimen laminar. El método consiste en tomar alícuotas del suelo en suspensión en agua mientras está sedimentando. Según sea su velocidad de sedimentación se determina el tamaño de las partículas.

La capacidad de campo de un suelo es la máxima cantidad de agua que es capaz de retener un suelo sin llegar a la saturación. Para calcularla se satura al suelo con agua y se deja escurrir por efecto de la gravedad (Viñas Canals, 2005). Se utilizó una columna de vidrio con fibra de vidrio en su zona inferior, para evitar el arrastre del suelo. La columna se llenó de suelo seco (en estufa a 60°C durante 24 horas) y tamizado (por una malla de 0,5 milímetros) y se pesó en conjunto. Más tarde se saturó por completo con agua y se dejó escurrir durante 24 horas por gravedad. Tras el escurrido se volvió a pesar y, por diferencia de peso, se determinó la capacidad de campo.

El contenido en materia orgánica se determinó por pérdida de peso (gravimetría), debida a la ignición de la materia orgánica del suelo a 550°C, según el método estandarizado (NEN 5754, 1992).

Además, en el suelo recogido en Almonte (que se utilizó para los ensayos de biorremediación) se analizaron nitrógeno total, fósforo total, sodio y potasio.

El nitrógeno total se determinó mediante el método Micro-Kjeldahl (Fernández Linares et al., 2006), que consiste en realizar una digestión ácida de la muestra de suelo, con lo que todas las formas de nitrógeno que estuvieran presentes en el suelo se transforman en amonio (NH_4^+). Tras la digestión ácida se añade hidróxido de sodio, que reacciona con el amonio formando hidróxido de amonio, que tras calentarse se descompone en amoníaco (NH_3) y agua. Y, finalmente se determina el contenido en nitrógeno total mediante una valoración del amoníaco con ácido bórico.

Los análisis de fósforo total, sodio y potasio del suelo se realizaron por

espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, mediante el analizador 5100 ICP-OES de Agilent Technologies.

3. CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS CON HIDROCARBUROS

Para contaminar los suelos naturales con hidrocarburos, en primer lugar, se compró gasolina de 95 octanos y diésel convencional de automóviles en una estación de servicio de la ciudad de Sevilla y, a continuación, se preparó una mezcla de gasolina-diésel, en una proporción de volumen 60:40. Con la ayuda de una micropipeta de precisión se añadió a los suelos la mezcla gasolina-diésel, hasta alcanzar una concentración de 8.530 mg de hidrocarburos (>C6-C35)/ Kg de suelo.

A continuación, se dieron 2 tratamientos diferentes a los suelos, según se fueran a emplear en: (1) los tratamientos de lavado con surfactante o de oxidación química y (2) el tratamiento de biorremediación.

En el primero de los tratamientos, tras contaminar a los suelos (denominados Los Marines, La Puebla del Río y Almonte), se les dejó en reposo durante 14 días antes de aplicar los tratamientos de remediación. Con este tiempo de reposo se pretende que los contaminantes se difundan en la matriz del suelo y queden adsorbidos por los componentes de este. Es necesario como mínimo una semana para que se alcance un equilibrio en la adsorción de los compuestos químicos por parte de los componentes del suelo (Singh and John, 2013)

Durante el tiempo que transcurrió entre la contaminación en laboratorio y la aplicación de los ensayos de remediación, el suelo permaneció en recipientes cerrados y en la oscuridad, para evitar la volatilización de los compuestos más ligeros y la fotodegradación.

El segundo tipo de tratamiento de los suelos se realizó sobre la muestra destinada a los ensayos de biorremediación. En este caso se empleó un suelo secado al aire (denominado Aldea del Rocío), se contaminó con la mezcla de gasolina-diésel y, a continuación, se dejó en reposo durante 2 horas, para que los contaminantes se difundieran en la matriz del suelo y quedaran adsorbido por los componentes de este.

4. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN LOS SUELOS

La técnica empleada para el análisis de los contaminantes orgánicos en los suelos ha sido la cromatografía gaseosa (GC, por sus siglas en inglés, "*Gas Chromatography*"), que ha permitido: cuantificar la concentración de hidrocarburos en los suelos (diferenciados por tamaño de cadenas: >C6-C8, >C8-C10, >C10-C12, >C12-C16, >C16-C21 y >C21-C35), separar las fracciones alifáticas y aromáticas y determinar, también, la concentración BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), ETBE (etil terbutil éter) y MTBE (metil terbutil éter).

A continuación, se describen por separado los métodos utilizados en los análisis de los compuestos volátiles (>C6-C10) y no volátiles (>C10-C35).

4.1. Análisis de los hidrocarburos volátiles

Los compuestos volátiles objeto de este estudio (BTEX, ETBE, MTBE y los hidrocarburos \leq C10) se analizaron mediante el método EPA 8260b (USEPA, 1996b) de cromatografía gaseosa con inyección en espacio de cabeza ("*headspace*"), con un cromatógrafo de gases modelo 6890N de Agilent Technologies, acoplado a un espectrómetro de masas, modelo 5973 Inert de Agilent Technologies.

El método utilizado consiste, en primer lugar, en introducir los compuestos orgánicos en el sistema analítico mediante el sistema "*headspace*" siguiendo las especificaciones del método EPA 5021 (USEPA, 2014) para muestras sólidas. Las muestras se introducen en un vial cerrado herméticamente, para favorecer que las fases gaseosa y sólida de la muestra alcancen la misma temperatura dentro del vial, y se calienta a 80°C durante 1 hora. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se extrae parte de la fase gaseosa para introducirla en el inyector del GC (que está a una temperatura de 250°C). A continuación, los analitos son introducidos en la columna analítica (capilar de 30 m x 0,54 mm x 0,85 μ m), junto con el gas portador inerte (helio), con un flujo de 3,9 mL/hora. En la columna se separan los diferentes analitos y llegan al detector (espectrómetro de masas) a diferentes intervalos de tiempos.

4.2. Análisis de los hidrocarburos no volátiles

Para la determinación de los compuestos orgánicos no volátiles (>C10-C35), antes

de realizar el análisis cromatográfico, se hizo una extracción de los hidrocarburos derivados del petróleo con un solvente (extracción Soxhlet).

La extracción se realizó de acuerdo con lo establecido en el método estandarizado EPA 3540 (USEPA, 1996c). La extracción de los compuestos orgánicos del suelo se produce al entrar en contacto con un solvente orgánico (n-hexano).

La metodología seguida fue la siguiente: en primer lugar, se determinó el porcentaje de peso seco de las muestras mediante gravimetría (con objeto de poder expresar todos los resultados en base a peso seco). Para ello se pesaron 10 gramos de suelo que, a continuación, se secó a 105°C durante 24 horas y se volvió a pesar. El porcentaje de peso seco se estableció a partir de la diferencia entre una pesada y otra (Ecuación 8). Esta alícuota de la muestra no se utilizó para la extracción posterior.

$$\frac{\text{peso de la muestra seca (g)}}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 100 = \% \text{ peso seco} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Por otro lado, se cogieron otros 10 g de muestra y se mezclan con 10 g de sulfato sódico anhidro en un dedal de extracción, que debe drenar libremente durante la extracción. Se añadieron 300 mL de hexano en un matraz de fondo redondo de 500 mL de capacidad, que tiene un calentador debajo. En la parte superior del reflujo se colocó sulfato sódico anhidro para evitar la entrada de agua. La operación se mantuvo durante 24 horas, a razón de 4 a 6 ciclos de extracción a la hora. Trascurrido ese tiempo se retiró el dedal y se procedió con nuevos ciclos, para ir retirando el solvente, hasta obtener un pequeño volumen con los analitos concentrados.

Tras la extracción se procedió a realizar el análisis de los hidrocarburos no volátiles, mediante el método EPA 8015b (USEPA, 1996d) de cromatografía gaseosa con detector de llama de ionización (GC/FID, por sus siglas en inglés, “*Gas Chromatography/ Flame Ionization Detector*”).

La metodología seguida fue la siguiente: en primer lugar, se inyectó en el cromatógrafo, modelo 6890N de Agilent Technologies, el extracto obtenido en la etapa de extracción. Tras la inyección, los analitos pasaron a la columna (30 m x 0,25

mm x 0,25 μm), junto con el gas portador (helio) con un flujo de 10 mL/min. La temperatura del inyector y del detector fue de 280°C. El análisis se realizó a una temperatura inicial de 45°C con un incremento de 12°C/min, hasta llegar a los 250°C.

5. ANÁLISIS DE LOS EFLUENTES DE BIORREMEDIACIÓN

Para caracterizar los efluentes líquidos utilizados en los tratamientos de biorremediación se midieron los siguientes parámetros: pH, carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (Nt), fósforo total (Pt), potasio (K) y sodio (Na).

El primero de los parámetros, el pH, se midió con un pH-metro de sobremesa (Thermo 920A).

La determinación del COT se realizó por el método de combustión catalítica oxidativa a alta temperatura (720°C) y detección por infrarrojos no dispersivo, mediante el analizador TNM-1 de Shimadzu. Brevemente, la muestra líquida se inyecta en la cámara de combustión a 720°C en presencia del catalizador donde el carbono de la muestra se oxida a dióxido de carbono (CO_2). Este gas pasa hacia la zona de detección donde se mide con un analizador de infrarrojos no dispersivo. Previamente, la muestra debe ser purgada de carbono inorgánico. Esto se realiza mediante acidificación con ácido fosfórico, donde todo el carbono inorgánico se convierte en dióxido de carbono.

El nitrógeno total de las muestras se cuantificó por el método de combustión oxidativa catalítica a alta temperatura (720°C) y detección por quimioluminiscencia, mediante el analizador TNM-1 de Shimadzu. La muestra líquida a analizar se inyectó en una cámara de combustión donde reacciona con oxígeno en presencia de un catalizador, a este proceso se le conoce como pirólisis oxidativa y hace que todos los compuestos de nitrógeno pasen a ser óxido nítrico (NO), que pasa hacia el detector, donde reacciona con ozono (O_3) formando óxido nitroso excitado (NO_2^*). Cuando el óxido nitroso vuelve a su estado elemental emite energía, la detección de esta señal sirve para cuantificar la cantidad final de nitrógeno presente en la muestra.

El análisis de fósforo total (Pt), potasio (K) y sodio (Na) se realizó por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICPAES, por sus siglas en inglés, "*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*"),

conocida también como ICP óptico, mediante el analizador 5100 ICP-OES de Agilent Technology. Brevemente, se usa el plasma para excitar a los átomos de la muestra, que emiten radiaciones electromagnéticas que son detectadas, pudiendo identificar las emisiones de cada elemento determinado. El gas portador utilizado para la introducción de los efluentes líquidos fue argón. El flujo del nebulizador fue de 0,7 L/min y el flujo de plasma fue de 12 L/min. Las longitudes de onda a la que se midieron las emisiones de P, K y Na fueron 213,618 nm, 766,491 nm y 589,592 nm, respectivamente.

6. ENSAYOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS

A continuación, se describen las características de los 3 tipos de ensayos de descontaminación de los suelos estudiados: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación.

6.1. Lavados con surfactantes

Para evaluar la capacidad que tienen los surfactantes para desorber a los hidrocarburos del suelo, se han realizado un conjunto de ensayos en el laboratorio, en los que se estudiaron cuatro surfactantes diferentes, con tres concentraciones de producto, sobre tres suelos con distintas texturas (los tomados en Los Marines, Puebla del Río y Almonte) y también sobre un suelo con 3 concentraciones de materia orgánica diferentes.

6.1.1. Selección de surfactantes

Se han escogido 4 surfactantes diferentes, que tienen las siguientes características: están fácilmente disponibles en el mercado, son baratos, presentan pocas similitudes entre sí (en cuanto a sus características físicas y químicas), tienen una elevada biodegradabilidad (Cheng et al., 2018; Federle and Itrich, 2006; Gustav et al., 2011; Tabor and Barber, 1996), alta capacidad de solubilización de compuestos orgánicos hidrófobos (Cheng et al., 2017; Khalladi et al., 2009; Lee et al., 2004; López et al., 2004) y baja toxicidad en los seres humanos (Cheng et al., 2018; SDA, 1994, 1991a). Los surfactantes escogidos fueron: Brij 35 (polioxietileno lauril éter), SBDS (sodio dodecil benceno sulfonato), SDS (dodecilsulfato sódico) y Tween 80 (polioxietileno sorbitan monooleato). No se seleccionaron surfactantes de la familia de los alquil fenoles etoxilados (apartado 5.1.1 del capítulo II) por los problemas

medio ambientales que presentan (apartado 5.1.6. del capítulo II). Todos los surfactantes eran de grado analítico con pureza superior al 99,9%.

Tabla 6. Características de los surfactantes seleccionados.

Surfactante	Tipo	Número CAS	Formula Molecular	Masa Molecular (g/mol)	CMC (mM)	Número de Agregación
Brij 35	No iónico	9002-92-0	C ₅₈ H ₁₁₈ O ₂₄	1200	0,091	40
Tween 80	No iónico	9005-65-6	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1310	0,012	60
SBDS	Aniónico	25155-30-0	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₂ S	348	2,76	57
SDS	Aniónico	151-21-3	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288	8,2	80

6.1.2. Tipos de ensayos

Se realizaron ensayos en discontinuo, en botes de vidrio cerrados (Figura 24) en los cuales se pusieron en contacto (durante 24 horas) las disoluciones de los surfactantes arriba citados, con suelos, que previamente habían sido contaminados con hidrocarburos.

La realización de los experimentos consistió en añadir, en un bote de vidrio de 2 litros una disolución de surfactante (de 1,6 litros) a 200 gramos de suelo. De esta manera se tomó como proporción volumen de disolución:masa de suelo 8:1 (Peng et al., 2011). El suelo, previamente había sido contaminados con hidrocarburos con la mezcla formada por un 60% en volumen de gasolina y un 40% de diésel, lo que produce una concentración de contaminante de aproximadamente 8.530 mg de hidrocarburos (>C6-C35)/ Kg de suelo seco, tal y como se describió en el apartado 3 de este capítulo.



Figura 24. Botes de vidrio con suelo contaminado.

Durante 24 horas se mantuvo en contacto la disolución de surfactante con el suelo contaminado y, a continuación, se separaron las fases líquida y sólida. Posteriormente se procedió al análisis de la fase sólida, de acuerdo con lo descrito en el apartado 4 de este capítulo. Se analizaron los hidrocarburos en el suelo antes y después del lavado con surfactantes. Con lo que se puede calcular el porcentaje de eliminación de hidrocarburos tras el lavado con surfactante (Ecuación 9):

$$\% \text{ Elim. de HCs} = 100 - \frac{\text{Concentración HCs (mg/Kg suelo)}}{\text{Concentración HCs}_0 \text{ (mg/Kg suelo)}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 9})$$

Siendo HCs un hidrocarburo cualquiera o fracciones de estos, tras producirse el lavado con surfactante y HC_0 un hidrocarburo cualquiera o fracciones de estos antes de que se realice el lavado.

6.1.3. Variables estudiadas

Se ha estudiado el efecto que tienen las siguientes variables: concentración de surfactante, textura del suelo, contenido en materia orgánica del suelo y la mezcla de surfactantes, sobre la capacidad de desorción de hidrocarburos del suelo por los surfactantes.

(1) Concentración de surfactante. Para estudiar el efecto de la concentración de los surfactantes en la eliminación de los hidrocarburos del suelo, se han escogido

tres concentraciones: 0,5%, 1,5% y 3,5% (porcentajes expresados en peso de surfactante/volumen de disolución). Estas disoluciones se han utilizado en el suelo de Los Marines, que se ha escogido por ser el que presenta unas características intermedias, con respecto de los 4 suelos estudiados, de textura y contenido de materia orgánica (ver apartado 4.1 del capítulo IV).

- (2) Textura del suelo. Para determinar el efecto de la textura (tamaño de las partículas) del suelo se han empleado 3 tipos de suelos: uno tomado cerca de Almonte con un alto contenido en arenas (> 0,05-2 mm), otro recogido en Los Marines con un elevado porcentaje de limos (0,002-0,005 mm) y el último procedente de La Puebla del Río con altos niveles de arcillas (<0,002 mm).
- (3) Contenido en materia orgánica. Se utilizó un mismo tipo de suelo para todos los ensayos, pero con 3 contenidos diferentes de materia orgánica. Para ello se escogió el suelo con un alto contenido en limo (Los Marines) y se calcinó durante 24 horas a 550°C en la mufla (Nabertherm, 19/12/S27), con lo que se obtuvo el suelo con el menor contenido en materia orgánica, (en este caso 0%). El suelo con el mayor contenido de materia orgánica se obtuvo utilizando el suelo tal cual, sin tratar. Y, por último, para un contenido intermedio de materia orgánica se mezclaron 100 gramos de suelo sin calcinar y 100 gramos del suelo calcinado.
- (4) Mezcla de surfactantes. Con objeto de determinar si el uso de mezclas de 2 surfactantes mejora la eficacia de eliminación de hidrocarburos del suelo, se seleccionó, de los dos surfactantes iónicos estudiados (SDBS y SDS), al SDBS, ya que, como se verá en el apartado 4 del capítulo IV, es el surfactante con el que se han obtenido los mayores rendimientos de eliminación de hidrocarburos. Este surfactante se mezcló, en diferentes proporciones, con los otros dos surfactantes no iónicos estudiados (Brij 35 y Tween 80). En la Tabla 7 se indica las proporciones de las mezclas utilizadas de cada surfactante.

Tabla 7. Proporciones de surfactantes en las mezclas.

Mezcla	%SDBS-%Brij 35 o %SDBS-%Tween 80				
SDBS-Brij 35	100-0	80-20	67-33	50-50	25-75
SDBS-Tween 80	100-0	80-20	67-33	50-50	25-75

6.2. Oxidación química

Para evaluar la capacidad que tienen los oxidantes para reducir la concentración de hidrocarburos en suelos contaminados, se han realizado un conjunto de ensayos en el laboratorio, en los que se estudiaron tres oxidantes con tres concentraciones diferentes, sobre tres suelos con distintas texturas y también sobre un suelo con 3 concentraciones de materia orgánica diferentes.

6.2.1. Selección de oxidantes

Se han escogido 3 oxidantes diferentes (que han sido utilizados en trabajos de investigación de remediación de suelos contaminados por HOCs): agua oxigenada activada por hierro (denominado mecanismo Fenton), persulfato de sodio activado por hierro y permanganato. El permanganato utilizado fue en forma de permanganato potásico (KMnO_4) con una pureza mayor del 99%. El persulfato estaba en forma de persulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, con una pureza $\geq 98\%$. El hierro (III) y el agua oxigenada usados para el mecanismo Fenton fueron suministrados por Sigma Aldrich, el hierro (III) en forma de sulfato férrico hidratado $\geq 97\%$ de pureza. El agua oxigenada fue adquirida con una concentración del 30%. Para la activación del persulfato se usó hierro (II), en forma de sulfato ferroso heptahidratado con una pureza $\geq 99,5\%$.

6.2.2. Tipos de ensayos

Se realizaron ensayos en discontinuo, en botes de vidrio cerrados en los cuales se pusieron en contacto las disoluciones de oxidantes arriba citadas con suelo, que previamente habían sido contaminados con hidrocarburos.

En estos ensayos se emplearon los mismos tipos de suelos que los utilizados en los ensayos para los surfactantes.

Se utilizó un volumen de disolución de un litro sobre 200 g de suelo contaminado (Figura 25). La proporción de volumen de disolución: masa de suelo fue de 5:1. La relación molar entre el hierro (sulfato de hierro (III)) y el agua oxigenada añadida fue 0,01 (Watts et al., 2000; Watts and Dilly, 1996) y entre el hierro (sulfato de hierro (II)) y el persulfato sódico fue 0,01 (Yen et al., 2011). Las disoluciones de hierro fueron añadidas 10 minutos antes que los oxidantes. La disolución de agua oxigenada se añadió muy lentamente, debido a que la reacción química que tiene lugar al entrar en contacto con los compuestos orgánicos, es rápida y exotérmica.



Figura 25. Ensayos con oxidantes en discontinuo.

Se analizaron los contenidos de hidrocarburos en el suelo, antes y después del tratamiento con los oxidantes. Con lo que se han podido determinar los porcentajes de eliminación alcanzados (Ecuación 10).

$$\% \text{ Elim. de HCo} = 100 - \frac{\text{Concentración HCo (mg/Kg suelo)}}{\text{Concentración HCo}_0 \text{ (mg/Kg suelo)}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 10})$$

Siendo HCo un hidrocarburo cualquiera o fracciones de estos, tras producirse la oxidación química y HCo₀ un hidrocarburo cualquiera o fracciones de estos antes de que se realice la oxidación.

6.2.3. Variables estudiadas

En los ensayos con oxidantes se han estudiados las mismas variables que en los ensayos con surfactantes (concentración de oxidante, textura del suelo y contenido en materia orgánica del suelo) y se ha seguido una metodología similar.

- (1) Concentración de oxidante. Para estudiar el efecto de la concentración de los oxidantes en la eliminación de los hidrocarburos del suelo, se han escogido tres concentraciones diferentes para cada oxidante: 0,5, 2 y 5%, para el permanganato potásico, 5, 10 y 20% para el persulfato de sodio y 1, 2 y 4% para

el agua oxigenada. El suelo utilizado fue el recogido en Los Marines, cerca de Aracena, por ser el que presentaba unas características intermedias, con respecto de los 4 suelos estudiados, de textura y contenido de materia orgánica (ver apartado 4.1 del capítulo IV).

En el estudio de las siguientes variables (textura del suelo y contenido en materia orgánica del suelo) se han escogido las concentraciones para las que se han obtenido (ver apartado 5 del capítulo III) los mayores rendimientos de eliminación de hidrocarburos: 5% para el permanganato, 10% para el persulfato y 4% para el agua oxigenada).

- (2) Textura del suelo. Para determinar el efecto de la textura (tamaño de las partículas) del suelo se han empleado 3 tipos de suelos: uno tomado cerca de Almonte con un alto contenido en arenas ($>0,05-2$ mm), otro recogido en Los Marines con un elevado porcentaje de limos ($0,002-0,005$ mm) y el último procedente de La Puebla del Río con altos niveles de arcillas ($<0,002$ mm).
- (3) Contenido en materia orgánica. Se utilizó un mismo tipo de suelo para todos los ensayos, pero con 3 contenidos diferentes de materia orgánica. Para ello se escogió el suelo con un alto contenido en limo (Los Marines) y se calcinó durante 24 horas a 550°C en la mufla (Nabertherm, 19/12/S27), con lo que se obtuvo el suelo con el menor contenido en materia orgánica, (en este caso 0%). El suelo con el mayor contenido de materia orgánica se obtuvo utilizando el suelo tal cual, sin tratar. Y, por último, para un contenido intermedio de materia orgánica se mezclaron 100 gramos de suelo sin calcinar y 100 gramos del suelo calcinado.

6.3. Biorremediación

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la capacidad de biorremediación de hidrocarburos mediante la adición a suelos contaminados por hidrocarburos de diferentes tipos de efluentes líquidos.

6.3.1. Selección de los efluentes líquidos

Las disoluciones elegidas presentan las siguientes características: son fáciles de obtener (en la mayoría de los casos son efluentes líquidos industriales), contienen microorganismos y/o nutrientes para el crecimiento de los mismos. Las disoluciones escogidas fueron efluentes procedentes de: (1) deshidratación de

Fangos de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Tablada (Sevilla), (2) excedente de levaduras de la fábrica de Heineken (Sevilla), (3) decantador secundario de EDAR de Cepsa Química (Huelva), (4) reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química, (5) decantador secundario de la EDAR de Refinería La Rábida (Huelva) y (6) reactor biológico de la EDAR de Refinería La Rábida.

Es de señalar que el efluente de excedente de levadura de Heineken contenía una elevada concentración de sólidos en suspensión, por lo que para su uso fue necesario centrifugarlo, previamente, durante 7 minutos a 4200 rpm, y utilizar solo el líquido sobrenadante.

6.3.2. Tipos de ensayos

Los experimentos de biorremediación se llevaron a cabo sobre un suelo secado al aire (tomado cerca de la Aldea del Rocío). El suelo se contaminó según lo descrito en el apartado 3 del capítulo III, es decir, se le añadió al suelo una mezcla de gasolina: diésel hasta alcanzar una concentración de 8.530 mg de hidrocarburos (>C6-C35)/ kg de suelo y, a continuación, se dejó en reposo durante 2 horas, para que los contaminantes se difundieran en la matriz del suelo y quedaran adsorbido por los componentes del mismo.

Los ensayos se realizaron en botes de vidrio de 350 mL, con tapas de rosca, a las que se le hicieron 5 perforaciones (Figura 26) con una broca de 4,5 mm de diámetro, para permitir la entrada de aire.



Figura 26. Botes biorremediación.

En cada bote se añadieron 200 gramos de suelo contaminado y 40 mL de líquido de biorremediación (lo que supone el 50% de la capacidad de campo del suelo). Los líquidos que se emplearon en los ensayos de biorremediación fueron los siguientes:

- Agua (control, atenuación natural).
- Deshidratación de fangos de la EDAR.
- Excedente de levaduras.
- Decantador secundario de EDAR de Cepsa Química.
- Reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química.
- Decantador secundario de la EDAR de la refinería.
- Reactor biológico de la EDAR de la refinería.

Con los efluentes que contenían escasa cantidad de nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K), se hizo un experimento adicional añadiéndoles un suplemento de NPK (nitrógeno-fósforo-potasio) para bioestimular la actividad degradadora de los microorganismos.

- Decantador secundario de EDAR de Cepsa Química, más suplemento de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK).
- Reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química, más suplemento de NPK.
- Decantador secundario de la EDAR de la refinería, más suplemento de NPK.
- Reactor biológico de la EDAR de la refinería, más suplemento de NPK.

El nitrógeno se añadió en forma de nitrato amónico (NH_4NO_3) con una pureza superior al 99,5%, y el fósforo y el potasio usado estaban en forma de potasio dihidrógeno fosfato (KH_2PO_4) con una pureza superior al 99,5%. La cantidad añadida fue la necesaria para alcanzar una proporción de carbono: nitrógeno: fósforo: potasio (C: N: P: K) de 100: 10: 1: 1 (Chaîneau et al., 2005; Evans et al., 2004; Ma et al., 2018; Wu et al., 2017b).

Las muestras se analizaron en diferentes periodos tiempos (tras añadir los líquidos de biorremediación a las 2, 4, 6, 8, 12 y 20 semanas) para poder estudiar cómo evoluciona la contaminación con el tiempo. Durante todo el periodo de tiempo de

los ensayos las muestras estuvieron en condiciones de oscuridad y a temperatura constante (22°C). Para evitar las pérdidas de agua por evaporación, semanalmente se pesaban las muestras y se les añadía agua Milli Q tipo II, cuando era necesario.

6.3.3. Estudio cinético

Los datos de las muestras de biorremediación, tomadas durante las diferentes semanas que duró el experimento, se han ajustado a 2 modelos cinéticos.

El primer modelo es el de primer orden (Ecuación 11) (Liu et al., 2018).

$$C_t = C_0 * e^{-k*t} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde C_t es la concentración de hidrocarburo en el suelo en el tiempo t (mg/ Kg suelo seco), C_0 es la concentración inicial de hidrocarburo en el suelo (mg/ Kg de suelo seco), k es la constante cinética de degradación de primer orden (día^{-1}) y t es el tiempo (días).

La forma lineal de la ecuación cinética de primer orden es (Ecuación 12):

$$\ln y = \ln a - kt \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Cuando se representa gráficamente $\ln y$ frente al tiempo, se obtiene una recta, donde la constante cinética (k) es la pendiente de dicha recta.

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$), definido como, el tiempo necesario para que se destruyan la mitad de los hidrocarburos presentes en el suelo se obtiene mediante la Ecuación 13 (Agamuthu et al., 2013).

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \quad \text{(Ecuación 13)}$$

El otro modelo cinético empleado es el de segundo orden, que se expresa mediante la Ecuación 14:

$$k_2 * t = \frac{C_t}{C_0 * (C_0 - C_t)} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Siendo k_2 (kg/ mg. t) la constante cinética de segundo orden.

La ecuación lineal de la Ecuación 14 es la Ecuación 15 (Nwankwegu et al., 2016):

$$\frac{1}{C_t} = k_2 * t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Cuando se representa gráficamente $1/C_t$ frente al tiempo, se obtiene k_2 como la pendiente de la recta.

El tiempo de vida medio obtenido de la cinética de segundo orden se calcula mediante la Ecuación 16 (Nwankwegu et al., 2016).

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 * C_0} \quad (\text{Ecuación 16})$$

6.3.4. Actividad biológica de la catalasa

Con objeto de conocer la actividad biológica de las muestras en los ensayos de biorremediación se ha realizado un análisis de la actividad biológica de la catalasa.

Durante el metabolismo de los microorganismos aerobios encargados de degradar a los hidrocarburos del petróleo se genera, entre otros compuestos oxidantes, agua oxigenada. Esta agua oxigenada es una sustancia de desecho que produce efectos nocivos en las células. Una de las enzimas que se encarga de degradar al agua

oxigenada es la catalasa, que rompe la molécula para formar agua y oxígeno (Reacción 37).



El estudio de la catalasa en el suelo proporciona información relevante relacionada con el estado de la biorremediación de los contaminantes, indica el grado de actividad microbiológica y sirve como indicador de posibles variaciones en las propiedades del suelo (Wu et al., 2016). Una actividad enzimática reducida indica poca o ninguna contribución de los microorganismos a la biodegradación. En cambio, valores significativos de actividad significan que los seres vivos presentes en el suelo están biodegradando a los hidrocarburos (Lin et al., 2009; Margesin and Schinner, 2001).

El método utilizado para cuantificar la catalasa, es una valoración de agua oxigenada mediante permanganato potásico (Martínez et al., 2012).

El procedimiento consiste en pesar 0,5 g de suelo y añadirlo en un matraz Erlenmeyer, junto con 40 mL de agua Milli Q Tipo II. Se tapa y se agita durante 30 minutos. Tras ese tiempo se añaden 5 mL de una disolución de agua oxigenada al 0,3%, y se agita de nuevo durante 10 minutos. Se detiene la reacción añadiendo 5 mL de ácido sulfúrico 1,5 M. Se filtra el contenido del matraz Erlenmeyer, se cogen 25 mL del filtrado de cada muestra y se valora lentamente con permanganato potásico 0,01 M. El procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra.

Antes de realizar las valoraciones se determinó la concentración exacta de la disolución de permanganato potásico, valorándola con oxalato de sodio. La actividad enzimática de la catalasa se expresó en mmol H₂O₂ consumido/ hora g de suelo seco.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral. En primer lugar, se muestra la caracterización de los suelos naturales empleados y su estado tras la contaminación con hidrocarburos. Posteriormente, se estudian los resultados tras aplicar las 3 técnicas de depuración estudiadas, en las que se han determinado los rendimientos alcanzados en la depuración de los suelos, así como los factores que intervienen, tales como: tipo de producto de depuración utilizado, características del suelo (textura, contenido en materia orgánica, etc.) y tipos de hidrocarburos contaminantes. Finalmente se ha realizado una guía que facilita la selección y el diseño de un plan de remediación del suelo de una zona contaminada por hidrocarburos del petróleo.

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS NATURALES

En la Tabla 8 se indican los contenidos en arena, limo y arcilla, de los suelos estudiados. En el suelo recogido en Los Marines predomina la fracción de limo (58,2%), frente a la arena (20,6%) y arcilla (21,2%) y se clasifica, según el diagrama textural USDA (Figura 27) como franco limoso. En el suelo tomado en Almonte la fracción más abundante es la arena (86,2%), siendo minoritarios el limo (12,4%) y la arcilla (1,4%) y se clasifica como Arena Franca. El suelo de la Aldea del Rocío se clasifica como arena debido a la alta proporción de esta fracción (90,1%). Por último, la muestra de La Puebla del Río es un suelo arcillo limoso, ya que presenta elevados contenidos de arcilla (42,7%) y limo (53,7%), y bajo contenido en arenas (3,8%).

tienen mayores contenidos y los de Almonte y La Aldea del Rocío los que menos. Los pH de los suelos muestran valores cercanos a la neutralidad en los cuatro casos, entre 6,5 y 8,3. La capacidad de campo alcanza los valores esperables en función de la granulometría de los suelos (tabla 8), los que tienen tamaños más finos (Los Marines y La Puebla del Río) tienen capacidad de campo mayor que los de granulometría más gruesa (Almonte y Aldea del Rocío).

Tabla 9. Contenido de materia orgánica, pH y capacidad de campo de los suelos.

Suelo	Materia Orgánica (%)	pH	Capacidad de campo (g agua/g suelo seco)
Los Marines	5	5,9	0,41
La Puebla del Río	7,2	8,3	0,39
Almonte	1,5	6,5	0,19
Aldea del Rocío	1,2	7,7	0,13

También se han analizado los contenidos en los suelos de hidrocarburos, BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), ETBE (etil terbutil éter) y MTBE (metil terbutil éter) y, en todos los casos, los valores encontrados están por debajo de los límites de cuantificación de los métodos analíticos empleados. Lo que indica que los suelos naturales utilizados no tenían una contaminación previa por estas sustancias.

En el suelo destinado a los experimentos de biorremediación (Aldea del Rocío) se han medido un conjunto de parámetros adicionales, ya que se trata de un método de remediación de suelos en el que están involucrados procesos biológicos (tabla 10).

Tabla 10. Caracterización del suelo Aldea del Rocío.

N Kjedahl (g/kg)	COT (g/kg)	Carbonatos (g/kg)	K (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (g/kg)	PO ₄ (g/kg)	P ₂ O ₅ (g/kg)
<0,1	<0,5	<5	99	16	<0,05	<0,15	<0,12

Los contenidos en carbono orgánico, nitrógeno y fósforo son bajos (están por debajo de los límites de cuantificación de los métodos empleados). Mair et al. (2013) también realizaron un estudio de biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos, que tenían pocos nutrientes, y Kim et al. (2005) investigaron la biorremediación de petróleo crudo en un suelo con textura similar a la que presenta el suelo recogido cerca de la Aldea del Rocío.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS CONTAMINADOS

Como ya se ha comentado (en el apartado 3, del capítulo III), antes de proceder a los tratamientos de remediación, se contaminaron los suelos naturales con una mezcla de gasolina y gasoil.

En la Figura 28, se aprecia como la concentración inicial de BTEX (BTEX suma, en la figura) en el suelo sobrepasa ligeramente los 1.000 mg/kg, destacando especialmente el contenido en tolueno, con 670 mg/kg. Esta alta concentración de tolueno, responde al uso de este compuesto como aditivo para aumentar el octanaje de los combustibles (ATSDR, 2015). El conjunto de xilenos (m-xileno, p-xileno y o-xileno) son los siguientes más abundantes, con una concentración total de 340 mg/kg. Destaca la baja concentración de benceno, 21 mg/kg, posiblemente debido a la alta volatilidad de este compuesto (Anexo).

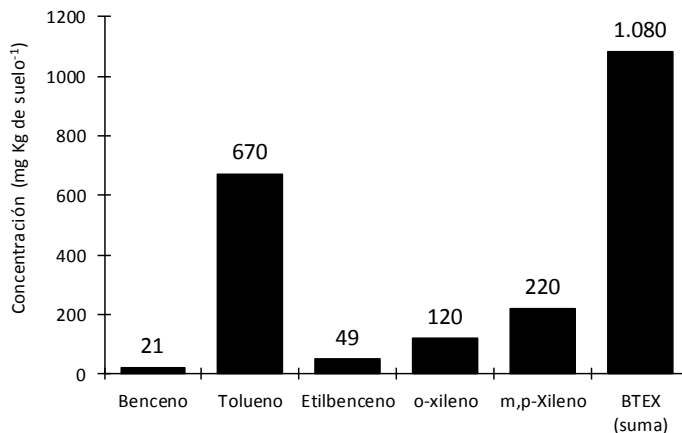


Figura 28. Concentración inicial de BTEX en los suelos contaminados.

La concentración total de hidrocarburos (>C6-C35) en los suelos es de 8.530 mg/kg. Siendo la fracción más abundante la correspondiente a >C16-C21, que alcanza un valor de 1.920 mg/kg (Figura 29). La segunda fracción con la mayor concentración es >C12-16, con 1.690 mg/kg. Estas dos fracciones de hidrocarburos son las más abundantes en el combustible diésel (Alaska Statement of Cooperation Working Group, 2006; Collins, 2007). Las siguientes fracciones con los mayores valores son >C6-C8, con 1.510 mg/kg, y >C8-C10, con 1.480 mg/kg (Figura 29), que son las fracciones mayoritarias de la gasolina.

Si se diferencia entre la contaminación de los suelos por hidrocarburos aromáticos y alifáticos, se obtiene que existe una mayor concentración total de los segundos (5.360 mg/kg) frente a los primeros (3.170 mg/kg). Como se puede observar en la Figura 30, la mayor diferencia entre los dos tipos de hidrocarburos se presenta en las fracciones >C12-C16, >C16-C21 y >C21-C35, donde las concentraciones de alifáticos son significativamente mayores que la de aromáticos. En la fracción >C12-C16 los alifáticos tienen una concentración de 1.300 mg/kg, mientras que la de los aromáticos es 390 mg/kg. Con la fracción >C16-C21 la diferencia sigue siendo elevada, situándose la concentración de hidrocarburos alifáticos en 1.410 mg/kg y la de aromáticos en 510 mg/kg. En la fracción de mayor tamaño analizada, >C21-C35, la diferencia disminuye, aunque sigue siendo reseñable (los compuestos alifáticos tienen una concentración de 640 mg/kg y la de los aromáticos de 140 mg/kg).

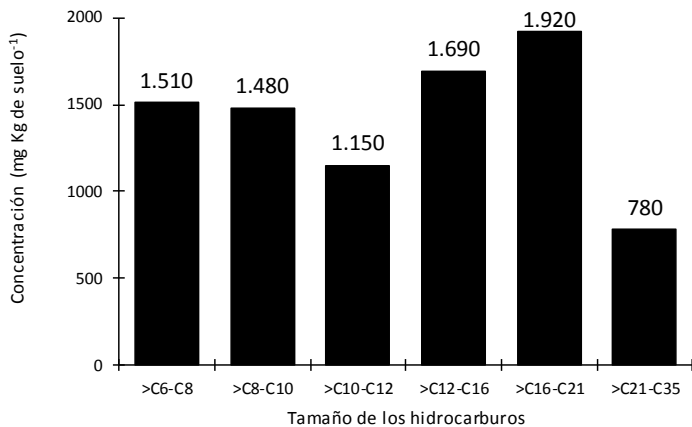


Figura 29. Concentración inicial de hidrocarburos en los suelos contaminados, según el tamaño de la cadena de los hidrocarburos.

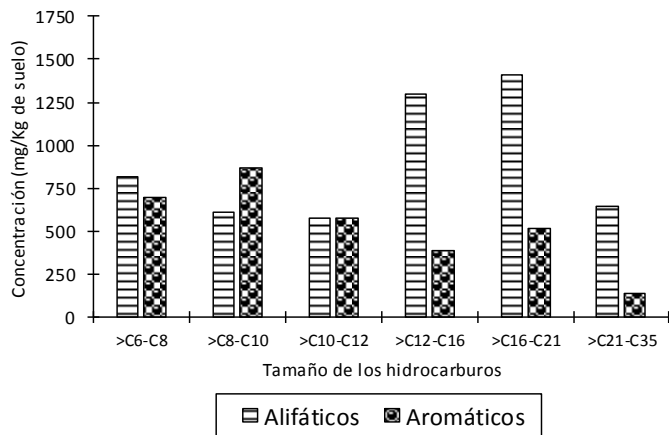


Figura 30. Concentración inicial de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en los suelos contaminados.

También se han analizado las concentraciones de MTBE y ETBE. Estos dos compuestos químicos son sustancias ricas en oxígeno que pueden agregarse a gasolinas sin plomo para: aumentar el octanaje del combustible, mejorar la eficiencia de combustión y reducir las emisiones de monóxido de carbono, ozono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no quemados por parte de los vehículos (Thornton et al., 2020). No se encontró MTBE en el suelo contaminado (el valor obtenido fue inferior al límite de cuantificación). Son los resultados esperables debido a que en las gasolinas españolas se ha sustituido el MTBE por ETBE. En este caso, la concentración de ETBE encontrada en el suelo contaminado fue de 330 mg/kg.

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos en los ensayos de descontaminación (lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación) para reducir esta contaminación de los suelos.

4. LAVADO CON SURFACTANTES

Para evaluar la capacidad que tienen los surfactantes para desorber a los hidrocarburos del suelo, se han realizado un conjunto de ensayos en el laboratorio, en los que se estudiaron cuatro tipos de surfactantes (Brij 35, SDBS, Tween 80 y SDS), con tres concentraciones de producto, sobre tres suelos con distintas texturas (los tomados en Los Marines, Puebla del Río y Almonte) y también sobre un suelo con 3 concentraciones de materia orgánica diferentes. Además, se realizaron ensayos con mezclas de surfactantes para comprobar si las mezclas mejoran los rendimientos, con respecto al uso de un surfactante solo.

4.1. Efecto de la concentración de surfactante

En primer lugar, se determinó la influencia que tiene la variación de la concentración de surfactante (Brij 35, SDS, SDBS y Tween 80) para eliminar del suelo a los hidrocarburos totales del petróleo (TPH, por sus siglas en inglés) presentes en la gasolina y el diésel. La figura 31 muestra la capacidad que tienen los surfactantes para eliminar los TPH (>C6-C35) del suelo de Los Marines. Las tres concentraciones de surfactantes que se escogieron fueron 0'5%, 1'5% y 3'5% (masa de surfactante/volumen de disolución).

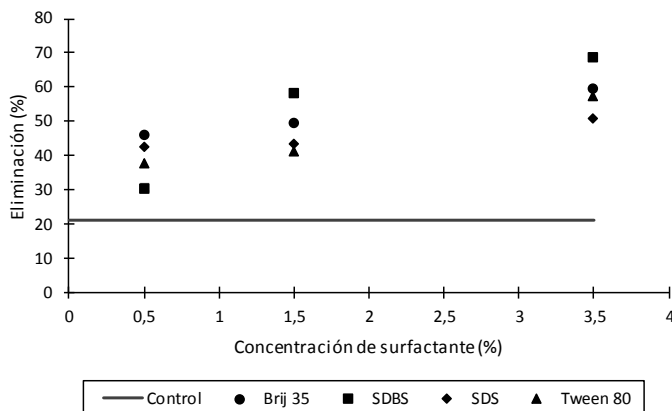


Figura 31. Eliminación de TPH con diferentes concentraciones de surfactantes.

En la figura 31 se puede observar que la eliminación de los TPH en la muestra de control (lavada solo con agua) fue baja (21%) y que cuando se usaron las disoluciones de surfactantes se incrementó notablemente la desorción del suelo de los TPH. La eliminación de un 21% de los hidrocarburos, obtenida mediante el lavado con agua, es similar a la encontrada por Khalladi et al. (2009). En la figura 31 también se puede comprobar que, en general, el porcentaje de hidrocarburos que se elimina del suelo aumenta al incrementarse la concentración de surfactante. Con el que se tuvieron los mejores resultados fue SDBS, que logró eliminar el 69% de los hidrocarburos a la concentración de 3'5%. Además, con la concentración de 1'5%, este surfactante consiguió, entre un 13 y un 28% más de eliminación, que con los otros tres surfactantes. Las máximas eliminaciones que lograron los surfactantes Brij 35, SDS y Tween 80 fueron 60%, 51% y 58%, respectivamente, y la consiguieron con la máxima concentración de surfactante (3,5%).

Los resultados mostrados en la Figura 31 están de acuerdo con los obtenidos por Ceschia et al. (2014), quienes consiguieron una eliminación del 40% de petróleo crudo, usando una disolución de SDS al 1%. Hernández-Espriú et al. (2013) con los surfactantes Brij 35 y Tween 80, también obtuvieron resultados similares a los ilustrados en la Figura 31. Sin embargo, los resultados difieren de los reportados por López et al. (2004), ellos eliminaron el 69,4% con Tween 80 y el 56% con SDS de los hidrocarburos de un suelo contaminado. Estas diferencias pueden ser

explicadas si se tienen en cuenta que López et al. (2004) llevaron a cabo los experimentos a una escala menor, el suelo tenía una concentración inicial de hidrocarburos notablemente más alta y las características físico-químicas del suelo eran muy diferentes. También, Khalladi et al. (2009) desorbieron más del 70% del diésel con SDS en experimentos en columna, aunque con una relación volumen de disolución (mL): masa de suelo (g) de 83:1 mucho mayor que la usada en este estudio (10:1).

Jousse et al. (2017) contaminaron el suelo con n-decano (como un compuesto representativo de los hidrocarburos del petróleo) y obtuvieron bajos porcentajes de desorción con Tween 80. Solamente consiguieron eliminar el 8% del n-decano, quizás debido a la baja concentración de surfactante usada (0,0157%). Deshpande et al. (1999) analizaron el comportamiento de surfactantes aniónicos y no iónicos y destacaron que la sorción suelo-surfactante es un factor clave durante la remediación de los suelos contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos mediante el uso de surfactantes, especialmente los no iónicos porque reducen su potencial de solubilización.

La gasolina y el diésel tienen compuestos que son recalcitrantes y otros que son más fáciles de desorber, por esta razón es crucial examinar la eliminación de las diferentes fracciones de los hidrocarburos del petróleo. Hay miles de compuestos en la gasolina y el diésel, que en este estudio se han agrupados en alifáticos y aromáticos y, también, en función de su tamaño (número de átomos de carbono de la cadena).

En la figura 32, donde se muestra la desorción de hidrocarburos producida por las diferentes concentraciones de surfactantes en función del tamaño de los hidrocarburos, se puede observar que, en general, desciende la desorción a medida que aumenta el tamaño de los compuestos. En la figura 32 se observa como la reducción de eliminación es similar para todos los surfactantes (sin importar la concentración a la que se encuentren), pasando de eliminaciones superiores al 80% en los compuestos más ligeros, a desorciones del 20-40% en los compuestos más pesados, solo hay un par de excepciones donde no se aprecia este comportamiento. La primera ocurre con el surfactante SDBS que con las dos concentraciones más altas muestra una baja reducción del rendimiento, a medida que el tamaño de los hidrocarburos aumenta. A la concentración de 1,5% se elimina entre el 50 y 66% de las fracciones de hidrocarburos y con la concentración de 3,5% entre el 62 y 80%.

SDBS muestra una eliminación mucho menos selectiva, que los otros tres surfactantes, con el tamaño de los hidrocarburos. La segunda excepción la presenta el surfactante Tween 80, que con la concentración de 0,5% elimina muy pocos hidrocarburos pesados (figura 32d). Estos resultados son similares a los obtenidos por Li et al. (2016) quienes utilizaron Tween 20 (un surfactante similar al Tween 80 pero con menos óxidos de etileno) para solubilizar hidrocarburos del petróleo y afirmaron que Tween 20 fue menos efectivo para desorber de las arcillas a los hidrocarburos más pesados.

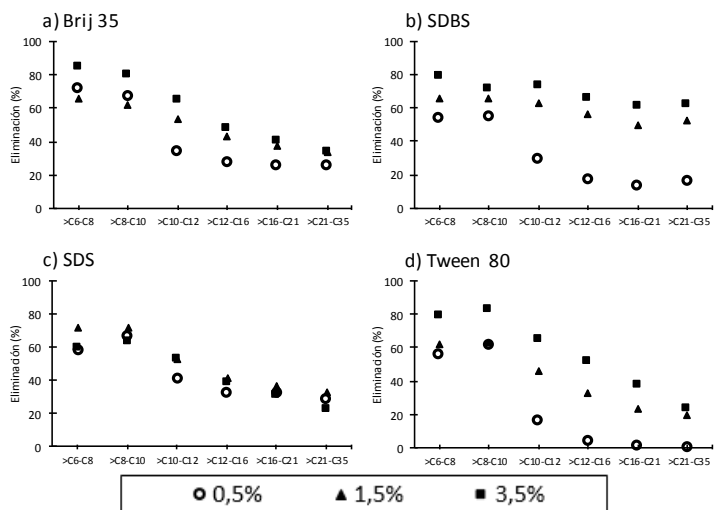


Figura 32. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño, con diferentes concentraciones de surfactantes.

La figura 33 muestra la desorción de las fracciones de hidrocarburos separadas entre compuestos alifáticos y aromáticos. Si nos centramos en el estudio de la concentración de surfactante más alta (3,5%) se puede observar que hasta el tamaño >C10-C12 no hay grandes diferencias entre los compuestos alifáticos y aromáticos, pero una vez que se supera ese tamaño, la reducción del porcentaje de desorción de los hidrocarburos aromáticos se hace más acusada que en los hidrocarburos alifáticos. En las figuras 33f, h, i y j se observa como los surfactantes Brij 35, SDS y

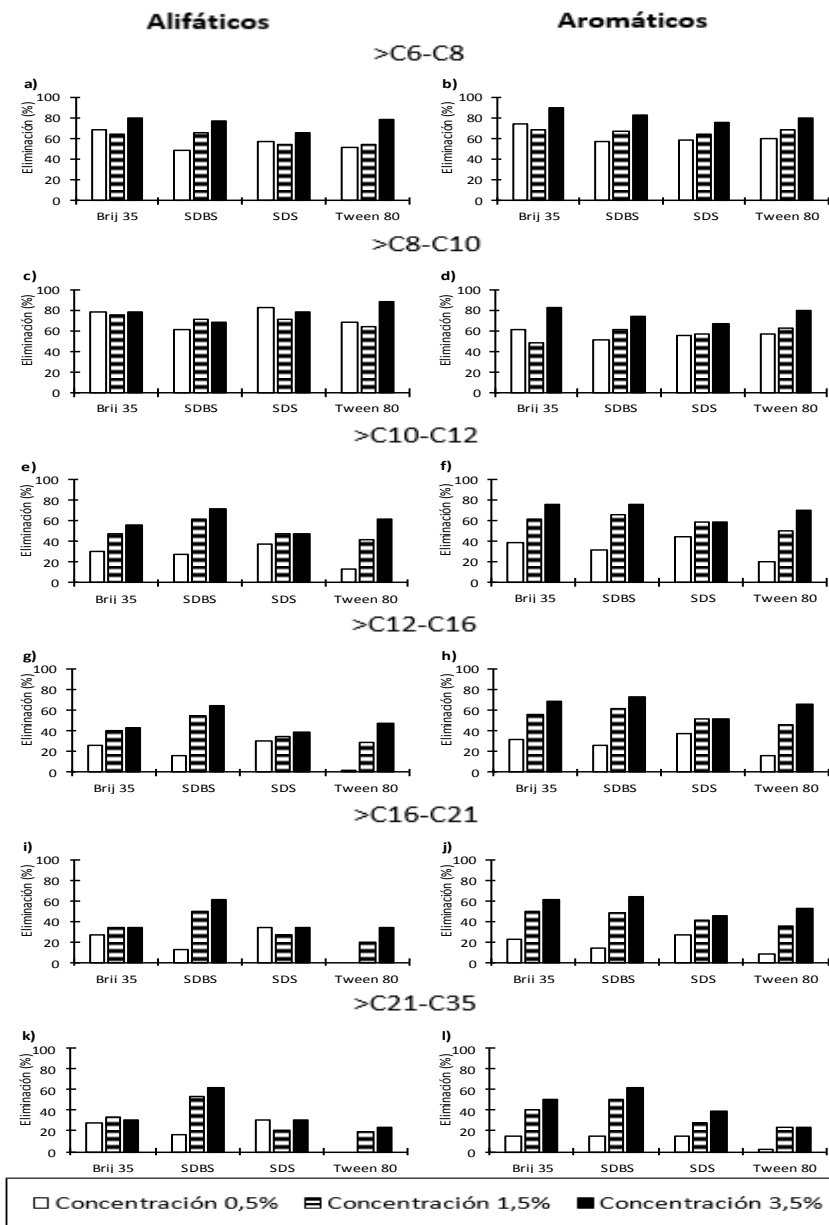


Figura 33. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con diferentes concentraciones de surfactantes.

Tween 80 (a la concentración de 3,5%) eliminan ligeramente mejor (entorno a unos 10 puntos porcentuales) a los hidrocarburos aromáticos con un tamaño mayor a 10 átomos de carbono. Estos resultados están de acuerdo por los obtenidos por Jousse et al. (2017), quienes lograron mejores desorciones para el tolueno (hidrocarburo aromático) que para el n-decano (compuesto alifático). También, Kuyukina et al. (2005) eliminaron más aromáticos que alifáticos, en un suelo contaminado con petróleo crudo, sugiriendo que los compuestos alifáticos, en especial los de mayor peso molecular, son significativamente adsorbidos por el suelo, lo que dificulta su eliminación.

Los resultados anteriormente comentados pueden ser explicados con la ayuda del coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}) (Anexo). El K_{ow} es una medida de la atracción que sufre un compuesto por un líquido orgánico y el agua, altos valores de K_{ow} indican altas preferencias por las sustancias no polares. En este caso el K_{ow} cuantifica la afinidad que poseen las fracciones de hidrocarburos por el suelo.

Los compuestos aromáticos tienen menores K_{ow} , comparados con los de los compuestos alifáticos (Anexo). Por esta razón, los hidrocarburos aromáticos son menos adsorbidos por el suelo, y son más fácilmente eliminables mediante lavados con surfactantes. Del mismo modo, los hidrocarburos de mayor tamaño tienen un K_{ow} más elevado, que los de menor tamaño, por lo que estos últimos son más solubles en agua y están más disponibles para ser solubilizados por la fase micelar creada en las disoluciones de surfactantes. Los resultados obtenidos en las figuras 32 y 33 concuerdan con los mostrados por Zhou y Zhu (2005b) quienes correlacionaron positivamente los K_{ow} de algunos HAPs (fenantreno, fluoreno, acenafteno y naftaleno) con las tasas de desorción de estos hidrocarburos.

En la figura 34 se presentan los porcentajes de desorción de los BTEX de los suelos contaminados y se observa que, en general, se obtienen elevadas tasas de desorción con los 4 surfactantes estudiados. También, al igual que con los TPH, el grado de eliminación aumenta a medida que lo hace la concentración de surfactantes. El tensoactivo que eliminó del suelo la mayor cantidad de BTEX fue Brij 35, que eliminó un 88%, cuando se empleó una concentración del 3,5%. Por detrás, se sitúan Tween 80 y SDBS, que eliminaron un 80% y un 79%, respectivamente (también con una concentración del 3,5%). El surfactante que menor cantidad de BTEX eliminó fue SDS con un 73%. Los tensoactivos que mejor retiraron los BTEX del suelo son los no iónicos (Brij 35 y Tween 80), que son los que tienen menor

concentración micelar crítica (CMC) (Tabla 6). Estos datos coinciden con los obtenidos anteriormente por Jousse et al. (2017), quienes utilizando el surfactante Tween 80, también obtuvieron elevados porcentajes de eliminación de tolueno (superiores al 90%). El tolueno es un buen indicador de la capacidad de eliminación de BTEX porque es el compuesto de este grupo que alcanza la mayor concentración en el suelo contaminado por gasolina y diésel (figura 28).

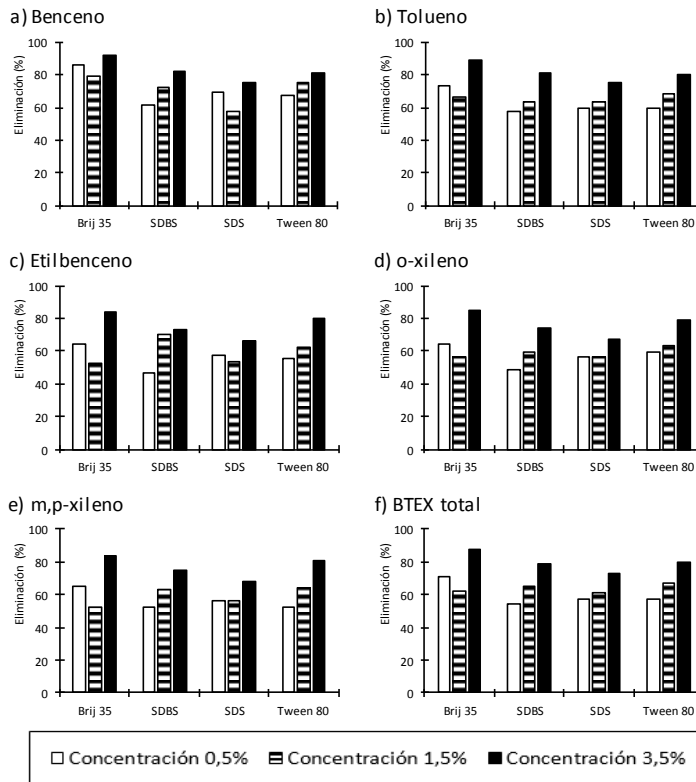


Figura 34. Eliminación de BTEX con diferentes concentraciones de surfactantes.

En la figura 35 se observa que se obtienen elevados porcentajes de eliminación de ETBE mediante el lavado con surfactantes (superiores al 75% con cualquiera de los

surfactantes). El mejor rendimiento se alcanzó con Brij 35 a una concentración del 3,5%, aunque para esta concentración los otros tres surfactantes también superaron una eliminación del 90%. Los elevados porcentajes de eliminación del ETBE obtenidos se pueden explicar si se tiene en cuenta que este compuesto tiene una alta solubilidad en agua (12 g/L) en comparación con los hidrocarburos del petróleo (Anexo).

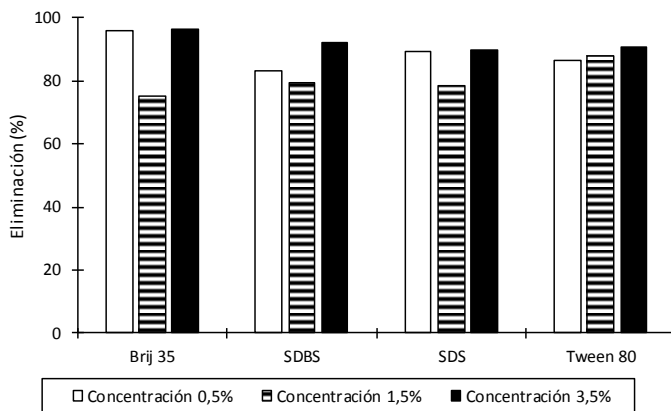


Figura 35. Eliminación de ETBE con diferentes concentraciones de surfactantes.

Sobre la base de los datos obtenidos en este apartado (efecto de la concentración de surfactantes) se han escogido, para los siguientes ensayos, una concentración de surfactantes del 1,5%, ya que, aunque la eliminación de hidrocarburos es mayor a la concentración de 3,5%, el aumento es, en general, pequeño, en comparación con el incremento en el consumo de surfactante (casi el doble). Estos resultados son consistentes con los de Singh and John (2013), quienes indicaron que la mejor concentración de SDS para remediar un suelo contaminado por gasolina estaba comprendida entre 1 y 1,5%.

4.2. Efecto de la textura del suelo

En este apartado se analiza como se modifica el rendimiento de desorción de los surfactantes sobre los hidrocarburos, en función de la textura de los tres tipos de suelos utilizados (tabla 8): arena franca, franco limoso y arcillo limoso.

En la figura 36 se muestran los resultados de la eliminación de los TPH después de lavar los tres suelos con los 4 surfactantes estudiados. Los resultados indican que la secuencia, en términos de eliminación según el suelo, sigue el siguiente orden: La Puebla del Río (arcillo limoso) < Los Marines (franco limoso) < Almonte (arena franca). La eliminación de los hidrocarburos en el suelo de arena franca sigue la secuencia: SDS > SDBS > Brij 35 > Tween 80. La eficiencia de todos los surfactantes en este suelo fue superior al 60%, y la mayor fue la de SDS (69%). En el suelo con textura franco limosa (Los Marines) la eficiencia más alta la mostró el tensoactivo SDBS. Por último, la eficiencia para eliminar TPH del suelo franco limoso fue el siguiente: SDS > SDBS > Tween 80 > Brij 35. Con el mejor surfactante (SDS) se eliminó el 56% de los hidrocarburos.

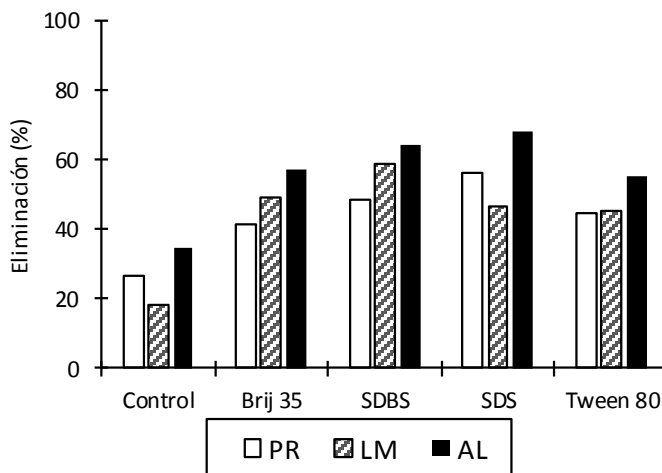


Figura 36. Eliminación de TPH con surfactantes en suelos con diferentes texturas. PR = La Puebla del Río (arcillo limoso), LM = Los Marines (franco limoso), AL = Almonte (arena franca).

Los resultados indican que la textura del suelo es un parámetro que se debe estudiar en los proyectos de remediación que usan lavados con surfactantes, debido a las notables diferencias mostradas en la desorción de hidrocarburos en los diferentes suelos. De la figura 36 se puede deducir que, a medida que el tamaño de las partículas baja (aumenta el contenido en arcillas y limos) la desorción de los TPH mediante el uso de las disoluciones de surfactantes decrece. Estos datos coinciden con los mostrados por Lee et al. (2002), quienes indicaron que los compuestos aromáticos hidrofóbicos son más difíciles de eliminar en un suelo con alto contenido en arcillas.

Otros estudios (Brownawell et al., 1997; Ou et al., 1996; Podoll et al., 1987; Shen, 2000; Yang et al., 2007) demostraron que los monómeros de los surfactantes son adsorbidos por la superficie de las arcillas. La adsorción suelo-surfactante está positivamente relacionada con la cantidad de arcilla que hay en el suelo. Rodríguez-Cruz et al. (2005) obtuvieron una correlación del 79% entre el contenido de arcillas en el suelo y la cantidad de surfactante no iónico Tritón X-100 que era adsorbida por el suelo. La mineralogía de las arcillas tiene un importante papel en este proceso. Las arcillas con un alto contenido en sílica, como la bentonita, puede adsorber más surfactantes que los suelos que son ricos en hierro, como los suelos rojos (Shen, 2000). Por esta razón, los suelos que contienen arcillas con una estructura de silicatos 2:1, no son los más recomendables para llevar a cabo procesos de remediación con surfactantes, debido a la alta adsorción de los tensoactivos por el suelo. Por otra parte, los suelos con abundantes arcillas con estructura 1:1, como la caolinita o la gibbsita tienen una baja adsorción. Shen (2000) probó que existe una gran adsorción de surfactantes no iónicos en un suelo con una elevada proporción Si:(Al+Fe). Altos niveles de esta relación son indicativos de suelos con arcillas estructuradas en forma 2:1. Además, los pequeños tamaños de granos de las arcillas provocan fuertes fuerzas cohesivas entre las partículas del suelo y los hidrocarburos (Lake, 1998).

Los suelos arenosos son más adecuados para los tratamientos de descontaminación con surfactantes, que los que tienen altos contenidos de arcillas porque estos componentes del suelo reducen la eficiencia de los surfactantes. Entonces, para incrementar la desorción de los hidrocarburos del petróleo en suelos con altos contenidos de arcillas sería necesario la aplicación de grandes cantidades de

surfactantes, para paliar las pérdidas debidas a la adsorción de los monómeros por el suelo. Este incremento de los costes de operación puede hacer que el uso de surfactantes sea un método de remediación poco competitivo, en comparación con otros, si se quieren alcanzar elevados porcentajes de eliminación de TPH.

Los resultados de la figura 36 muestran que el tratamiento con surfactante mejora notablemente la eliminación de hidrocarburos del suelo, comparado con el lavado con agua, especialmente en el suelo franco limoso. También, se puede destacar que los surfactantes aniónicos (SDBS y SDS) eliminaron más TPH que los no iónicos (Brij 35 y Tween 80). Las variaciones de la eficiencia observadas entre los surfactantes aniónicos y no iónicos pueden ser explicada por la adsorción suelo-surfactante. Estos resultados coinciden con los encontrados por Muherei et al. (2009) and Rodríguez-Cruz et al. (2005) que reportaron una menor afinidad de adsorción en el suelo del SDS, con respecto al surfactante no iónico Tritón X-100. Ellos sugirieron que existían interacciones electrostáticas repulsivas entre los surfactantes aniónicos y la superficie del suelo, debido a la existencia de numerosos componentes del suelo cargados negativamente.

En la figura 37 se muestran los porcentajes de eliminación de hidrocarburos (en función del tamaño de sus cadenas) que se alcanzan al tratar con surfactantes a los tres tipos de suelos estudiados: arena franca (Almonte), franco limoso (Los Marines) y arcillo limoso (La Puebla del Río). Los resultados muestran que, en general, la desorción decrece cuando el tamaño de los hidrocarburos aumenta.

La desorción de los hidrocarburos en el suelo arcillo limoso (Figura 37a) muestra un continuo descenso, cuando se utilizan los surfactantes SDS y Tween 80, a medida que aumenta el tamaño de los hidrocarburos.

En el suelo franco limoso (figura 37b) el SDBS mostró un comportamiento diferente al resto de los surfactantes, ya que no consiguió una reducción significativa en la eficiencia, al aumentar el tamaño de los hidrocarburos (los porcentajes de desorción se mantuvieron alrededor del 60% para todos los tamaños). En este caso, los resultados sugieren que SDBS podría ser un surfactante recomendable para remediar suelos franco limosos contaminados con diferentes hidrocarburos del petróleo porque, en general, logra las mayores eficacias en todos los compuestos sin importar el número de carbonos.

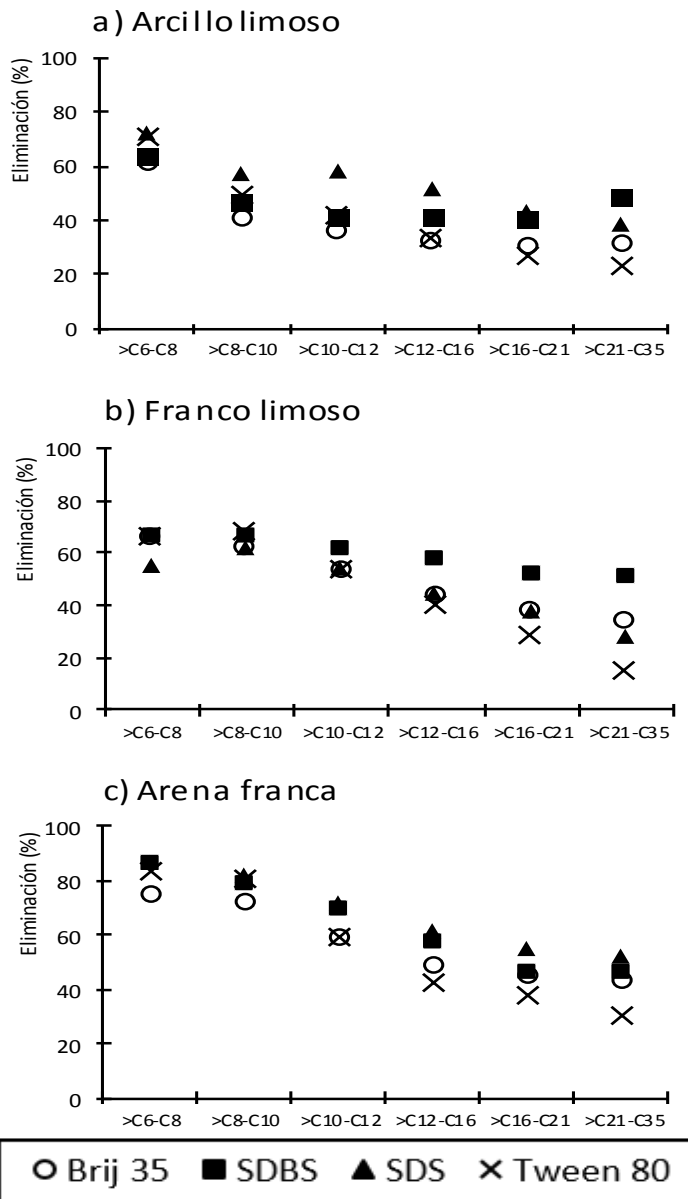


Figura 37. Eliminación con surfactantes de hidrocarburos en función del tamaño de su cadena, en suelos con diferentes texturas.

En el suelo de arena franca (figura 37c) se observa un claro descenso en los porcentajes de desorción de hidrocarburos, al aumentar el tamaño de estos.

En todos los suelos estudiados, la mayor reducción de la desorción (al aumentar el tamaño de los hidrocarburos) se presentó en el Tween 80. Además, se debe destacar que con este surfactante se obtienen (para todos los suelos) los menores porcentajes de eliminación con los hidrocarburos con más de 12 átomos de carbono. Estos datos sugieren que el surfactante Tween 80 no es el más adecuado para remediar suelos contaminados con una mezcla compleja de hidrocarburos, especialmente si son de elevado tamaño.

La figura 38 muestra los porcentajes de desorción de los diferentes hidrocarburos (diferenciando por su tamaño y si son alifáticos o aromáticos). En general, la reducción en la desorción con el aumento del tamaño de los hidrocarburos es menor en los aromáticos que en los alifáticos.

El análisis de los compuestos alifáticos indica que, en general, para cada rango de hidrocarburos, la eficiencia de eliminación es similar en los tres suelos estudiados. En cambio, los compuestos aromáticos muestran variaciones, principalmente en el suelo de arena franca. Esta tendencia es especialmente evidente en los hidrocarburos con más de 10 átomos de carbono.

La desorción de los BTEX del suelo (figura 39) sigue la tendencia general de los hidrocarburos mostrada en la Figura 36, es decir, se produce una menor desorción en los suelos de granulometría más fina. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Lee et al. (2002), quienes al estudiar los suelos contaminados por tolueno indicaron que la eficiencia de desorción aumenta en suelos con mayores contenidos en arenas. Además, señalaron que el aumento de la concentración de arcillas disminuía la desorción de los contaminantes del suelo, destacando que el descenso era especialmente pronunciado cuando el contenido de arcillas en el suelo superaba el 30%.

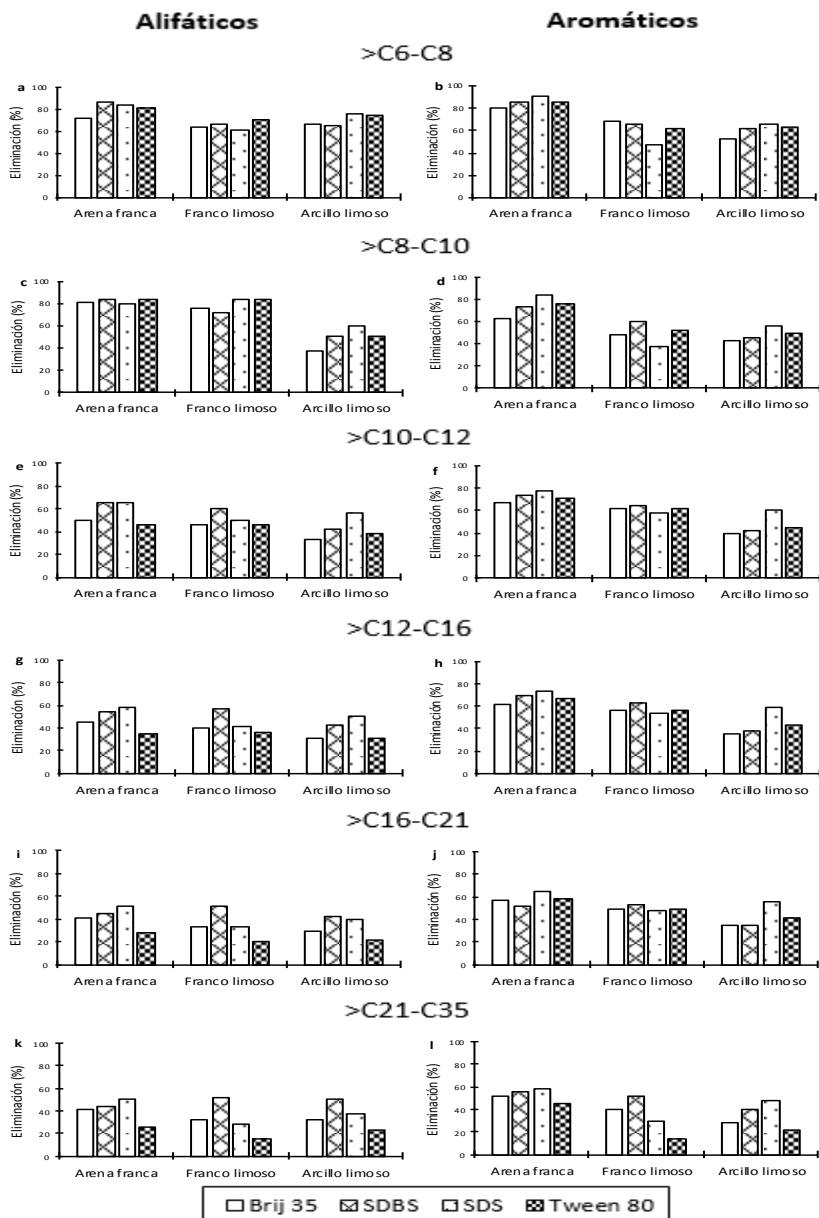


Figura 38. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con surfactantes, en suelos con diferentes texturas.

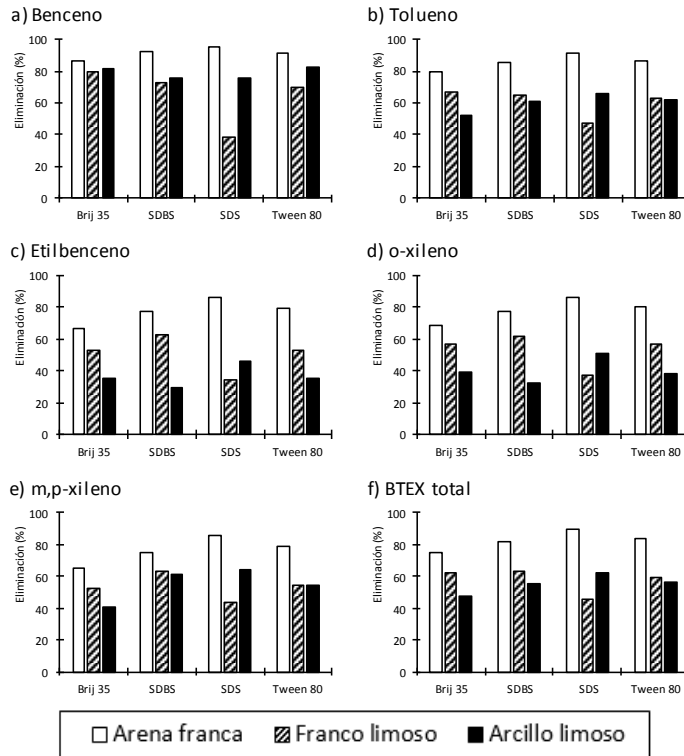


Figura 39. Eliminación de BTEX con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

Al considerar la suma de todos los BTEX (figura 39f), se obtiene que la desorción en el suelo con la textura más gruesa (Arena franca) es de aproximadamente el 80% para todos los surfactantes, siendo el SDS el que alcanza el porcentaje más alto (90%). En los otros dos tipos de suelos (Franco limoso y Arcilloso limoso) la desorción se reduce a un 32% de media. Es de señalar que, en el caso del suelo Arcilloso limoso, el SDS es también el surfactante con el que se logra el mayor porcentaje de eliminación de los BTEX totales (63%).

La figura 40 muestra los porcentajes de eliminación del ETBE mediante lavado con agua y con los cuatro surfactantes estudiados. En todos los ensayos se eliminó más del 65% del ETBE inicial, incluso en los lavados con agua, porque el ETBE es muy soluble en agua. Es de señalar, que el tipo de suelo en el que mejor se elimina el

ETBE (entre un 91 y 95%), es el de Arena franca.

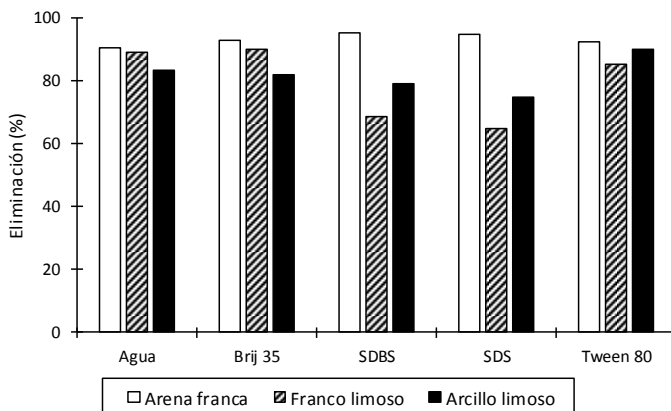


Figura 40. Eliminación de ETBE con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

4.3. Efecto del contenido de materia orgánica en el suelo

En este apartado se muestran los resultados y discusión de los experimentos realizados para conocer como se modifica el rendimiento de desorción de los hidrocarburos, tras el lavado con surfactantes en un suelo con diferentes concentraciones de materia orgánica (0, 2'5 y 5%).

La figura 41 muestra los porcentajes de eliminación de los hidrocarburos totales del petróleo (TPH, por sus siglas en inglés) en las muestras de suelo, tras el lavado con agua y con los cuatro tipos de surfactantes estudiados (Brij 35, SDBS, SDS y Tween 80). Los resultados indican que hay pequeñas variaciones en la tasa de eliminación, al cambiar la concentración de materia orgánica en el suelo.

Estos datos sugieren que el contenido de materia orgánica en el suelo, en el rango ensayado (0-5%), es un factor con una relevancia limitada en los procesos de remediación de hidrocarburos del petróleo con surfactantes. La materia orgánica, en la mayoría de los suelos naturales, tiene unos valores de entre 1 y 3'5%, que son inferiores a la máxima concentración usada en el presente estudio. Solamente en el caso de una alta concentración (50%) de materia orgánica artificialmente añadida al

suelo, se ha demostrado, para el naftaleno, que la desorción de hidrocarburos está relacionada con el contenido de materia orgánica en el suelo (Ussawarujikulchai, 2008).

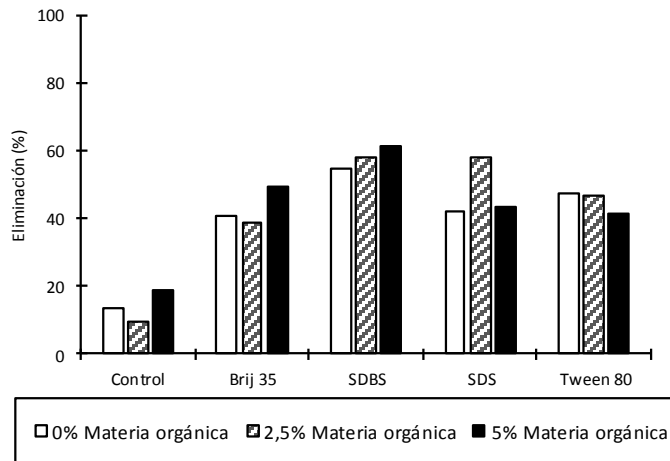


Figura 41. Eliminación de TPH con surfactantes en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

En la bibliografía consultada solo se ha encontrado un caso en el que se haya estudiado la eliminación del diésel o gasolina de suelos con diferentes contenidos en materia orgánica. Yan et al. (2016) remediaron dos suelos contaminados con diésel con el surfactante Tween 80. Los suelos tenían diferentes cantidades de materia orgánica (1,1 y 2,7%). En el suelo con la más baja concentración de materia orgánica se produjo una gran eliminación de hidrocarburos (67,5%), mientras que en el suelo con mayor concentración de materia orgánica solo se desorbió el 45,4% de los TPH. Yan et al. (2016) sugirieron que estos resultados se podrían explicar por la diferencia en la concentración de materia orgánica de los suelos. Estos resultados difieren de los de nuestro estudio, probablemente debido a que los suelos usados por Yan et al. (2016), además de tener diferente cantidad de materia orgánica también tenían diferentes texturas. El suelo con un tamaño de grano más fino

mostró los peores resultados, este suelo tenía un 70% de limos y arcillas, mientras que el otro solo alcanzaba un 40% de este tipo de partículas. Estudios previos (Lee et al., 2002; Li et al., 2016; Rodríguez-Cruz et al., 2005; Zhou and Zhu, 2007b), al igual que en el de la presente Tesis Doctoral mostraron la notable influencia de la textura del suelo sobre los procesos de lavado con surfactantes en suelos contaminados con compuestos orgánicos.

En la figura 42 se observa que, al variar los porcentajes de materia orgánica (MO) en el suelo (0, 2'5 y 5%) no se produce ninguna diferencia digna de destacar en la eliminación de hidrocarburos por los surfactantes. También se puede observar que, para los tres contenidos de materia orgánica del suelo y para los cuatro surfactantes estudiados, los porcentajes de eliminación de hidrocarburos disminuyen al aumentar el número de átomos de estos. Como excepción, se puede citar el caso del surfactante SDBS (en el suelo con un 5% de materia orgánica) en el que los porcentajes de eliminación de hidrocarburos cambian, al aumentar el número de átomos (entre 58 y 65%).

En la figura 43, donde se muestran los porcentajes de desorción de los diferentes hidrocarburos (diferenciados por su tamaño y si son alifáticos o aromáticos), se puede observar que, en general, los 4 surfactantes estudiados eliminan mayores porcentajes de hidrocarburos aromáticos que de alifáticos. Así, por ejemplo, para el suelo sin materia orgánica (0% MO, en las gráficas) el surfactante Brij 35 elimina el 36% de los alifáticos frente al 49% de los aromáticos, SDBS el 51% de los alifáticos y el 63% de los aromáticos, SDS el 37% de los alifáticos y el 51% de los aromáticos y Tween 80 el 43% de alifáticos frente al 56% de aromáticos. Solo el surfactante SDBS en el suelo con un 5% de materia orgánica no presenta esos resultados, ya que elimina aproximadamente la misma cantidad de compuestos alifáticos (61%) que de aromáticos (63%).

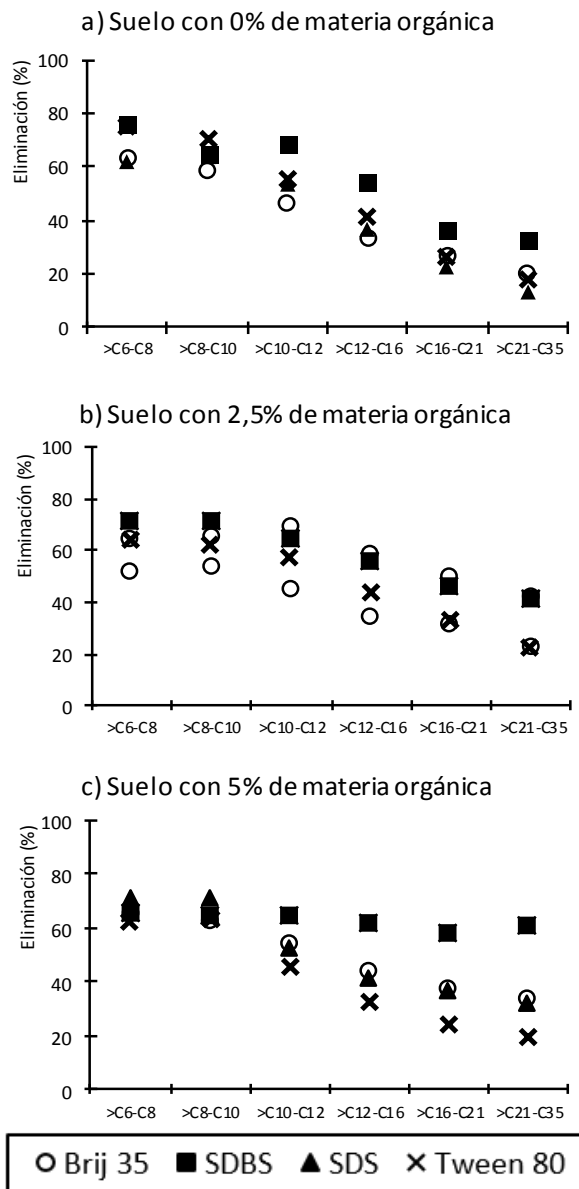


Figura 42. Eliminación con surfactantes de hidrocarburos en función del tamaño de las cadenas, en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

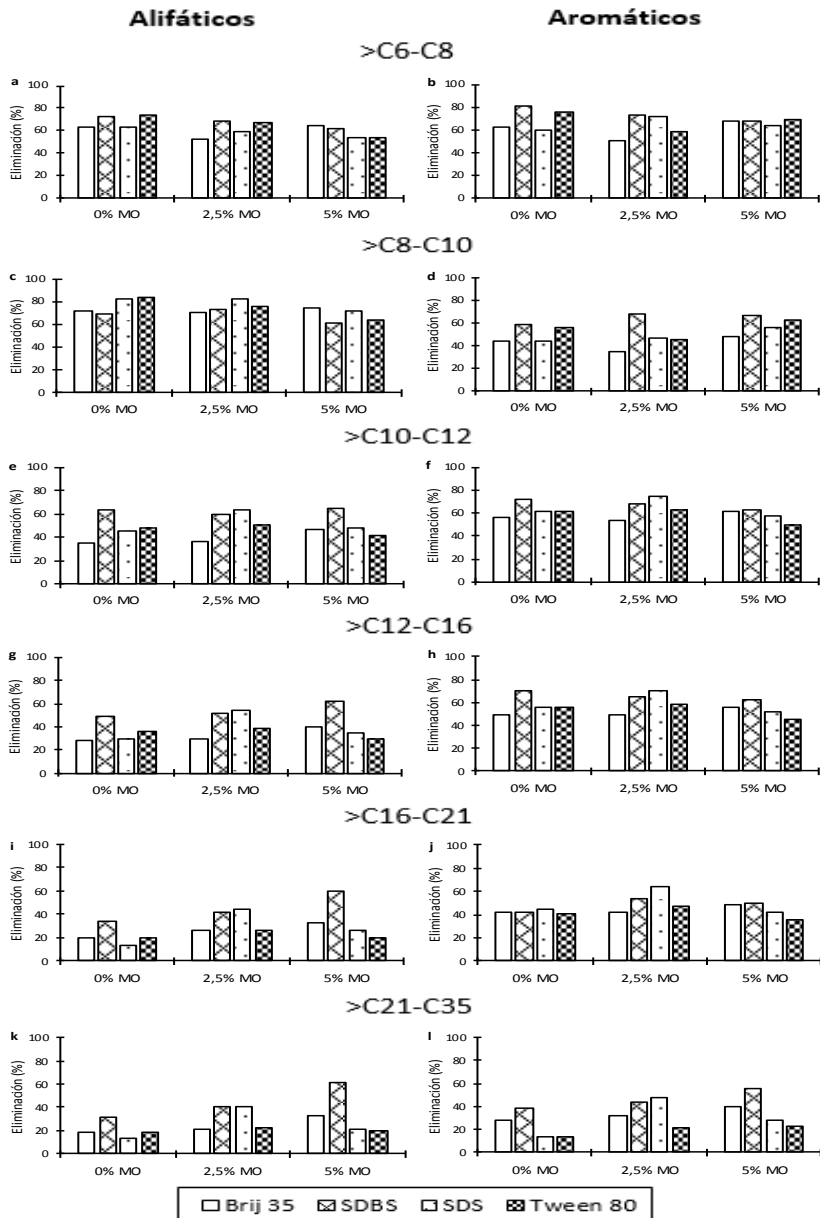


Figura 43. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con surfactantes en suelos con diferentes porcentajes de materia orgánica.

La figura 44 muestra la eliminación, mediante lavado con los 4 surfactantes, de los BTEX presentes en el suelo contaminados con gasolina y diésel. Se observa que existen pocas diferencias de eficiencia cuando se modifica el contenido de materia orgánica del suelo.

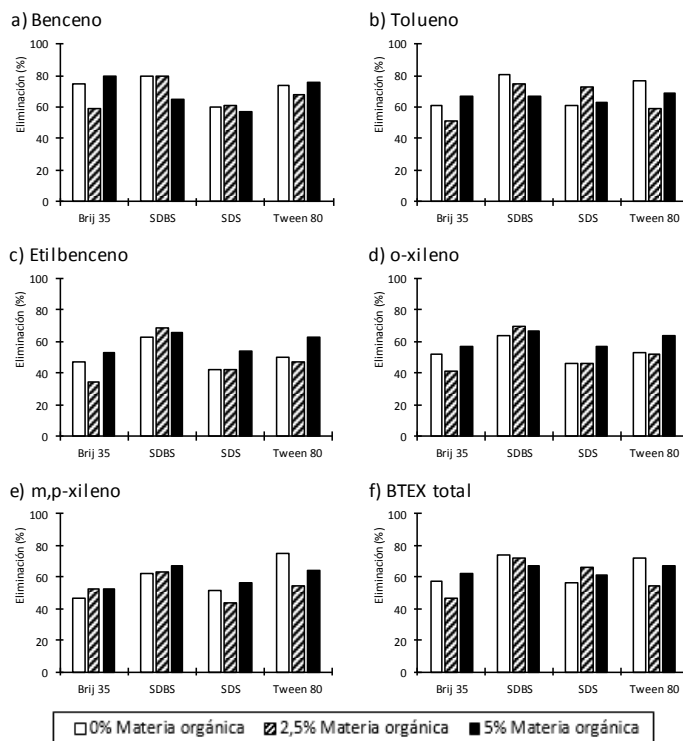


Figura 44. Eliminación de BTEX con surfactantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

En el suelo con una concentración del 0% de materia orgánica el surfactante que más BTEX elimina es SDBS con un 74%. Los mejores resultados que muestra SDBS, con respecto al resto de surfactantes se deben a que es capaz de eliminar el 81% de tolueno (figura 44b), que es el compuesto más abundante en el suelo contaminado estudiado.

Es importante destacar que con el aumento del 2,5% en el contenido de materia orgánica del suelo los surfactantes no iónicos descienden su rendimiento de eliminación de los BTEX (un 19% Brij 35 y un 24% con Tween 80). En cambio, los surfactantes aniónicos mantienen un comportamiento similar.

La figura 45 muestra la eliminación del aditivo ETBE en los suelos con diferente cantidad de materia orgánica, tras el lavado con surfactantes, en general, se aprecia como un aumento de la materia orgánica del suelo produce un incremento (entre un 10 y 20%) en la eliminación del ETBE. En el suelo con un contenido de materia orgánica del 0% los surfactantes eliminan prácticamente todo el ETBE, incluso, en el lavado con agua sola se obtienen rendimientos cercanos al 100%.

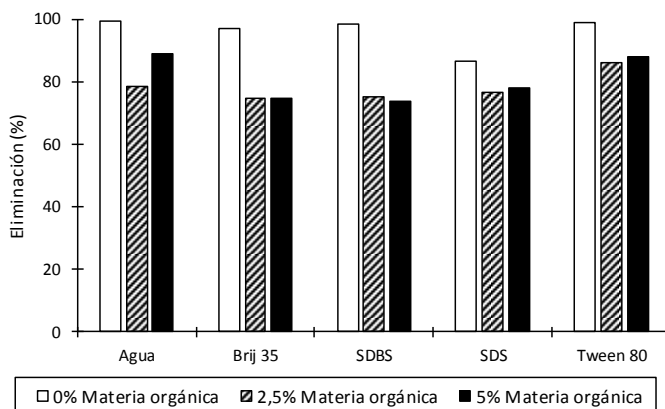


Figura 45. Eliminación de ETBE con surfactantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

4.4. Mezcla de surfactantes

En este apartado se presentan los resultados obtenidos con las mezclas de dos surfactantes, uno aniónicos y el otro no iónicos.

De los dos surfactantes aniónicos estudiados en esta Tesis Doctoral (SDBS y SDS) se ha escogido, para preparar las mezclas con los dos surfactantes no iónicos (Brij 35 y Tween 80), al SDBS, ya que con este surfactante fue con el que se obtuvieron los mayores rendimientos de eliminación de hidrocarburos de los suelos (apartado 4.1. de este capítulo). De manera que las mezclas estudiadas fueron: SDBS-Brij 35 y

SDBS-Tween 80, en las proporciones (% de SDBS-% del surfactante no iónico): 100-0% (solo SDBS), 80-20%, 67-33%, 50-50% y 25-75%.

La figura 46 muestra la eliminación de TPH por las mezclas de surfactantes realizadas, en comparación con la del tensoactivo SDBS solo (100-0% en la figura 46), a la concentración 1,5% y en el suelo de Los Marines. En general, las mezclas de surfactantes muestran mejores desorciones de los hidrocarburos que el SDBS solo. La mezcla que consiguió los mejores resultados fue SDBS-Brij 35, con la que se lograron porcentajes de eliminación de alrededor del 68%.

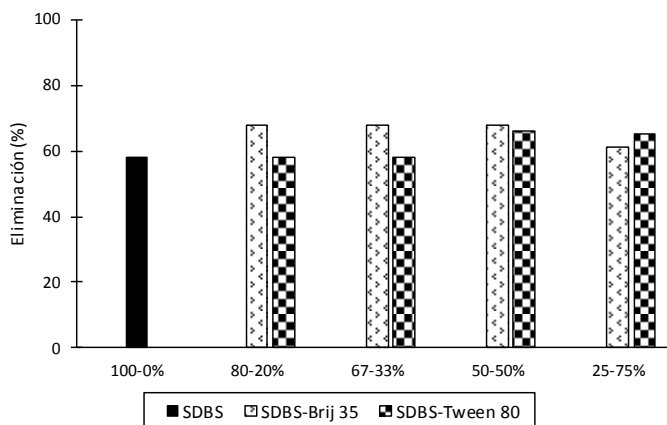


Figura 46. Eliminación de TPH con SDBS solo (100-0%) y con mezclas de surfactantes.

En la mezcla SDBS-Tween 80, cuando la proporción de Tween 80 es baja (80-20% y 67-33%), no se mejora el rendimiento, con respecto al uso de SDBS solo, en cambio cuando se incrementa esta proporción (50-50% y 25-75%), la eliminación de hidrocarburos aumenta, hasta alcanzar el 66% (Figura 46).

En la bibliografía consultada solo se ha encontrado un estudio acerca de la desorción de los hidrocarburos del petróleo con mezclas de surfactantes iónicos y no iónicos (Zhu et al., 2005). En este estudio trataron de remediar con una mezcla de surfactantes, un suelo contaminado con combustible diésel y obtuvieron resultados similares a los de la figura 46, es decir, mostraron que una mezcla de

surfactantes aniónico, AES (*"sodium alcohol polyethoxylated ether sulfate"*), y no iónico, AEO₉ (*"sodium alcohol polyethoxylated ether sulfate"*), incrementó la eliminación de hidrocarburos, en comparación con el uso individual de cada uno de ellos. El incremento en los porcentajes de eliminación fue del 10 y 20%, con respecto al uso de AEO₉ y AES solos.

En otros trabajos también se han empleado disoluciones de surfactantes mixtos (aniónicos y no iónicos), pero utilizaban como contaminante del suelo HAPs, en lugar de hidrocarburos derivados del petróleo y todos los estudios concluyeron que se producían mejores desorciones de compuestos orgánicos hidrófobos en las mezclas que con una aplicación individual. Yang et al. (2006) estudiaron el efecto de la mezcla de surfactantes TX-100 y SDBS sobre la desorción del fenantreno y demostraron que con mezclas de surfactantes las eficiencias de desorción fueron mayores. Zhou y Zhu (2008, 2007a) obtuvieron unos resultados similares, cuando usaron la mezcla de surfactantes SDS-TX100 para eliminar el HAP fenantreno. También, Shi et al. (2015) investigaron la eliminación de 16 HAPs con la mezcla TX-100 y SDS, logrando una desorción máxima del 63,6% con una proporción 9:1. Zhang y Zhu (2010) consiguieron elevados rendimientos de eliminación de HAPs usando SDBS-Tween 80. Sales y Fernández (2016) analizaron el efecto del surfactante no iónico Tween 80 y del aniónico laurato de sodio, con la mezcla obtuvieron un incremento en la eliminación del suelo de naftaleno y fenantreno, en comparación con la mostrada por los surfactantes de manera individual.

Los resultados anteriores pueden ser atribuidos a que los surfactantes aniónicos en las mezclas provocan una menor adsorción de los monómeros de surfactantes por parte del suelo. Por esta razón, hay más monómeros de surfactante en la disolución, disponibles para formar micelas que puedan solubilizar a los compuestos orgánicos hidrófobos. Además, los surfactantes no iónicos decrecen la concentración micelar crítica (CMC) en la relación con la misma cantidad de surfactantes añadido (Mao et al., 2015). Este fenómeno ocurre porque las cadenas hidrofóbicas de los surfactantes aniónicos pueden incrustarse en las micelas formadas por los surfactantes no iónicos, formando un mayor número de micelas pero de menor tamaño (Cheng et al., 2017). Además, en presencia de un surfactante no iónico, se reduce la precipitación del surfactante aniónico causada por los cationes del suelo.

En la figura 47 se puede observar que, para todas las mezclas de surfactantes y proporciones utilizadas, la eliminación fue menor con los hidrocarburos más pesados. Las tasas de eliminación más alta (entre el 70 y 80%) se lograron en la

fracción >C6-C8, y gradualmente descendió hasta llegar a alrededor del 50% en la fracción >C21-C35. Las mezclas de surfactantes provocaron un gran incremento en la desorción de los compuestos de menor tamaño, en comparación con el uso de SDBS solo. Como excepciones se pueden citar a las mezclas de SDBS-Tween 80, en las proporciones 80-20% y 67-33%, en las que se obtuvieron unas tasas de desorción muy similares, en todos los tamaños de hidrocarburos, a las del SDBS solo (figura 47b).

La figura 48 muestra los porcentajes de eliminación de los compuestos alifáticos y aromáticos en suelos lavados con mezclas de surfactantes y con SDBS solo (100-0%). Se observa que se obtienen similares porcentajes de eliminación de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y que, en general, se produce una reducción en la eficacia de eliminación de ambos tipos de hidrocarburos, cuando se incrementa el tamaño de estos.

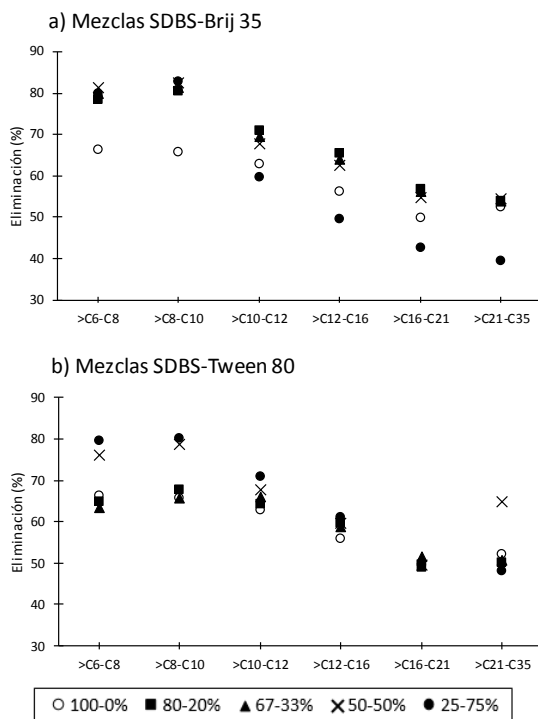


Figura 47. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño con mezclas de surfactantes.

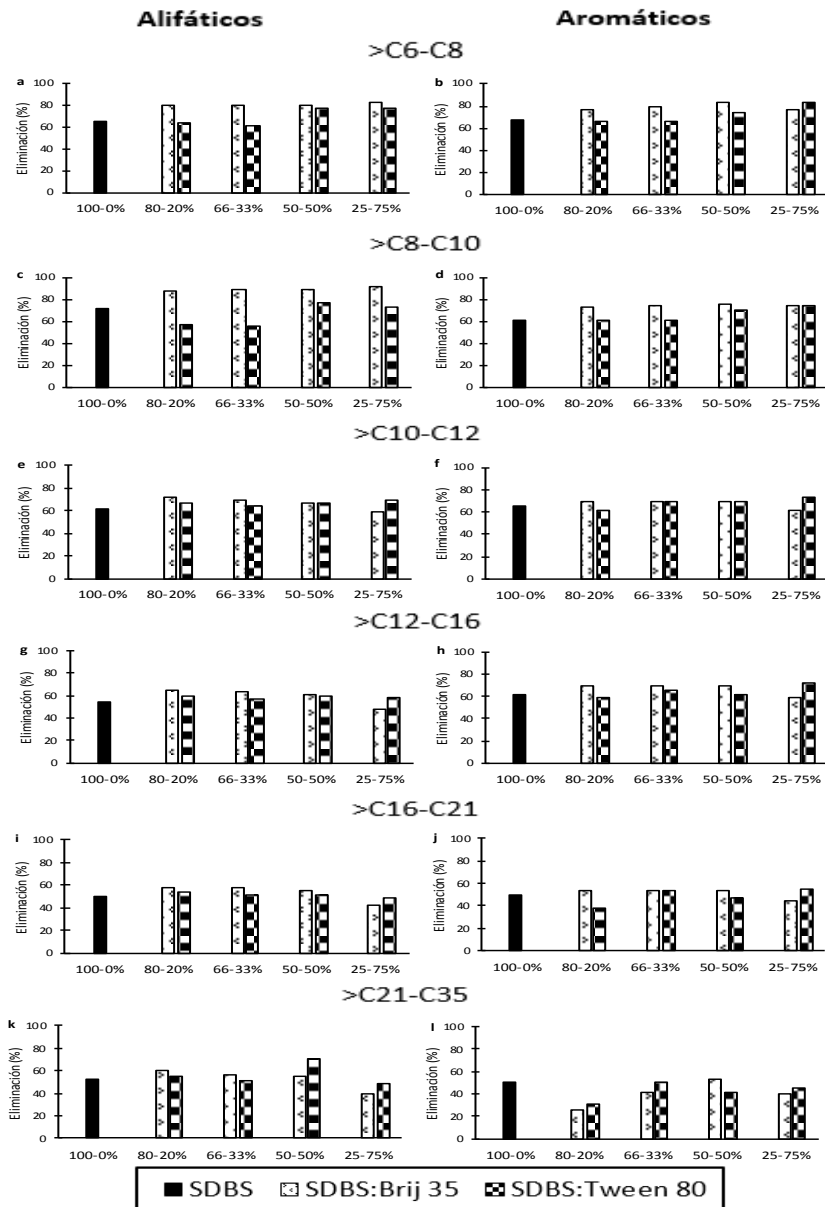


Figura 48. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con SDBS solo (100-0%) y con mezclas de surfactantes.

En la figura 49 se puede observar que, en general, la mezcla SDBS-Brij 35 presenta mejores resultados que la compuesta por SDBS y Tween 80. También se puede observar que el benceno (figura 49a) y el etilbenceno (figura 49b) son los BTEX, con los que se alcanzan los mayores porcentajes de eliminación.

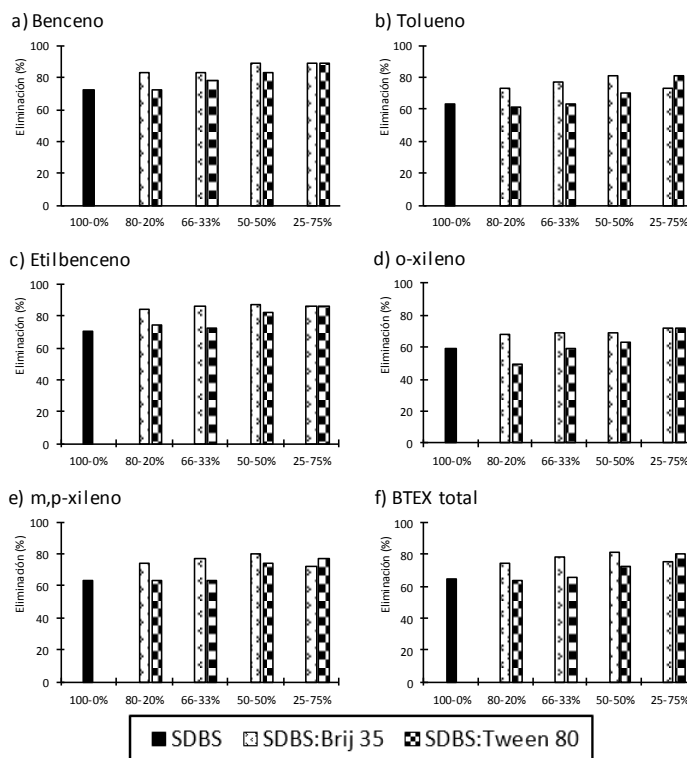


Figura 49. Eliminación de BTEX con SDBS solo (100-0%) y con mezclas de surfactantes.

Se obtienen elevados porcentajes de eliminación del ETBE (figura 50), tanto en el lavado con SDBS solo (100-0%, en la figura) como con las mezclas de surfactante, sin duda debido a que el ETBE tiene una elevada solubilidad en agua. También se ha encontrado que la mezcla SDBS-Brij 35 mejora la eliminación del ETBE (con

respecto al SDBS solo) y que con la otra mezcla (SDBS-Tween 80), se obtienen mejores resultados que con el SDBS solo, en las proporciones 50-50% y 25-75%.

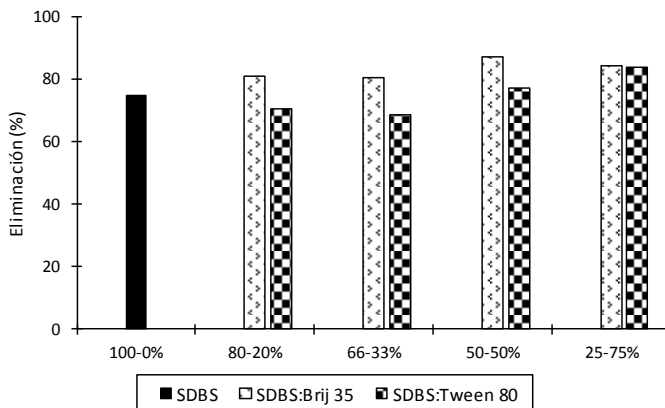


Figura 50. Eliminación de ETBE con SDBS solo (100-0%) y con mezclas de surfactantes.

5. OXIDACIÓN QUÍMICA

Para evaluar la capacidad que tienen los oxidantes para reducir la concentración de hidrocarburos en suelos contaminados, se han realizado un conjunto de ensayos en el laboratorio, en los que se estudiaron tres oxidantes: persulfato de sodio, permanganato potásico y agua oxigenada activada por sales de hierro (mecanismo Fenton), con tres concentraciones de diferentes, sobre tres suelos con distintas texturas (los tomados en Los Marines, Puebla del Río y Almonte) y también sobre un suelo con 3 concentraciones de materia orgánica diferentes.

A continuación, se estudian los efectos sobre los resultados de: la concentración de los oxidantes empleados, así como la textura y el contenido en materia orgánica de los suelos.

5.1. Efecto de la concentración de oxidante

Se han probado tres concentraciones diferentes para cada oxidante (apartado 6 del

capítulo III). En las figuras 51 a 55 se denomina “Concentración baja” a las menores concentraciones de los oxidantes empleados (5% para el persulfato, 0,5% para el permanganato y 1% para el agua oxigenada), “Concentración media” (10% para el persulfato y 2% para el permanganato y el agua oxigenada) y “Concentración alta” (20% para el persulfato y 4% para el permanganato y el agua oxigenada).

En la figura 51, donde se representan los porcentajes de eliminación de hidrocarburos totales del petróleo (TPH, por sus siglas en inglés) obtenidos con cada uno de los oxidantes estudiados, se aprecia que, en general, un aumento en la concentración de los oxidantes incrementa la eliminación de los TPH. Una excepción se presenta con el persulfato, en el que, al aumentar su concentración, del 10% al 20%, no se consigue un incremento en la eliminación de los hidrocarburos (43% para ambas concentraciones de persulfato). En otros estudios sobre oxidación con persulfato en suelos contaminados por HAPs (Ferrarese et al., 2008; Lemaire et al., 2013), también se ha obtenido que un aumento similar de la concentración de persulfato no produce una disminución destacable de HAPs en los suelos. Una explicación plausible a este hecho es que el incremento de la concentración puede producir un aumento en las reacciones de terminación (reacciones 24 y 25).

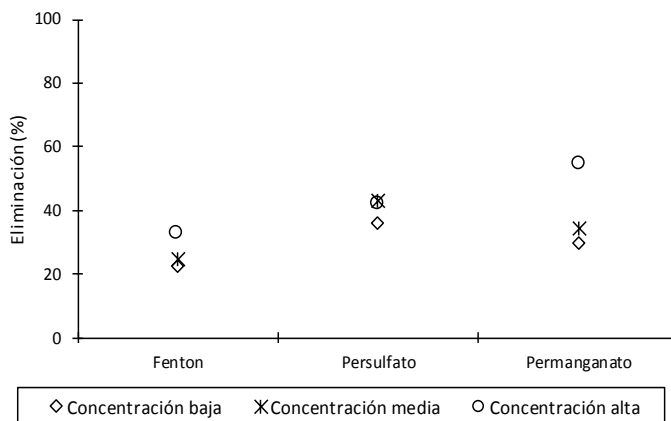


Figura 51. Eliminación de TPH con diferentes concentraciones de oxidantes.

Al estudiar los resultados obtenidos con las concentraciones más elevadas de cada oxidante se obtiene que el permanganato es el que consigue el mayor porcentaje de eliminación (55%), seguido del persulfato (43%) y el agua oxigenada (33%). Estos resultados concuerdan con los encontrados por Yen et al. (2011), quienes establecieron el mismo orden para la degradación de combustible diésel (permanganato > persulfato > agua oxigenada). Que el permanganato sea el oxidante con el que se consiguen los mejores resultados, puede ser explicado por su alta persistencia en el suelo.

El permanganato es el oxidante con el que más varían los porcentajes de eliminación de los hidrocarburos, cuando se cambia su concentración. Estos datos están en consonancia con los reportados por Chen et al. (2015) y Lemaire et al. (2013) quienes indicaron que, a medida que se incrementaba la dosis de permanganato aumentaba la remediación.

El agua oxigenada activada con hierro (mecanismo Fenton) es el oxidante que peores rendimientos ofrece (solo alcanza un máximo del 33% de eliminación). Santos et al. (2018), obtuvieron resultados parecidos a los de este trabajo, oxidando gasolina con agua oxigenada a varias concentraciones, en diferentes tipos de suelo. Otros estudios, por ejemplo, Kong (1998), llegaron a porcentajes de eliminación de hidrocarburos derivados del petróleo superiores con agua oxigenada, en este caso de hasta el 70%, pero emplearon concentraciones muy superiores de oxidante, de hasta el 35%, que son condiciones de operación peligrosas para su aplicación en campo, debido a la elevada exotermicidad del proceso Fenton.

Los menores rendimientos que presentan los oxidantes persulfato y agua oxigenada activada con hierro pueden ser debidos a una deficiente formación de los radicales oxidantes. En estos compuestos, el radical hidroxilo se forma preferentemente a $\text{pH} < 3$, cuando el hierro, que actúa como catalizador para la formación de radicales, se mantiene soluble. En condiciones de pH superiores el metal precipita. Los pH necesarios para mantener al hierro soluble son desaconsejables en aplicaciones in situ, porque son costosos y dañinos para el suelo. Una posible solución, es el uso de agentes quelantes que formen complejos con el hierro y que mantengan al metal en disolución, permitiendo la formación de radicales hidroxilos a largo plazo. Sin embargo, hay algunos estudios (Lemaire et al., 2013) que indican que el uso de agentes quelantes no mejora la eliminación de hidrocarburos y no son recomendables, debido al aumento en el coste del proceso

de remediación.

La figura 52 muestra los porcentajes de eliminación de los hidrocarburos, en función de su tamaño, obtenidos con los tres oxidantes a las 3 concentraciones estudiadas. En los tres oxidantes se observa que la eliminación de los hidrocarburos es inversamente proporcional a su tamaño (número de átomos de su cadena). En el caso del proceso Fenton (Figura 52a), no es capaz de eliminar hidrocarburos con más de 12 carbonos, y la eliminación de la fracción >C10-C12 es muy limitada (menor al 20%). El persulfato (figura 52b), muestra un comportamiento similar, aunque si es capaz de eliminar, en escasos porcentajes (máximo 17%) las fracciones con más de 12 carbonos. En cuanto al permanganato (figura 52c), también se produce una disminución de los porcentajes de eliminación a medida que aumenta el tamaño de los hidrocarburos, aunque no de forma tan acusada como los otros dos oxidantes, además el permanganato muestra un fuerte incremento en la oxidación, en prácticamente todos los tamaños de hidrocarburos, cuando aumenta su concentración en la disolución.

En algunos estudios previos también se ha obtenido que, en general, se produce una baja eliminación de hidrocarburos de elevado peso molecular, cuando se tratan los suelos con oxidantes. Usman et al. (2012) publicaron una degradación máxima de los n-alcanos C14-C29 del 10-15%, usando persulfato catalizado por Fe (II), pero la eliminación fue insignificante para los de la fracción C31-C36. Lominchar et al. (2018) mostraron que los hidrocarburos alifáticos del diésel mayores de C16 son muy difíciles de oxidar con persulfato. Goi et al. (2006) indicaron que los n-alcanos C11-C18 se eliminaron más fácilmente que los más pesado C19-C26, y Xu et al. (2017) mostraron que los alcanos C14-C22 se eliminaron mejor que los que tenían un mayor tamaño. La eliminación de los hidrocarburos más pesados puede ser limitada por la alta hidrofobicidad de estos compuestos (Lominchar et al., 2018).

Tras el estudio de la figura 53 se puede concluir que, en general, los tres oxidantes estudiados eliminaron de los suelos mayores porcentajes de hidrocarburos aromáticos que alifáticos. También se deduce que los hidrocarburos con menos de 10 átomos de carbono se oxidan en una proporción más elevada que los de mayor tamaño.

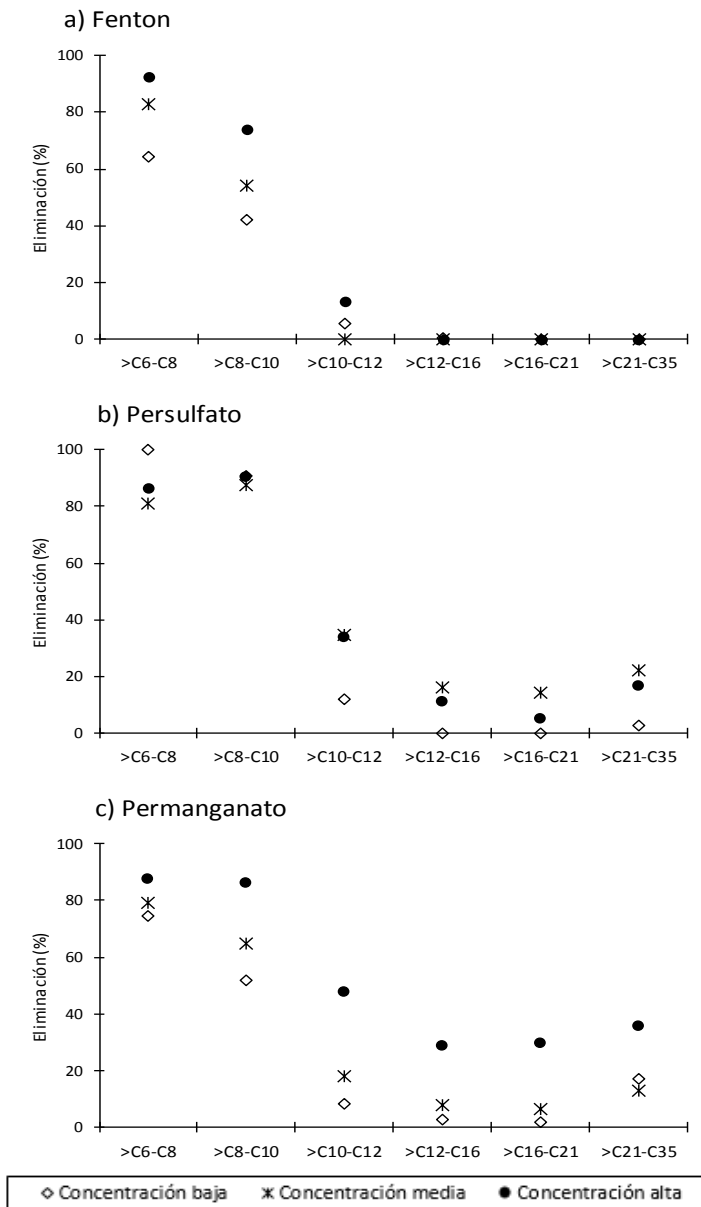


Figura 52. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño, a diferentes concentraciones de oxidantes.

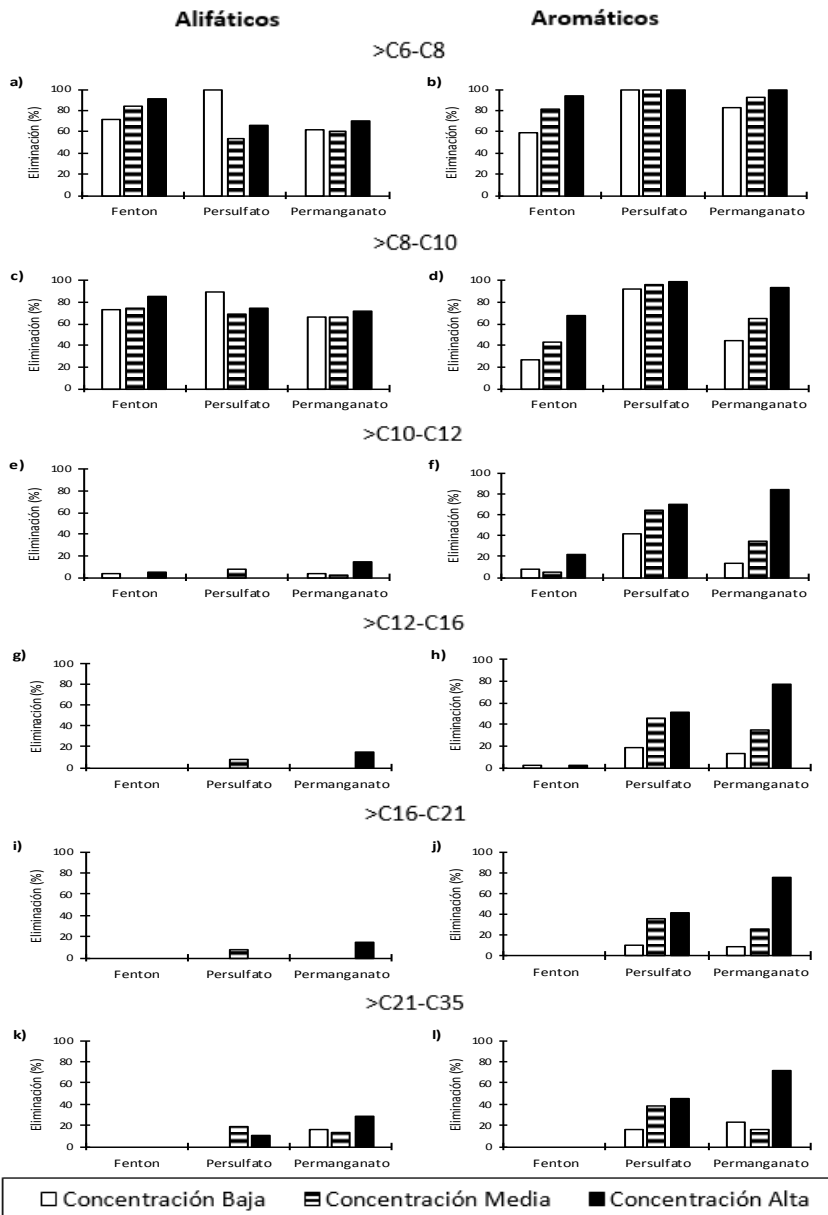


Figura 53. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con diferentes concentraciones de oxidantes.

En los rangos >C6-C8 y C8-10, tanto los hidrocarburos alifáticos como los aromáticos presentan elevados porcentajes de eliminación, que aumentan a medida que crece la concentración de oxidante (Figuras 53a, b, c y d). Además, en estos rangos el persulfato oxida a los compuestos aromáticos, en casi la totalidad (>95%).

Las mayores diferencias entre alifáticos y aromáticos se observan en los hidrocarburos con más de 10 átomos de carbonos (figuras 53e, f, g, h, i, j, k y l). En estos hidrocarburos se aprecian como la oxidación de los hidrocarburos alifáticos es prácticamente nula para los 3 oxidantes. En cambio, los hidrocarburos aromáticos de más de 10 carbonos si son oxidados por el persulfato y el permanganato.

Estos resultados coinciden con los encontrados en estudios realizados por Chen et al. (1998) y Watts et al. (2000) quienes obtuvieron que los oxidantes que actúan generando radicales con alto potencial oxidativo (Fenton y persulfato) tienen una oxidación preferencial por los compuestos con estructura aromática. Watts et al. (2000) eliminaron el 95% de los BTX, pero solo el 37% del nonano, 7% del decano y 1% del dodecano. La mayor degradación de los compuestos aromáticos frente a los alifáticos puede ser explicada por la afinidad del radical hidroxilo por los electrones del anillo aromático y/o por la baja solubilidad y gran tendencia a ser adsorbidos por el suelo que tienen los compuestos alifáticos más pesados (Lominchar et al., 2018). La reacción de sustitución en los hidrocarburos aromáticos es rápida, ayudando a una mayor eliminación de estos compuestos (Watts et al., 2005).

En estudios anteriores (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005) se ha indicado que el permanganato oxida eficientemente a los hidrocarburos aromáticos a través de los dobles enlaces que tiene el anillo bencénico. En diversos estudios (Lemaire et al., 2013; Shih et al., 2016) realizados acerca de la oxidación de los HAPs con diferentes oxidantes se ha demostrado que el permanganato es más eficiente degradando compuestos aromáticos que el resto de oxidantes, lo que concuerda con los datos presentados en este estudio.

En la figura 54 se muestra que los BTEX se eliminan en porcentajes elevados mediante el uso de oxidantes y también se aprecia, que a medida que aumenta la concentración de oxidante se incrementan los porcentajes de eliminación. El persulfato es el único oxidante utilizado que consigue eliminar el 100% de los BTEX presentes en el suelo contaminado y, además, lo consigue con cualquiera de las tres concentraciones estudiadas. Crimi and Taylor (2007), también encontraron que con

el persulfato se obtenían elevados porcentajes de eliminación de los BTEX (los mayores de todos los oxidantes estudiados).

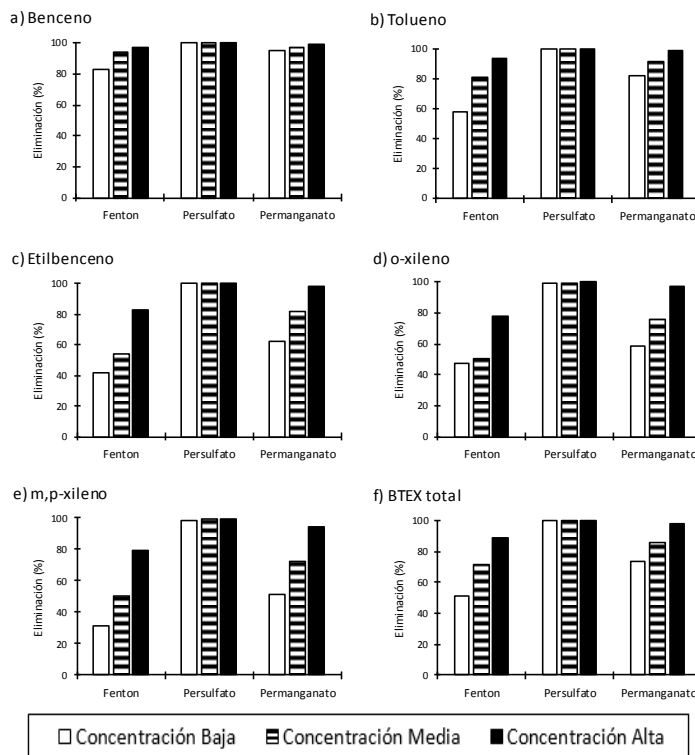


Figura 54. Eliminación de BTEX con diferentes concentraciones de oxidantes.

El aditivo de los combustibles ETBE, se elimina de los suelos mediante el uso de los oxidantes con porcentajes superiores al 88% para los tres oxidantes y con cualquiera de las 3 concentraciones estudiadas (Figura 55). El persulfato y el permanganato eliminan la totalidad del ETBE (100%) con cualquiera de las tres concentraciones estudiadas, excepto para el permanganato con concentración baja, que alcanza el 97%.

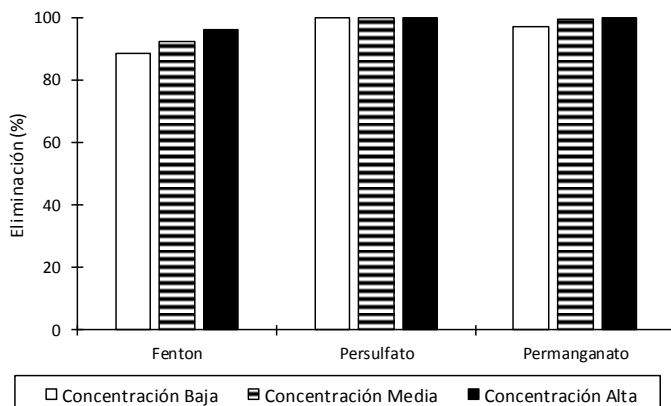


Figura 55. Eliminación de ETBE con diferentes concentraciones de oxidantes.

5.2. Efecto de la textura del suelo

En este apartado se analiza como se modifica el rendimiento de los tres oxidantes empleados en la eliminación de hidrocarburos, en función de la textura de los tres tipos de suelos utilizados: uno con un alto contenido en arenas (Arena franca), otro con un alto contenido en limos (Franco limoso) y otro con un alto contenido en arcillas (Arcillosos limoso).

Los mayores porcentajes de eliminación de TPH (figura 56) se obtienen con el suelo con textura Arena franca. En este suelo el permanganato fue el oxidante que más TPH eliminó (71%), seguido por el persulfato (60%) y por el agua oxigenada (mecanismo Fenton) (55%). Los suelos arenosos presentan una baja capacidad de adsorción de los contaminantes y favorecen la degradación de los hidrocarburos, mediante la oxidación química (Santos et al., 2018).

En la figura 56 se aprecia que se produce un incremento en la oxidación de TPH mediante el mecanismo Fenton, al pasar de un suelo Franco limoso a otro de textura más fina (Arcillo limoso), probablemente debido a que los minerales del suelo Arcillo limoso produzcan una mejor activación del agua oxigenada. Un suelo con altos contenidos en minerales de hierro y manganeso puede incrementar la producción de radicales hidroxilos (Voelker, 2003). Algunos estudios (Do et al., 2010; Kong, 1998; Usman et al., 2018, 2012) indicaron que los minerales como la

magnetita, hematita, goethita y el óxido de manganeso catalizan eficientemente creación de radicales oxidantes. La eficiencia de la activación depende de la accesibilidad que tengan los oxidantes a los minerales metálicos y de la cantidad de estos que contenga el suelo. El contenido en óxidos metálicos de un suelo puede variar desde algunos cientos hasta un gramo por kilogramo de suelo (Santos et al., 2018), por esta razón no todos los suelos pueden activar de forma natural a los oxidantes y necesitan de la adición de hierro.

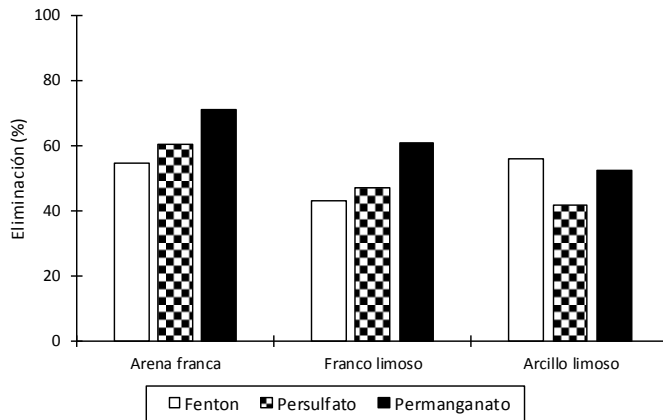


Figura 56. Eliminación con oxidantes de TPH en suelos con diferentes texturas.

En la figura 56 también se muestra que la capacidad de oxidación del permanganato y del persulfato desciende significativamente cuando disminuye el tamaño de las partículas del suelo.

Para los análisis de hidrocarburos en el suelo fue necesario separar (tras los 40 días que duraron los experimentos) la fase líquida (que contenía el permanganato potásico disuelto) de la fase sólida (suelo contaminado). Durante esta separación, se apreciaron diferencias de color muy evidentes entre las fases líquidas que provenían de los suelos con diferentes texturas que habían sido tratados con permanganato (figura 57).

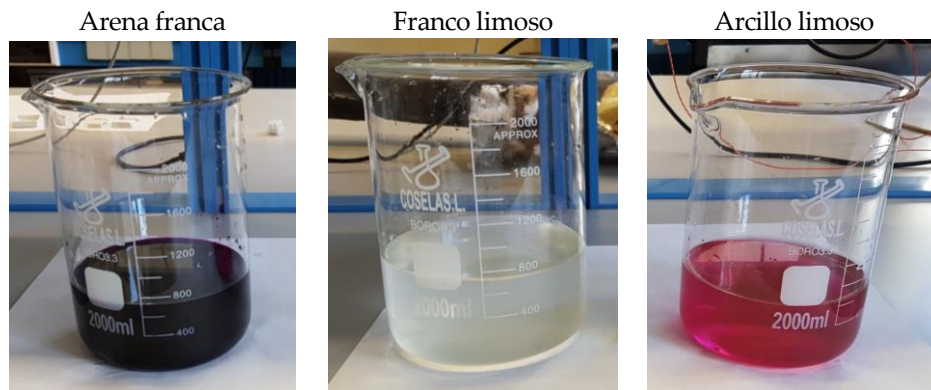


Figura 57. Color de la fase líquida tras la oxidación con permanganato de los suelos contaminados con diferentes texturas.

Tras observar esta diferencia de colores (el permanganato en disolución tiene un color púrpura intenso) se decidió analizar la concentración de permanganato que permanecía en cada una de las tres disoluciones. La determinación del permanganato se realizó mediante una valoración con ácido oxálico. Los resultados indican que en la fase líquida de los suelos Franco limoso y Arcillo limoso no quedaba permanganato en disolución, y que en la disolución del suelo con textura arena franca quedaba una concentración de 0,8% de permanganato. De estos resultados se puede deducir que en los suelos franco limoso y arcillo limoso la eliminación de hidrocarburos fue inferior, porque se produjo un uso improductivo de permanganato (parte de este fue consumido por los componentes del suelo). En cambio, en el suelo de Arena franca, el permanganato oxidó más eficientemente a los hidrocarburos, ya que se produjo una menor oxidación de los componentes del suelo, además los porcentajes de eliminación de los hidrocarburos podrían haber seguido aumentando, si el experimento hubiera durado más tiempo, ya que aún quedaba una cantidad considerable de permanganato en disolución y se ha demostrado que este tiene capacidad oxidante durante varios meses (Yen et al., 2011).

La figura 58 muestra como los oxidantes eliminan de los suelos a los hidrocarburos con diferentes tamaños de cadena. En general, se observa que a medida que aumenta el tamaño de los hidrocarburos los porcentajes de oxidación se ven reducidos.

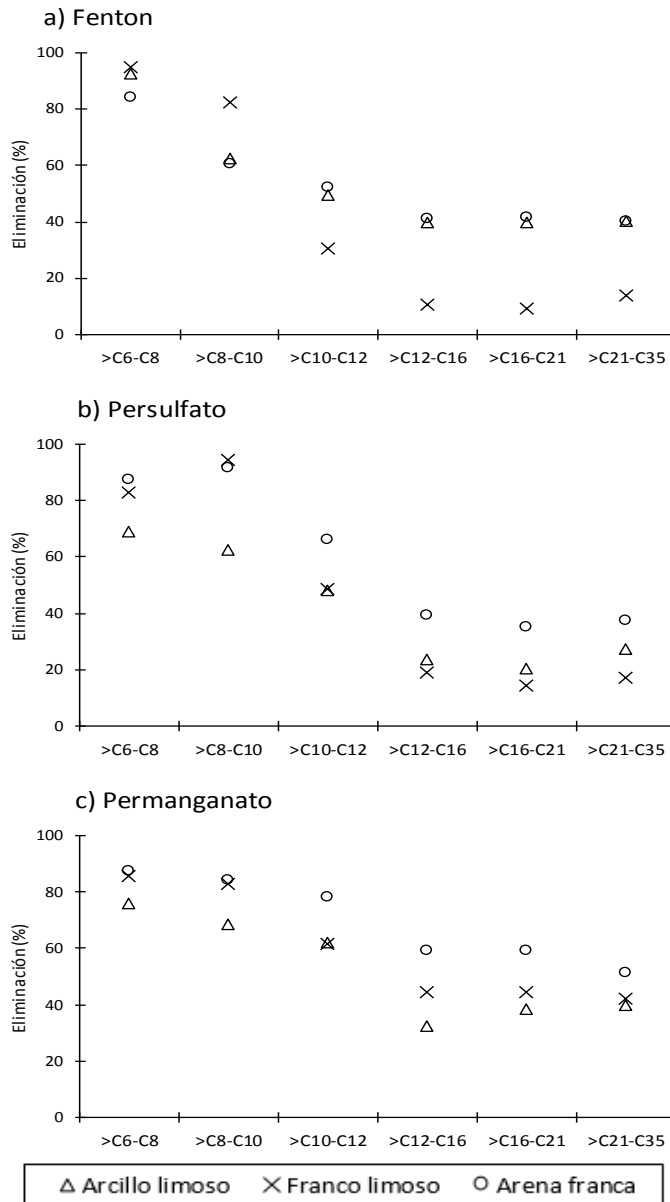


Figura 58. Eliminación con oxidantes de hidrocarburos en función del tamaño de la cadena, en suelos con diferentes texturas.

En la figura 59 se observa que, para los tres tipos de texturas de los suelos, los hidrocarburos aromáticos son eliminados en porcentajes mayores que los alifáticos. Los compuestos aromáticos son eliminados, en los tres tipos de suelos, en porcentajes que oscilar entre el 40 y el 80%, siendo el permanganato el oxidante más efectivo, ya que elimina casi siempre más del 80% de los compuestos orgánicos aromáticos. Por otra parte, los hidrocarburos alifáticos muestran una eliminación muy limitada, sobre todo aquellos que tienen más de 10 átomos de carbonos.

Los BTEX, uno de los grupos de compuestos más peligrosos de los hidrocarburos derivados del petróleo, presentan elevados porcentajes de eliminación por oxidación, con los tres tipos de textura de los suelos (ver figura 60).

Los oxidantes con los que se obtienen los mayores porcentajes de eliminación de los BTEX totales (con los tres tipos de suelos) son el permanganato y el persulfato (90%-100%). Con el agua oxigenada (proceso Fenton) también se alcanzan elevados porcentajes de eliminación de los BTEX totales, aunque inferiores (85%-95%), Este descenso en el rendimiento del agua oxigenada es especialmente acusado en la eliminación etilbenceno y xilenos.

Los altos porcentajes de eliminación de los BTEX que se consiguen con los tres oxidantes estudiados, pueden ser debidos a que los BTEX tienen una elevada movilidad y solubilidad en agua, lo que facilita su eliminación por oxidación. Además, estos compuestos se oxidan más fácilmente que otros hidrocarburos derivados del petróleo debido al carácter electrofílico de los radicales hidroxilo (Santos et al., 2018).

Todos los oxidantes usados, en cualquiera de los tres suelos, alcanza porcentajes de eliminación de ETBE muy próximos al 100% (figura 61). Solo cuando se emplea agua oxigenada en los suelos Franco limoso y Arcillo limoso (los de granulometría más fina) se produce un ligero descenso en la oxidación del ETBE (94 y 96%, respectivamente).

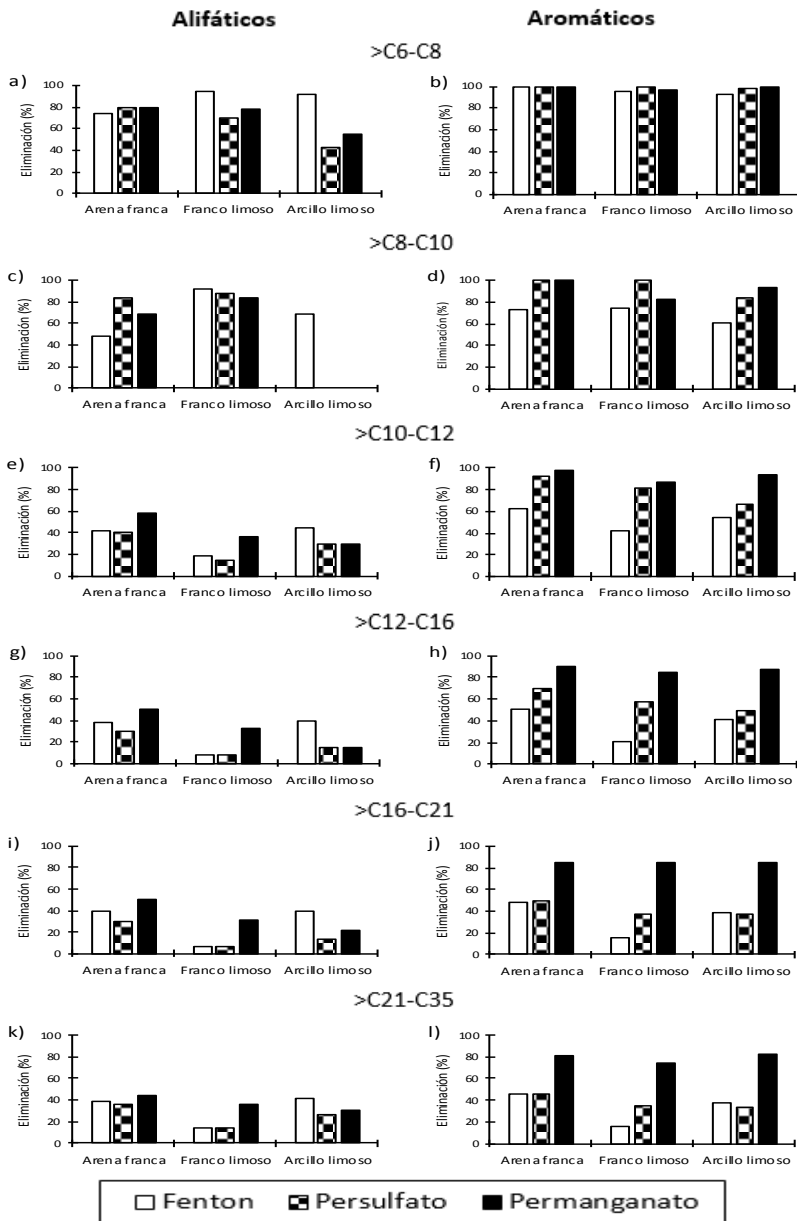


Figura 59. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con oxidantes en suelos con diferentes texturas.

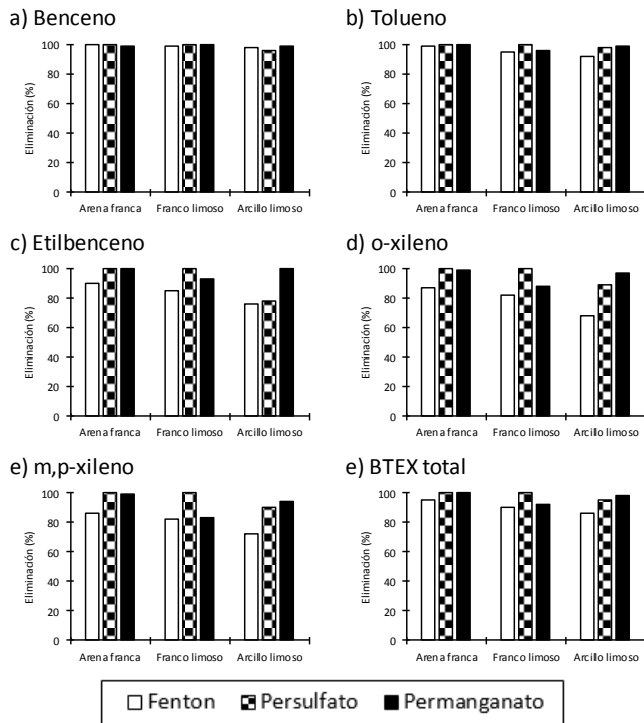


Figura 60. Eliminación de BTEX con oxidantes en suelos con diferentes texturas

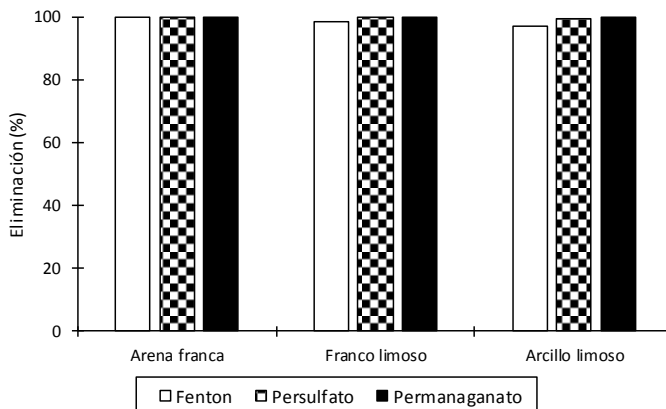


Figura 61. Eliminación de ETBE con oxidantes en suelos con diferentes texturas.

5.3. Efecto de la materia orgánica del suelo

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos tras los ensayos de oxidación química sobre suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

La figura 62 muestra que la eliminación de los hidrocarburos mediante el uso de persulfato y del proceso Fenton, mejora ligeramente a medida que sube la concentración de materia orgánica en el suelo. El persulfato destruyó el 41% de los TPH en el suelo sin materia orgánica, pero cuando el suelo tenía un contenido del 5% de materia orgánica la oxidación de los hidrocarburos ascendió hasta el 47% y el proceso Fenton oxidó el 37% de los hidrocarburos presentes en el suelo con 0% de materia orgánica y el 43% en el suelo que más materia orgánica contenía (5%).

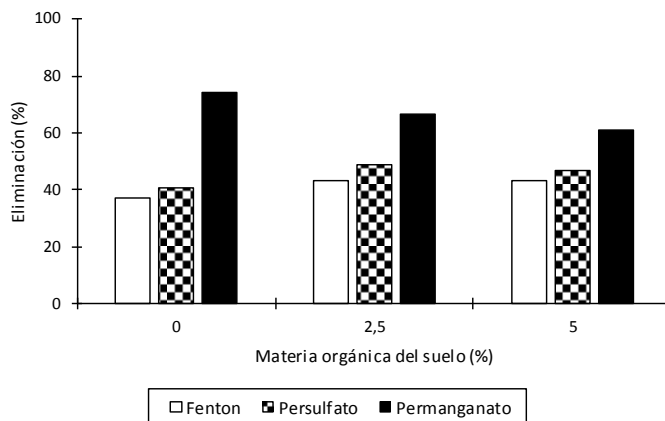


Figura 62. Eliminación de TPH con oxidantes a diferentes concentraciones de materia orgánica en el suelo.

Estos resultados podrían parecer inesperados, aunque en estudios anteriores se ha notificado un incremento en la eliminación de los compuestos orgánicos hidrófobos cuando la concentración de materia orgánica en el suelo se incrementa. Lee and Lee (2010) detallaron el proceso por el cual el ácido húmico incrementa la producción de radicales hidroxilo en el proceso Fenton durante la oxidación del tricloroetileno (TCE). Bissey et al. (2006) mostraron que, a pH neutro, la materia orgánica del suelo

disminuye la tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno e incrementa la generación de radicales hidroxilos, ascendiendo la efectividad del mecanismo Fenton en la remediación de suelos contaminados, al aumentar la concentración de materia orgánica en el suelo.

Los ácidos húmicos son una parte de la materia orgánica del suelo y podrían actuar como un quelante del hierro, que cataliza la reacción de formación de los radicales oxidantes (Santos et al., 2018; Sherwood and Cassidy, 2014; Zhou and Zhu, 2005a; Zhu and Feng, 2003). La materia orgánica del suelo forma quelatos (Fe-SOM) que podrían mantener al hierro en disolución y promover un incremento de la eliminación de los contaminantes orgánicos. Este proceso ha sido estudiado en algunos trabajos de investigación (Xu et al., 2018, 2017), en los que la formación del quelantes Fe-SOM se relaciona con un incremento en la formación de radicales hidroxilos, a partir de agua oxigenada. Grupos funcionales como los alcoholes y los éteres facilitan la adsorción y la formación de complejos entre los cationes de hierro y la materia orgánica del suelo (Xu et al., 2017). Recientemente, Xu et al. (2018) mostraron que la materia orgánica del suelo con gran cantidad de ácidos húmicos y grupos funcionales amino (-NH₂) e hidroxilos (-OH), combinada con cationes de hierro, tiene una alta actividad catalítica, comparada con la que solamente tiene grupos amino, por lo que no solo se debe valorar la concentración de materia orgánica, sino que también hay que tener en cuenta su naturaleza.

La figura 62 también muestra que la concentración de materia orgánica en el suelo ejerce una considerable influencia en la eliminación de hidrocarburos por el permanganato, de tal forma que, un alto contenido de la materia orgánica en el suelo reduce la oxidación de los hidrocarburos. El porcentaje de eliminación de los hidrocarburos cambia desde el 74% cuando hay una concentración de materia orgánica del 0%, hasta un 67 y 61% cuando las muestras de suelo contienen 2.5 y 5% de materia orgánica, respectivamente.

El permanganato, además de oxidar a los hidrocarburos, oxida a la materia orgánica del suelo. Es decir, hay un uso improductivo del oxidante cuando la concentración de materia orgánica del suelo asciende, causando un descenso en la eliminación de los TPH. Otro efecto negativo de la presencia de materia orgánica en el suelo en la eliminación de los hidrocarburos, debido a que la materia orgánica del suelo adsorbe fuertemente a los contaminantes orgánicos hidrófobos (Pignatello and Xing, 1997; Weber et al., 1992).

Al igual que lo ya comentado en el apartado 5.2. de este capítulo (sobre la influencia de la textura del suelo en la oxidación) se apreciaron diferencias de color muy evidentes entre las fases líquidas que provenían de los suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica, que habían sido tratados con permanganato (figura 63).

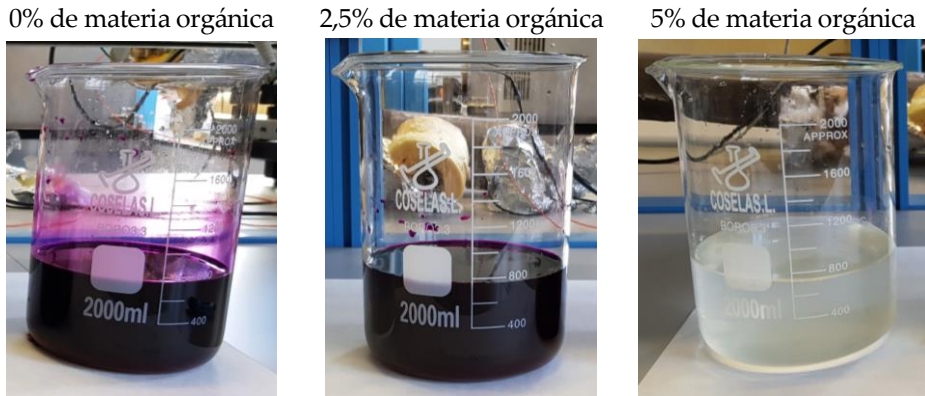


Figura 63. Color de la fase líquida tras la oxidación con permanganato de los suelos contaminados con diferentes cantidades de materia orgánica.

Tras observar esta diferencia de colores se analizó la concentración de permanganato que permanecía en la fase líquida, mediante una valoración con ácido oxálico. Los resultados indicaron que en la fase líquida del suelo con un 5% de materia orgánica no quedaba permanganato en disolución, pero en cambio en los suelos con un contenido del 2,5 y 5% de materia orgánica había concentraciones del 0,4 y 1% de permanganato en disolución, respectivamente. Los resultados indican que en el suelo con un mayor contenido de materia orgánica la eliminación de hidrocarburos fue inferior, porque se produjo un uso improductivo de permanganato. En cambio, en los suelos con 0 y 2,5% de materia orgánica, el permanganato oxidó más eficientemente a los hidrocarburos, ya que se produjo un menor consumo de oxidante por los componentes del suelo, además los

porcentajes de eliminación podrían haber seguido aumentando si el experimento hubiera durado más tiempo, ya que aún había una cantidad considerable de permanganato en disolución y se ha demostrado que este tiene capacidad oxidante durante varios meses (Yen et al., 2011).

En general, el incremento del tamaño de los hidrocarburos en el suelo reduce la capacidad de eliminación de estos por los tres oxidantes estudiados (figura 64). Este efecto es menor en el permanganato, que en el mecanismo Fenton y el persulfato, que muestran un gran descenso en la efectividad, cuando oxidan a los hidrocarburos más pesados.

El persulfato y el agua oxigenada lograron eliminar más del 70% de los hidrocarburos en las fracciones >C6-C8 y >C8-C10, pero siempre eliminaron menos del 14% de las fracciones correspondientes a los tamaños >C12-C16, >C16-C21 y >C21-C35, en los suelos con un contenido de materia orgánica de 2,5 y 5% (figuras 64b y 64c). Estos resultados indican que los hidrocarburos más ligeros de C12 son eficientemente oxidados, sin importar el contenido de materia orgánica. Por el contrario, los hidrocarburos más pesados solamente son significativamente eliminados por el permanganato, que se ve negativamente afectado por el incremento de la concentración de materia orgánica en el suelo.

Los tres oxidantes estudiados eliminan del suelo a los hidrocarburos aromáticos en mayores porcentajes que a los hidrocarburos alifáticos (figura 65). Este hecho ocurre en cualquiera de las tres concentraciones de materia orgánica en el suelo y es especialmente acusado para los hidrocarburos con un mayor número de átomos de carbono (a partir de C10). Por ejemplo, en el rango >C10-C12, el permanganato eliminó el 36-46% y Fenton y persulfato entre el 5 y 23% de los hidrocarburos alifáticos, mientras que en los aromáticos se incrementó hasta el 87-100%, 71-82% y 43% con permanganato, persulfato y Fenton, respectivamente.

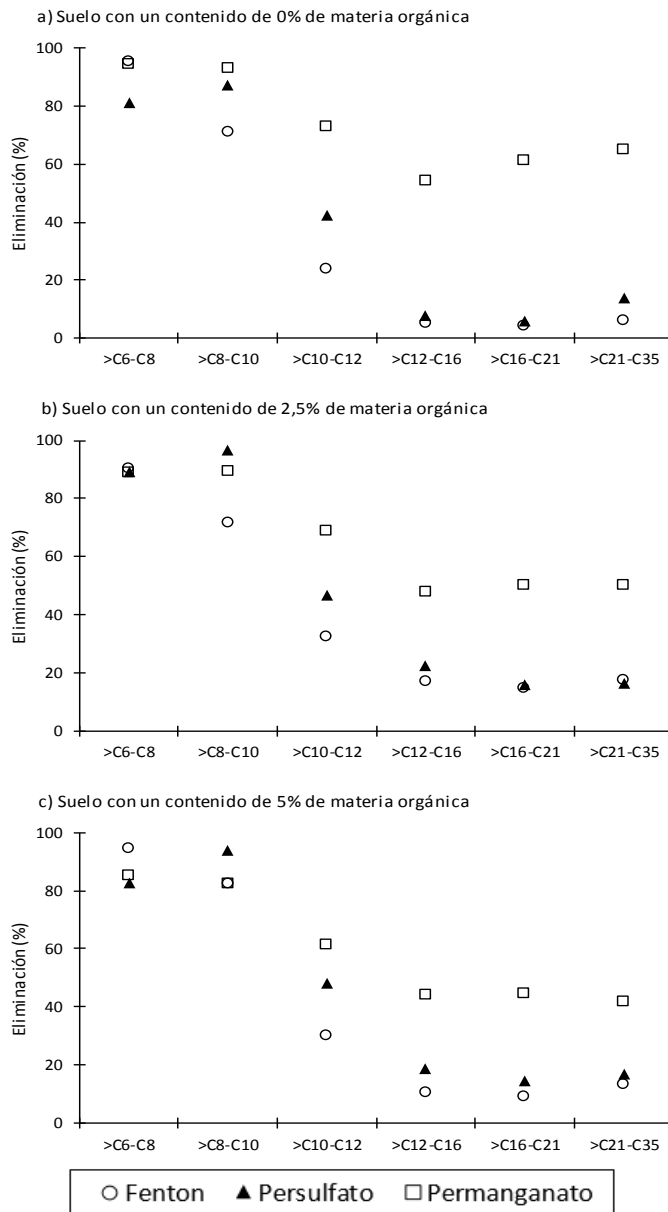


Figura 64. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño con oxidantes, a diferentes concentraciones de materia orgánica en el suelo.

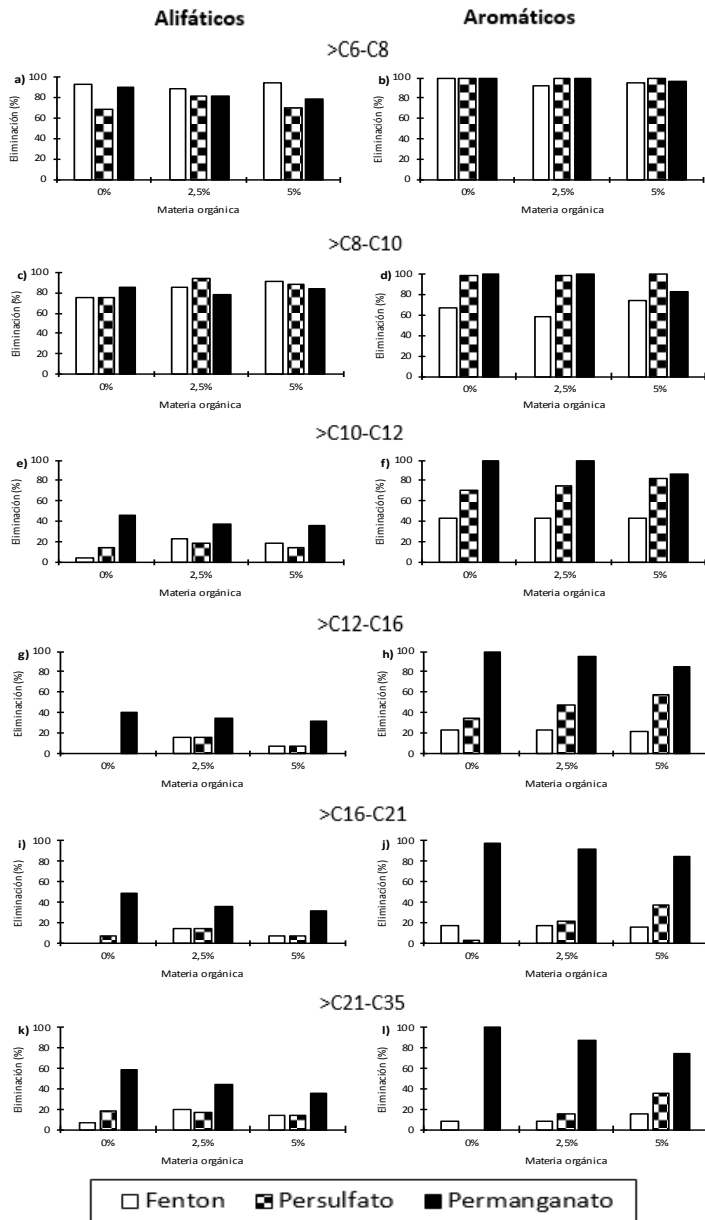


Figura 65. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

Además, la figura 65 también revela que el permanganato mostró grandes diferencias en la eliminación, entre alifáticos (40%) y aromáticos (90%), de las fracciones >C12-C16, >C16-C21 y >C21-C35. El permanganato es altamente efectivo para oxidar a los hidrocarburos que contienen dobles enlaces carbono-carbono, porque puede reaccionar fácilmente con los electrones más disponibles (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). Por esta razón, el permanganato puede oxidar a los hidrocarburos aromáticos a través de los dobles enlaces del anillo bencénico. Algunos estudios acerca de la degradación de los HAPs con diferentes oxidantes (Lemaire et al., 2013; Shih et al., 2016) mostraron, en concordancia con nuestros resultados, que el permanganato puede eliminar a los hidrocarburos aromáticos más eficientemente que a los alifáticos.

Por otra parte, el persulfato solo mostró un aumento en la eliminación de la fracción aromática cuando el contenido de materia orgánica del suelo se incrementó, mientras esto no ocurrió con los alifáticos (figura 65). La oxidación selectiva de los compuestos aromáticos, en comparación con los alifáticos (especialmente en los de mayor peso molecular), por parte del mecanismo Fenton y del persulfato puede explicarse por la afinidad de los electrones del anillo aromático por el radical hidroxilo y por la baja solubilidad y alta facilidad de los hidrocarburos de alto peso molecular para ser adsorbidos por el suelo (Lominchar et al., 2018). La reacción de sustitución en los compuestos aromáticos es rápida, lo que ayuda a una rápida oxidación de los hidrocarburos (Watts et al., 2005). Estos resultados están de acuerdo con las investigaciones de Chen et al. (1998) y Watts et al. (2000), quienes mostraron que los compuestos con estructura aromática presente en los hidrocarburos del petróleo fueron oxidados por el agua oxigenada preferencialmente. Watts et al. (2000) lograron eliminar el 95% de los BTX (hidrocarburos aromáticos), y solamente el 37, 7 y 1% del nonano, decano y dodecano (hidrocarburos alifáticos).

Con el persulfato se alcanza muy elevados rendimientos de eliminación de los BTEX (próximos al 100% en los suelos con los tres contenidos de materia orgánica) (Figura 66). Con los otros 2 oxidantes también se logran elevados porcentajes de eliminación de los BTEX (superiores al 80% para los tres rangos de concentración de materia orgánica).

El ETBE presenta oxidaciones cercanas al 100%, con cualquiera de los tres oxidantes en los tres suelos con diferentes contenidos de materia orgánica (figura 67).

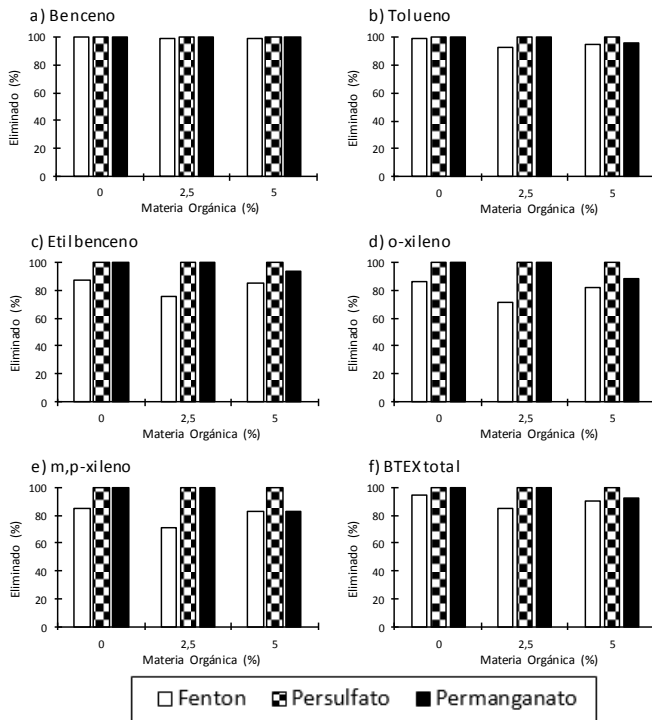


Figura 66. Eliminación de BTEX con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

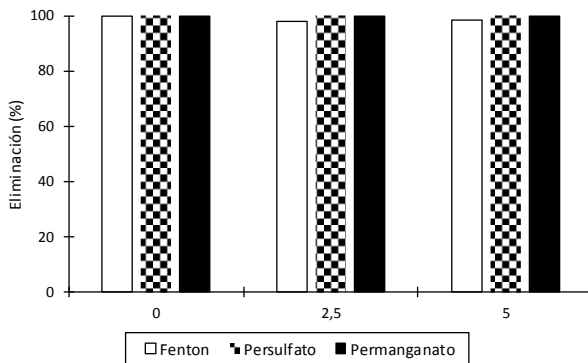


Figura 67. Eliminación de ETBE con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

6. BIORREMEDIACIÓN

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de biorremediación para descontaminar un suelo con un alto contenido de hidrocarburos, mediante la adición de 6 tipos de disoluciones que son fáciles de obtener (en la mayoría de casos son efluentes líquidos industriales) contienen microorganismos y, en algunos casos, nutrientes. Las disoluciones escogidas fueron efluentes procedentes de: deshidratación de fangos de la estación depuradora de aguas residuales de Tablada en Sevilla (en adelante EDAR Tablada), excedente de levaduras de los fermentadores de la fábrica de cerveza de Heineken en Sevilla (en adelante Fermentadores Heineken), decantador secundario de la EDAR de Cepsa Química en Huelva (en adelante Decantador Cepsa), reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química en Huelva (en adelante Reactor Cepsa), decantador secundario de la EDAR de la refinería La Rábida de Huelva (en adelante Decantador Refinería) y reactor biológico de la EDAR de la refinería La Rábida de Huelva (en adelante Reactor Refinería).

A continuación, se estudian los resultados obtenidos en la caracterización de los efluentes líquidos empleados, se determina la influencia del uso de estos efluentes en la degradación de hidrocarburos en el suelo, se realiza un estudio cinético de esta biodegradación y, por último, se analiza la actividad de los microorganismos en la biodegradación.

6.1. Caracterización de los efluentes de biorremediación

En la tabla 11, donde se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los 6 tipos de efluentes utilizados en la biorremediación, se observa que los efluentes EDAR Tablada y Fermentadores Heineken son los que tienen las mayores concentraciones de los nutrientes (N_t , P_t , COT y K). El elevado contenido en carbono total que presenta el líquido obtenido de los fermentadores de Heineken puede ser debido a la presencia de almidón, otros azúcares más simples, levaduras y dióxido de carbono que están presentes durante la fermentación de la cerveza. Los líquidos procedentes de los reactores biológicos de CEPESA Química y Refinería (Reactor CEPESA y Reactor Refinería, en la tabla 11) tienen concentraciones muy elevadas de sólidos en suspensión, que son, en su mayor parte, bacterias.

Tabla 11. Caracterización de los efluentes líquidos (mg/L).

Disolución	COT	N_t	P_t	K	Na	Sólidos en Suspensión
EDAR Tablada	80	578	98	267	256	<6
Fermentadores Heineken ¹	40000	903	332	921	27	<6
Decantador CEPSA	47	14	0,29	17	7679	<6
Reactor CEPSA ²	47	14	0,29	17	7679	6091
Decantador Refinería	28	23	0,64	19	519	<6
Reactor Refinería ²	28	23	0,64	19	519	8036

¹Caracterización del sobrenadante tras centrifugar

²Los dos efluentes procedentes de reactores biológicos tenían sólidos en suspensión que no fueron analizados

6.2. Degradación de los hidrocarburos por los efluentes

De acuerdo con lo comentado en el capítulo III (apartado 5.3.) los ensayos de biorremediación se realizaron en botes de vidrio semicerrados a temperatura y humedad constantes, en los que se pusieron en contacto 200 gramos de suelo contaminado por hidrocarburos (8.530 mg de hidrocarburos/kg de suelo) y 40 mL de disolución de biorremediación. Se emplearon un total de 11 disoluciones de biorremediación: los 6 efluentes antes citados, más 4 de estos efluentes (Decantador CEPSA, Reactor Cepsa, Decantador Refinería y Reactor Refinería) a los que se les añadió un suplemento de NPK (nitrógeno-fósforo-potasio) y, el último, fue agua ultra pura Milli Q tipo I.

En la tabla 12 se presentan los porcentajes de eliminación, a lo largo de 20 semanas, de los hidrocarburos totales (>C6-C35) en las muestras que contienen suelos contaminados por hidrocarburos, con los diferentes tipos de disoluciones empleadas.

Tabla 12. Biodegradación de hidrocarburos totales (% en peso).

Disolución de Biorremediación	Tiempo (semanas)					
	2	4	6	8	12	20
Agua	33,4	37,9	41,7	45,0	45,0	51,3
EDAR Tablada	44,3	48,9	53,0	58,7	64,4	70,6
Fermentadores Heineken	40,9	45,0	50,0	55,6	63,4	73,2
Decantador Cepsa	35,6	38,9	46,0	53,6	54,7	65,4
Decantador Cepsa + NPK	38,3	46,8	53,0	60,6	63,5	69,2
Reactor Cepsa	39,8	48,0	55,3	57,9	61,4	70,2
Reactor Cepsa + NPK	46,3	52,2	57,9	62,5	64,9	74,8
Decantador Refinería	41,6	43,8	49,2	50,4	52,5	66,2
Decantador Refinería + NPK	48,2	50,8	51,3	56,0	58,1	70,5
Reactor Refinería	37,5	47,0	49,1	58,8	65,9	71,9
Reactor Refinería + NPK	46,7	50,9	59,3	61,6	69,1	79,1

En los ensayos realizados con muestras a las que solo se les ha añadido agua ultra pura se ha producido una importante eliminación de los hidrocarburos totales (51,3% a las 20 semanas), de lo que se deduce que los mecanismos naturales de biodegradación y la volatilización son capaces de eliminar una parte considerable de los hidrocarburos presentes en las muestras. En estudios previos se obtuvieron resultados similares, ya que consiguieron degradar entre el 47% y el 56% de contaminantes orgánicos mediante atenuación natural (Agamuthu et al., 2013; Chaïneau et al., 2005; Margesin and Schinner, 2001; Nwankwegu et al., 2016).

En las muestras tratadas con las disoluciones de biorremediación se alcanzan porcentajes de eliminación de hidrocarburos (entre el 65,4% y el 79,1%, a las 20

semanas) que superan claramente al obtenido en la muestra tratada solo con agua (51,3%). La muestra que más porcentaje de eliminación de hidrocarburos presenta a las 20 semanas es a la que se le añadió la disolución procedente del reactor biológico de Refinería + NPK (Tabla 12). En esta muestra se ha eliminado del suelo el 79.1% de los hidrocarburos derivados del petróleo, este efluente, al provenir de la EDAR de una refinería, presumiblemente debe contener numerosos microorganismos capaces de degradar a los hidrocarburos del petróleo. Los efluentes de la refinería contienen microorganismos adaptados a la degradación de compuestos similares a los que contiene el suelo contaminado por gasolina y diésel.

En las muestras tratadas con efluentes líquidos a los que se les había añadido el suplemento de NPK, se obtienen, en general, un incremento en la degradación de hidrocarburos con respecto a las muestras homólogas sin este suplemento (Tabla 12). Esto indica que el suplemento de nutrientes es un método efectivo para incrementar la biodegradación de hidrocarburos derivados del petróleo, tal y como indicaron con anterioridad (Chaîneau et al., 2005; Kim et al., 2005; Mair et al., 2013; Nwankwegu et al., 2016; Wu et al., 2017a, 2016). Al añadir la cantidad apropiada de nitrógeno, fósforo y potasio se proporcionan las condiciones idóneas para que los microorganismos degradadores de hidrocarburos derivados del petróleo puedan descontaminar al suelo.

En estudios previos se recoge que la relación molar recomendada de C:N:P:K (carbono:nitrógeno:fósforo:potasio) para que los microorganismos que degradan a los hidrocarburos encuentren las condiciones ideales es 100:10:1:1 (Chaîneau et al., 2005; Evans et al., 2004; Ma et al., 2018; Wu et al., 2017a). Una cantidad excesiva de nutrientes puede inhibir la biodegradación por los microorganismos (Boopathy, 2000; Chaîneau et al., 2005). El carbono presente en la relación molar es el aportado por los hidrocarburos que deben ser eliminados del suelo. Además de carbono, los microorganismos necesitan, para desarrollarse y reproducirse, a otros nutrientes, por lo que un suplemento de nutrientes incrementa la biodegradación de hidrocarburos en el suelo. Los nutrientes que demandan los microorganismos son aproximadamente los mismos que los que componen sus células (Ward and Cutright, 1999), exceptuando al carbono, que se necesita en mayores cantidades. Por ejemplo, se necesitan 150 mg de nitrógeno y 30 mg de fósforo para biodegradar un gramo de un hidrocarburo y transformarlo en material celular.

Al igual que en los estudios realizados con los tensoactivos y los oxidantes, se han

medido los contenidos de hidrocarburos en las muestras de suelo, en función del tamaño de sus cadenas. Los datos representados en la figura 68 son los valores medios de degradación de los 10 ensayos realizados con los efluentes de biodegradación (los seis mencionados anteriormente, más los cuatro a los que se les añadió el suplemento de NPK).

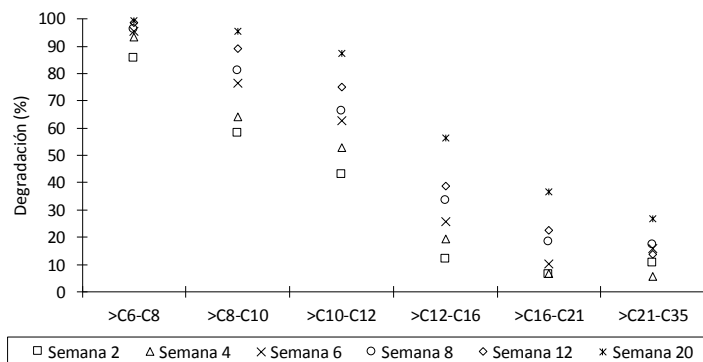


Figura 68. Degradación media en función del tamaño de los hidrocarburos.

En la figura 68 se observa que a medida que los hidrocarburos aumentan su tamaño se reduce la degradación de los contaminantes. Los hidrocarburos más pequeños (>C6-C8) alcanzan un porcentaje de eliminación en torno al 90%, en cambio los más pesados (>C21-C35), son mucho más recalcitrantes y solo alcanzan unos porcentajes de eliminación en torno al 20%. La caída más pronunciada de degradación sucede al pasar de >C10-C12 a >C12-C16.

Chaïneau et al., (1995), Jiang et al. (2016) y Nikolopoulou et al. (2013) obtuvieron resultados similares, al realizar ensayos de biodegradación con hidrocarburos del petróleo y Daugulis y McCracken (2005), con hidrocarburos aromáticos policíclicos, concluyeron que los compuestos orgánicos de mayor tamaño son más recalcitrantes debido a su baja biodisponibilidad e hidrofobicidad y a tener una naturaleza más estable termodinámicamente hablando.

En la Figura 68 también se puede observar que, en general, la degradación aumenta a medida que se incrementa el tiempo de biorremediación. Los casos en los que la

diferencia se hace más notable son en los compuestos de tamaño $>C_{10}-C_{12}$ y $>C_{12}-C_{16}$, donde, al pasar de la semana 2 a la 20, se produce un incremento del 43% al 88% (para el tamaño $>C_{10}-C_{12}$) y del 12% a 58% (para el tamaño $>C_{12}-C_{16}$).

En la Figura 69 se representan los valores medios de degradación obtenidos en las pruebas realizadas con las 10 disoluciones de biorremediación, separando por tipos de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) y por el tamaño de su cadena ($>C_6-C_{10}$ y $>C_{10}-C_{35}$).

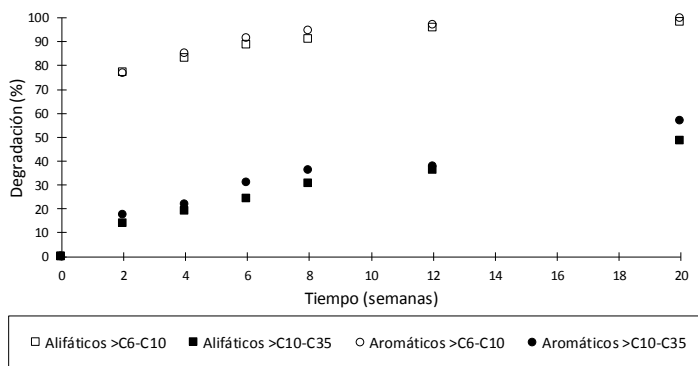


Figura 69. Degradación media por tipo y tamaño de los hidrocarburos.

En la gráfica anterior se aprecia que, con los dos tipos de hidrocarburos: alifáticos y aromáticos, los porcentajes de degradación de los hidrocarburos que tienen un menor número de carbonos ($>C_6-C_{10}$), son claramente superiores a los que se logran los de mayor tamaño ($>C_{10}-C_{35}$). Por ejemplo, a las 20 semanas, se alcanza un porcentaje medio de degradación de los hidrocarburos de cadena más corta del 98% y para los de cadena más larga solo se consigue un porcentaje en torno al 55%. Este hecho puede ser debido a que los hidrocarburos de cadena más corta son, cuando se los comparan con los de cadenas más largas, más biodisponibles, más solubles en agua, menos recalcitrantes y más volátiles.

En la figura 69 también se observa que, en las 2 primeras semanas, se alcanzó un

porcentaje de eliminación de los hidrocarburos más ligeros en torno al 77%, mientras que, para los más pesados, solo se obtuvo una eliminación media del 16%. También se aprecia un claro aumento en la biodegradación de los más pesados en las últimas 8 semanas. Esto puede ser debido a que, en este último periodo, los hidrocarburos de cadenas más cortas son escasos (en la semana 12 ya se habían eliminado más del 90%), por lo que la biodegradación se centra en los hidrocarburos que quedan (sobre todo los de mayor tamaño).

Para los hidrocarburos de menor tamaño no se observa (Figura 69) que exista una biodegradación preferencial en función de que se trate de hidrocarburos alifáticos o aromáticos (para ambos tipos de hidrocarburos se alcanza una degradación de casi el 100% a las 20 semanas). Sin embargo, para los compuestos mayores, si se aprecian diferencias, así, por ejemplo, los alifáticos >C10-C35 se degradan hasta un 50% a las 20 semanas, mientras que con los aromáticos >C10-C35 se llega hasta el 58%. En general, se puede afirmar que los porcentajes de biodegradación de los hidrocarburos aromáticos son ligeramente superiores a los de los alifáticos. Jiang et al. (2016) también concluyeron que los hidrocarburos aromáticos se biodegradan ligeramente más que los alifáticos.

Es importante tener en cuenta que la disminución observada del contenido de hidrocarburos en el suelo puede que no solo se deba a los procesos de biodegradación (facilitados por las disoluciones de biodegradación añadidas al suelo contaminado). También se puede deber a otros procesos fisicoquímicos como la evaporación, la fotooxidación o la disolución de los hidrocarburos. Margesin y Schinner (1997), han estimado que, en 30 días, se elimina, al menos el 10% del combustible fósil, por vías abióticas.

En la tabla 13 se muestran los porcentajes de biodegradación de los BTEX totales, obtenidos con cada uno de los efluentes usados. Todos alcanzan, al final de las 20 semanas, un 100% de biodegradación de los BTEX, la diferencia entre ellos radica en la velocidad a la que lo consiguen. Los efluentes que más rápido biodegradan a los BTEX son los que provienen de Cepsa y de la refinería.

Tabla 13. Biodegradación de los BTEX (% en peso).

Disolución de Biorremediación	Tiempo (semanas)					
	2	4	6	8	12	20
Agua	69,0	91,7	93,3	99,4	99,9	99,9
EDAR Tablada	84,5	98,7	98,8	97,7	99,8	99,7
Fermentadores Heineken	81,0	81,0	81,0	92,5	99,8	100,0
Decantador Cepsa	79,8	78,6	90,1	97,6	95,8	100,0
Decantador Cepsa + NPK	72,6	92,6	95,4	99,1	99,3	100,0
Reactor Cepsa	97,7	98,0	99,9	99,9	100,0	100,0
Reactor Cepsa + NPK	93,5	99,6	97,3	98,7	99,9	100,0
Decantador Refinería	94,8	94,0	98,2	98,0	98,0	100,0
Decantador Refinería + NPK	92,5	95,4	98,0	98,7	99,0	99,9
Reactor Refinería	96,1	99,1	99,0	99,2	99,8	100,0
Reactor Refinería + NPK	88,	97,9	99,5	100,0	100,	100,0

6.3. Estudio cinético

Los datos obtenidos del estudio de la biorremediación de hidrocarburos en los suelos se han ajustado mediante modelos cinéticos de primer y segundo orden.

En el apartado 6.3.3 del capítulo III se indica que para modelos de primer orden se emplea la ecuación 11 (Liu et al., 2018).

$$C_t = C_0 * e^{-k*t} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde C_t es la concentración de hidrocarburo en el suelo en el tiempo t , C_0 es la concentración inicial de hidrocarburo en el suelo y k es la constante cinética de degradación de primer orden.

En el modelo cinético de segundo orden, se emplea la ecuación 15 (Nwankwegu et al., 2016):

$$\frac{1}{C_t} = k_2 * t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Siendo k_2 la constante cinética de segundo orden.

Tabla 14. Parámetros del modelo cinético de primer orden de biodegradación de hidrocarburos totales.

Disolución de biorremediación	Cinética de Primer Orden		
	K (días ⁻¹)	t _{1/2} (días)	R ²
Agua	6,1x10 ⁻³	114	0,7943
EDAR Tablada	7,2 x10 ⁻³	96	0,7761
Fermentadores Heineken	8,1 x10 ⁻³	86	0,8736
Decantador Cepsa	6,4 x10 ⁻³	108	0,8191
Decantador Cepsa + NPK	7,2 x10 ⁻³	96	0,7693
Reactor Cepsa	7,2 x10 ⁻³	96	0,7831
Reactor Cepsa + NPK	8,0x10 ⁻³	87	0,7818
Decantador Refinería	6,0x10 ⁻³	116	0,7611
Decantador Refinería + NPK	6,6 x10 ⁻³	105	0,7283
Reactor Refinería	8,1 x10 ⁻³	86	0,8472
Reactor Refinería + NPK	9,5 x10 ⁻³	73	0,8631

t_{1/2}: tiempo de vida medio. Es el tiempo necesario para biodegradar al 50% de los hidrocarburos presentes en el suelo.

R²: coeficiente de determinación.

Tabla 15. Parámetros del modelo cinético de segundo orden de biodegradación de hidrocarburos totales.

Disolución de biorremediación	Cinética de Segundo Orden		
	K ₂ (kg mg ⁻¹ día ⁻¹)	t _{1/2} (días)	R ²
Agua	1,29x10 ⁻⁶	91	0,8858
EDAR Tablada	1,81 x10 ⁻⁶	65	0,9221
Fermentadores Heineken	2,09 x10 ⁻⁶	56	0,9764
Decantador Cepsa	1,41 x10 ⁻⁶	83	0,9242
Decantador Cepsa + NPK	1,75 x10 ⁻⁶	67	0,8950
Reactor Cepsa	1,76 x10 ⁻⁶	67	0,9220
Reactor Cepsa + NPK	2,17 x10 ⁻⁶	54	0,9346
Decantador Refinería	1,35 x10 ⁻⁶	87	0,8838
Decantador Refinería + NPK	1,63 x10 ⁻⁶	72	0,8756
Reactor Refinería	2,06 x10 ⁻⁶	57	0,9565
Reactor Refinería + NPK	2,92 x10 ⁻⁶	40	0,9786

t_{1/2}: tiempo de vida medio. Es el tiempo necesario para biodegradar al 50% de los hidrocarburos presentes en el suelo.

R²: coeficiente de determinación.

El modelo cinético de segundo orden describe mejor la biodegradación de los hidrocarburos totales derivados del petróleo (>C6-C35) porque, en general, los coeficientes de determinación (R²) del modelo de segundo orden (Tabla 15) son más elevados (próximos a 1) que los del modelo de primer orden (Tabla 14). También, en la figura 69 se puede observar que existe un buen ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y las rectas que se obtienen (de acuerdo con el modelo cinético de segundo orden) al representar 1/C_t frente al tiempo, t.

Nwankwegu et al. (2016) y Sarkar et al. (2005), al estudiar la biorremediación de hidrocarburos del petróleo en suelos, también obtuvieron los mejores resultados, con modelos cinéticos de segundo orden.

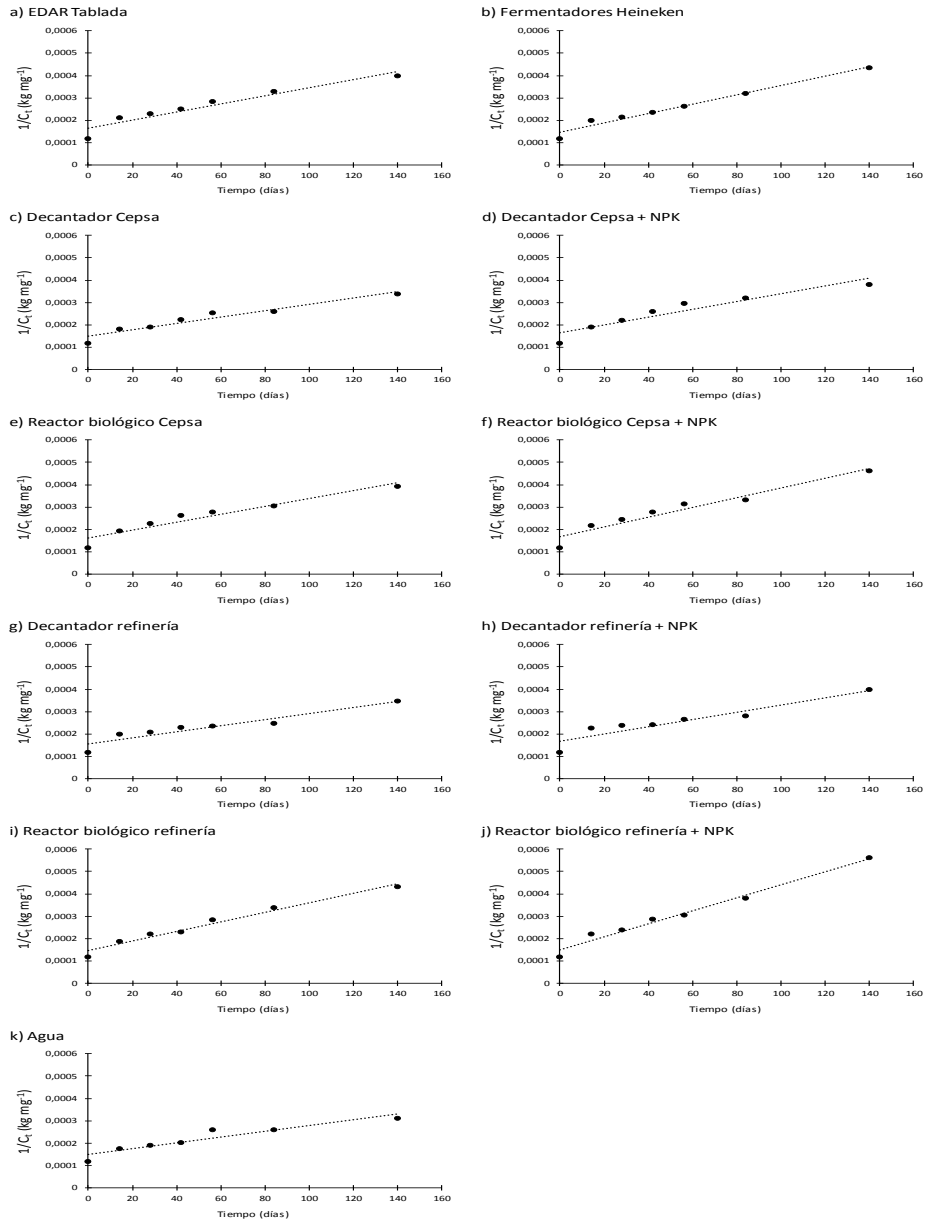


Figura 70. Representación del modelo cinético de segundo orden para la biorremediación de hidrocarburos totales.

Del estudio de la tabla 15, correspondiente al modelo cinético de segundo orden, se deduce que el valor de la constante K_2 , para la muestra de suelo a la que se le ha adicionado solo agua ($K_2 = 1,29 \times 10^{-6}$) es notablemente inferior a la que se obtiene con la muestra a la que se le ha adicionado la disolución procedente del reactor biológico de la refinera + NPK ($K_2 = 2,92 \times 10^{-6}$), que es la disolución del efluente con la que se ha obtenido el mejor resultado. Las muestras tratadas con las disoluciones procedentes de los decantadores presentan cinéticas de biodegradación más lentas que las tratadas con disoluciones procedentes de los reactores biológicos. Del mismo modo, las muestras de suelo tratadas con suplementos de NPK se biodegradan más rápido que sus homólogos sin NPK.

En la tabla 15, también se puede observar el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de los hidrocarburos, en el suelo al que se le ha añadido el efluente del reactor biológico de la refinera + NPK ($t_{1/2} = 40$ días) requiere 14 días menos para eliminar el 50% de los hidrocarburos que el segundo efluente con los mejores resultados, reactor biológico Cepsa + NPK ($t_{1/2} = 54$ días), y que el peor resultado se obtiene con la muestra tratada solo con agua ($t_{1/2} = 91$ días).

6.4. Determinación de la actividad biológica mediante la enzima catalasa

En la figura 71 se representa la evolución actividad de la catalasa con respecto al tiempo, se observa que en las muestras a las que se les ha añadido solo agua (figura 71k), o los efluentes de los decantadores y reactores biológicos a los que no se les ha añadido NPK (figura 71c, e, g y i), la actividad de la catalasa a las 20 semanas es muy pequeña, mientras que en el resto de las muestras sí hay actividad (figuras 71d, f, h y j). Recuérdese (Capítulo III, apartado 6.3.4.) que una actividad reducida de la catalasa indica poca contribución de los microorganismos a la biodegradación. En cambio, valores significativos de actividad indican que los seres vivos presentes en el suelo están biodegradando a los hidrocarburos (Lin et al., 2009; Margesin and Schinner, 2001).

En las muestras a las que se les han añadido los efluentes de la EDAR de Tablada y de los Fermentadores de Heineken se observa, que la actividad en las primeras semanas es alta, para luego disminuir notablemente. Probablemente debido a que estas muestras contengan microorganismos y que solo algunos de ellos hayan sido capaces de adaptarse a las condiciones del suelo contaminado por hidrocarburos.

La mayor actividad de la catalasa, a las 20 semanas, se presenta en la muestra tratada con el efluente del reactor biológico de refinera + NPK (figura 71j), que es en la que se han biodegradado más hidrocarburos (tabla 13).

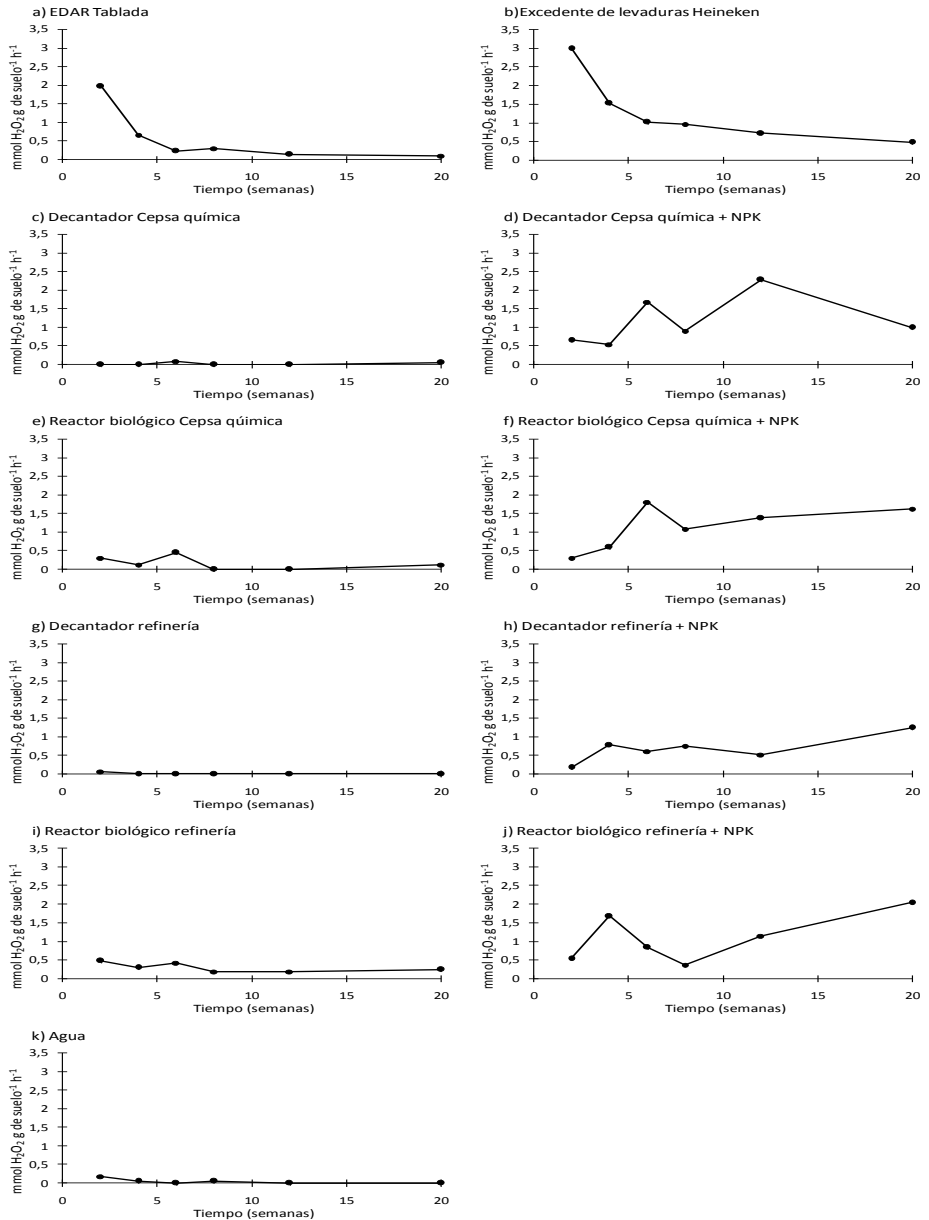


Figura 71. Actividad enzimática de la catalasa (mmol H₂O₂/ g suelo hora) en los suelos biorremediados.

7. GUÍA PARA LA SELECCIÓN DE MÉTODOS DE REMEDIACIÓN IN SITU DE LOS SUELOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO

Tras el estudio de la bibliografía y de los datos obtenidos en de los ensayos de laboratorio se ha realizado una guía para el diseño de un plan de remediación del suelo de una zona contaminada por hidrocarburos del petróleo, basado en las tecnologías de depuración in situ estudiadas en esta Tesis Doctoral.

Con el plan de remediación del suelo se pretende:

1. Eliminar o reducir significativamente la contaminación por hidrocarburos del suelo (hasta alcanzar, al menos, los niveles de concentración permitidos por la actual legislación).
2. Proteger la salud humana y la buena calidad del medio ambiente.
3. Mitigar y prevenir futuras exposiciones de los seres humanos y del medio ambiente a los contaminantes.

Es de destacar que en el plan de remediación se debe tener en cuenta todo el conjunto del área contaminada, tanto el suelo (zonas saturada y no saturada), como el agua subterránea (Interstate Technology & Regulatory Council, 2009).

Este apartado se ha estructurado en 4 subapartados. Tras esta introducción, en el subapartado 7.1. se indica cómo debe realizarse una evaluación inicial, de las características del suelo y del tipo de contaminación por hidrocarburos, con objeto de determinar si es recomendable, o no, realizar una remediación in situ de un suelo contaminado por hidrocarburos del petróleo.

En el subapartado 7.2. se aportan una serie de criterios que permiten seleccionar cuál de los métodos de remediación in situ sería el más adecuado y en el subapartado 7.3. se describen un conjunto de métodos de ensayo en laboratorio, que son de gran ayuda para establecer las mejores condiciones operatorias del método de recuperación seleccionado.

En el subapartado 7.4. se indican los parámetros que se deben controlar, mientras que el método de remediación seleccionado este activo, para conseguir un adecuado funcionamiento del mismo, de manera que se consigan los objetivos de remediación propuestos.

7.1. Evaluación inicial

El primer paso a la hora de proponer un tratamiento de remediación de un suelo contaminado por hidrocarburos del petróleo, es realizar una evaluación inicial del problema de contaminación existente, para determinar si son más adecuados los tratamientos in situ o ex situ.

En la figura 72 se representa un diagrama donde se indican los diferentes pasos que se den seguir para la evaluación inicial.

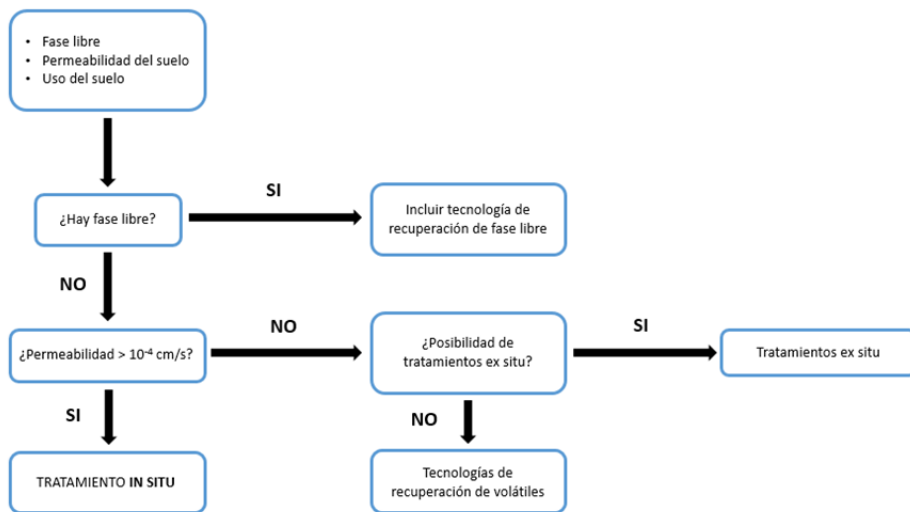


Figura 72. Diagrama evaluación inicial.

Durante el proceso de evaluación inicial es necesario conocer si en el lugar que se desea descontaminar hay hidrocarburos en fase libre, la permeabilidad del suelo y el uso actual del mismo.

En caso de que existan hidrocarburos en la fase libre, en primer lugar, hay que incluir durante el proceso de remediación una tecnología capaz de recuperar los hidrocarburos que se encuentren en fase libre (por ejemplo, mediante skimming).

Si no hay hidrocarburos en la fase libre o cuando éstos han sido retirados, el paso

siguiente en la evaluación inicial es estudiar la permeabilidad del suelo (la permeabilidad es un parámetro que mide la capacidad del suelo para transmitir fluidos). Si la permeabilidad es menor que 10^{-4} cm/s se recomienda el uso de tratamientos ex situ (D. Ellis, 1985), porque el flujo a través del suelo de los líquidos empleados en los tratamientos in situ, sería muy lento. Una permeabilidad baja no permite que los fluidos atraviesen el suelo de manera eficiente y hace difícil la aplicación de los métodos de remediación in situ.

Cuando los tratamientos ex situ son inviables, existe la posibilidad de realizar el tratamiento de la zona contaminada mediante tecnologías de recuperación de hidrocarburos volátiles, como el alto vacío.

Cuando la permeabilidad del suelo contaminado por hidrocarburos del petróleo es mayor que 10^{-4} cm/s es probable que el tratamiento de descontaminación más adecuado sea mediante el uso de tecnologías in situ. No obstante, es de señalar que, es importante conocer la estructura del suelo, en muchas ocasiones el área que se desea tratar no es igual de permeable en todas sus partes. La heterogeneidad del suelo es crucial porque las disoluciones introducidas en el suelo durante la remediación circularán preferentemente por los lugares donde la permeabilidad sea mayor (Lee et al., 2007). Si las zonas con menor permeabilidad son los lugares donde se concentran los contaminantes, la remediación será ineficiente.

7.2. Evaluación del sistema de remediación in situ

Una vez que se ha establecido, mediante la evaluación inicial, que los tratamientos in situ son adecuados para la remediación de un suelo (situado en una localización concreta) contaminado por hidrocarburos del petróleo, el paso siguiente es realizar una evaluación más detallada para poder determinar cuál es el tratamiento de remediación más conveniente para descontaminar al suelo.

Los parámetros a valorar durante el análisis detallado son: textura y materia orgánica del suelo, geología carbonatada, grado de contaminación, tipo de contaminantes, presencia de microorganismos, pH y temperatura del agua y concentración de hierro disuelto. Estos parámetros, que son exclusivos de cada sitio contaminado, influyen en la efectividad de los procesos de remediación (figura 73).

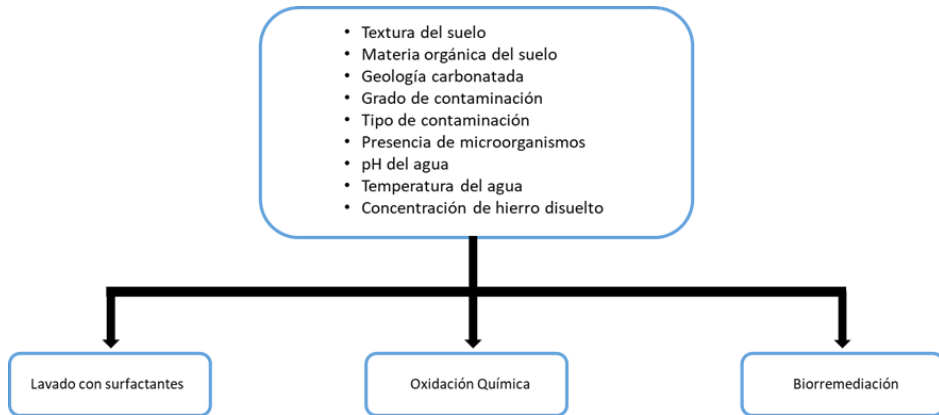


Figura 73. Parámetros a evaluar durante la selección del sistema de remediación.

Textura del suelo

La textura describe la cantidad y el tamaño de las sustancias inorgánicas presentes en el suelo: arena, limo y arcilla.

Materia orgánica del suelo

La materia orgánica del suelo se compone de organismos vivos y de las sustancias resultantes de su degradación físico-química (una vez que estos organismos han muerto). La materia orgánica muerta supone el 95% del total y se divide en sustancias húmicas y no húmicas (Jordán López, 2005). Las sustancias húmicas no están presentes en los seres vivos, solo se forman en el suelo. En cambio, las no húmicas están formadas por compuestos que sí se pueden encontrar en los seres vivos, como los polisacáridos o los péptidos.

Geología carbonatada

Los suelos formados a partir de rocas carbonatadas pueden llegar a tener una importante reactividad con diferentes sustancias, como los oxidantes.

Grado de contaminación

El grado de contaminación hace referencia a la cantidad y concentración de hidrocarburos que hay en el área a remediar. La concentración de hidrocarburos suele expresarse en miligramos de hidrocarburos por kilogramo de suelo. En

cambio, la cantidad total se expresa en kilogramos de hidrocarburos.

Tipo de contaminación

El petróleo y sus derivados, como la gasolina o el gasoil, son una mezcla compleja de cientos e incluso miles de hidrocarburos diferentes y otros compuestos químicos (Tang et al., 2015). Cada uno de estos compuestos tiene una estructura química y unas propiedades diferentes, que les hacen ser más o menos susceptibles a los tratamientos de remediación y pueden ser eliminados del suelo por diferentes vías.

La mayoría de los componentes del petróleo tienen una solubilidad muy baja, este hecho limita las concentraciones de contaminantes disueltos en las aguas subterráneas. Los compuestos de mayor tamaño generalmente tienen una solubilidad menor que los de bajo peso molecular, por lo que estos últimos están presentes en el agua subterránea en concentraciones más elevadas que los de mayor tamaño (The Risk Assessment Information System, 2015). Un compuesto con alta solubilidad en agua tiene una menor tendencia a ser adsorbido por el suelo y está más disponible para ser eliminado del suelo por los agentes de remediación.

Presencia de microorganismos

Los suelos naturales contienen un gran número de microorganismos, tales como: bacterias, algas, hongos o protozoos. Las bacterias son el grupo más numeroso y el más relevante desde el punto de vista bioquímico. Ellas son las principales responsables de la biorremediación de los hidrocarburos del petróleo presentes en los suelos contaminados (Varjani, 2017).

pH del agua

El pH es un parámetro que se emplea para medir la acidez o alcalinidad de una disolución. Algunos valores del pH del agua subterránea pueden favorecer, o dificultar, la actividad de los microorganismos (Boopathy, 2000) o ciertas reacciones químicas (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Temperatura del agua

Al igual que el pH, la temperatura del agua subterránea afecta directamente a la actividad de los microorganismos y a las reacciones químicas que se dan en el suelo, además de a la solubilidad.

Concentración de hierro disuelto

Los iones de hierro disueltos en el agua pueden reaccionar con los fosfatos, que habitualmente se añaden como nutrientes durante el proceso de biorremediación, o con el dióxido de carbono producido durante la respiración aeróbica de los microorganismos presentes en el suelo. Los productos de estas reacciones afectan negativamente a la operación del sistema de biorremediación in situ.

La reacción del hierro con los fosfatos o el dióxido de carbono da lugar a la formación de precipitados insolubles que pueden taponar los poros del suelo y dificultar el paso del agua subterránea, con lo que se disminuye la permeabilidad del suelo.

A continuación, se van a analizar cómo afectan los parámetros anteriores a cada uno de los tres sistemas de remediación estudiados.

7.2.1. Lavado con surfactantes

El lavado con surfactantes consiste en inyectar líquido (agua con surfactantes) en el suelo y, al atravesarlo, disolver a los contaminantes, que sufren un arrastre, para después ser bombeados hacia la superficie (Son et al., 2003). En la superficie se trata a la mezcla de agua subterránea contaminada y líquido extractante y, a veces, se inyecta de nuevo (recirculación).

Debido a que la circulación del fluido extractante es un mecanismo fundamental para el proceso de lavado, la textura del suelo es un parámetro que debe ser tenido en cuenta durante el diseño del tratamiento (Karthick et al., 2019). Cuando el suelo tiene un elevado contenido de partículas de pequeño tamaño disminuye la permeabilidad del suelo, lo que dificulta el flujo de la disolución de surfactante y disminuye la eficacia del tratamiento. Se ha demostrado, en esta Tesis Doctoral y en otros estudios (Lee et al., 2002), que si la textura del suelo es tal que se supera el 80% en contenido en limos y arcillas, el rendimiento del lavado con surfactantes es bajo.

Por otro lado, se recomienda el lavado con surfactantes cuando el grado de contaminación por hidrocarburos es superior a 3.000 mg/kg de suelo. Con elevados niveles de contaminación el tratamiento con surfactantes es económicamente más eficiente que cuando se emplean oxidantes. Los surfactantes, además de solubilizar a los compuestos orgánicos hidrófobos, también facilitan su desorción de los poros y de la materia orgánica del suelo (West and Harwell, 1992). Por todo lo anterior, se

recomienda el tratamiento con surfactantes en suelos con elevadas concentraciones de hidrocarburos del petróleo, especialmente, cuando el porcentaje de partículas pequeñas en el suelo es bajo.

7.2.2. Oxidación química

La oxidación química in situ consiste en la inyección de una solución de oxidantes directamente en la zona contaminada (Siegrist et al., 2011). Si se aplica la suficiente cantidad de oxidantes y se deja transcurrir el tiempo necesario, los oxidantes químicos son capaces de transformar a los hidrocarburos del petróleo en sustancias que no pongan en riesgo la seguridad del medio ambiente (como dióxido de carbono y agua) (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005).

La viabilidad de un proyecto de remediación mediante el uso de oxidantes químicos depende de múltiples factores (figura 74).

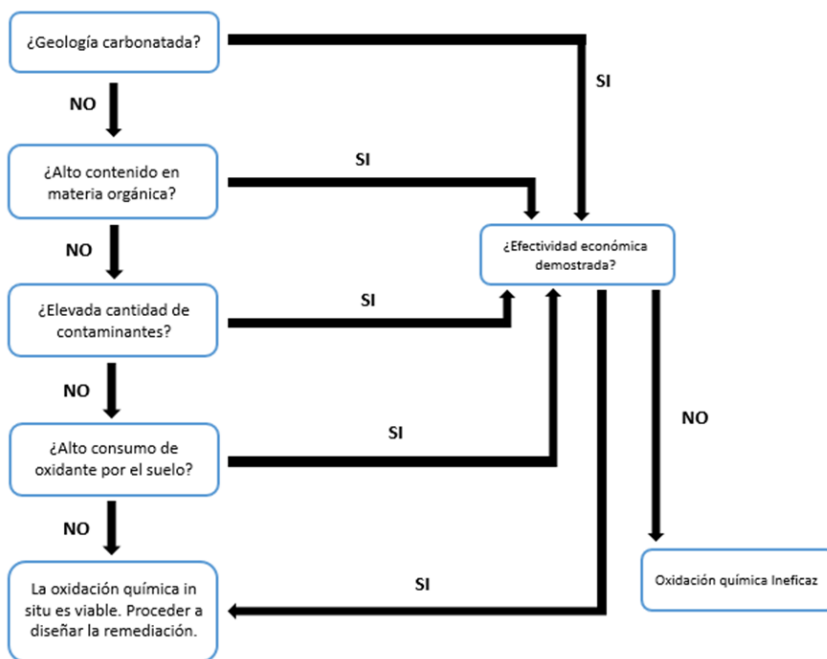


Figura 74. Diagrama de evaluación de la efectividad de la oxidación química.

Para asegurar la viabilidad de un proyecto de remediación de suelo contaminado con hidrocarburos, mediante oxidación química es de vital importancia comprobar que el oxidante liberado en el suelo será utilizado para destruir a los compuestos orgánicos contaminantes.

En este tipo de tratamiento es necesario determinar las concentraciones de carbonatos y materia orgánica que contiene el suelo. Estos componentes son especialmente reactivos con los oxidantes químicos y pueden llegar a consumir grandes cantidades del oxidante (City Chlor, 2013), haciendo inviable la remediación por los altos costes de los reactivos necesarios.

La concentración de materia orgánica que contiene un suelo normal suele estar situada entre 1 y 3,5%. En esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo experimentos que confirman que cuando el contenido de materia orgánica del suelo es superior al 2,5-5% es desaconsejable el uso de oxidantes, debido al consumo improductivo de este (una parte importante del oxidante reacciona con la materia orgánica del suelo y no con los hidrocarburos del petróleo).

También se requiere conocer el nivel de contaminación por hidrocarburos presente en el terreno. En general, la oxidación química es un método que solo se recomienda cuando existe una contaminación limitada de hidrocarburos en el suelo (menor de 2.000-3.000 mg de hidrocarburo/kg de suelo). En el caso de un alto grado de contaminación en el suelo por hidrocarburos hay otros métodos de remediación in situ que son mejores económicamente que la oxidación química (como, por ejemplo, el lavado con surfactantes).

La capacidad de oxidación de los distintos tipos de oxidantes (permanganato, agua oxigenada, etc.) que se emplean en la remediación de suelos depende del tipo de hidrocarburo presente en el terreno. Así, por ejemplo, en ensayos realizados en esta Tesis Doctoral se ha podido demostrar que el permanganato es el mejor oxidante, si lo que se desea es reducir la concentración de hidrocarburos aromáticos. En cambio, si lo que se quiere es eliminar BTEX, el persulfato es el oxidante con el que se han obtenido los mejores resultados.

A modo de resumen, se puede indicar que el tratamiento por oxidación química de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo está recomendado en suelos con pocos carbonatos y materia orgánica y cuando los niveles de contaminación por hidrocarburos no son elevados y, que en general, es recomendable realizar un

estudio económico comparativo del tratamiento por oxidación química con otros los tipos de tratamientos.

7.2.3. Biorremediación

La biorremediación “in situ” es un tipo de tratamiento de suelos que busca favorecer el crecimiento de microorganismos (especialmente bacterias) para incrementar la biodegradación de los hidrocarburos del petróleo presentes en la zona contaminada (Das and Chandran, 2011).

En la figura 75 se indican los diversos parámetros (relacionados tanto con el suelo como con la naturaleza de la contaminación) que hay que considerar en la evaluación de la efectividad de la biorremediación.

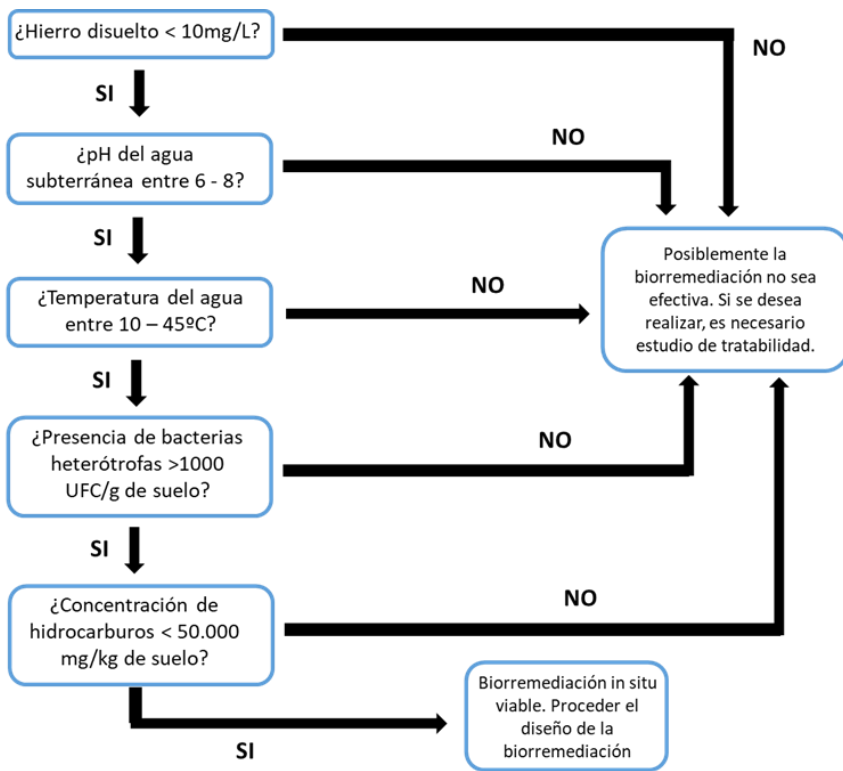


Figura 75. Diagrama de evaluación de la efectividad de la biorremediación.

Altos contenidos de hierro disuelto en el agua subterránea son perjudiciales porque al reaccionar con otros compuestos químicos puede crear componentes insolubles que disminuyen la permeabilidad del suelo (Fan et al., 2011). Una concentración de hierro disuelto de 10 – 20 mg/L es la máxima recomendable en un proceso de biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo.

Valores extremos del pH en el agua subterránea dificultan la actividad microbiana. En los procesos de biorremediación se recomiendan valores de pH en el agua entre 6 y 8, aunque generalmente son aceptables valores entre 5 y 10 (Aislabe et al., 2006).

El crecimiento bacteriano está en relación directa con la temperatura. La actividad de los microorganismos baja notablemente con temperaturas inferiores a 10°C y entre 4 y 5°C cesa casi por completo. Las bacterias que más contribuyen en la degradación de los hidrocarburos del petróleo tienen un rango adecuado de temperatura entre 10 y 45°C (Chandra et al., 2013).

En un suelo que ha sido contaminado se produce un proceso de selección entre los seres que viven en él (McDonald et al., 2006). En primer lugar, se da un proceso de aclimatación donde los microorganismos tratan de adaptarse a las nuevas condiciones del medio. Los que más rápido se aclimatan, son los consiguen hacer crecer más rápidamente a sus poblaciones. La contaminación provoca una alteración en el medio que hace que cambien las poblaciones de microorganismos. Los organismos que mejor toleran esos cambios son, generalmente, los que son capaces de usar a los contaminantes como fuente de alimento, con lo que contribuyen a la degradación de los hidrocarburos del petróleo. Para analizar si estos microorganismos están presentes en el suelo son necesarios análisis de laboratorio que cuantifiquen el número de microorganismos heterótrofos totales y microorganismos degradadores de bacterias. Lo normal es que en el suelo haya muchos microorganismos, 10^7 unidades formadoras de colonias (UFC) por gramo de suelo (Sarkar et al., 2005). Las bacterias heterótrofas están en todos los suelos, si hay una concentración menor de 1.000 UFC/ g de suelo puede ser un indicativo de una falta de oxígeno o de algún nutriente o la existencia de algún compuesto tóxico. Una concentración de más 1.000 UFC/g de suelo se considera buena y entre 100-1.000 UFC/g de suelo es aceptable (Hernández-Espriú et al., 2013). En cambio, concentraciones menores son indicativas de que la biorremediación in situ no será un método eficaz de restauración.

Altas concentraciones de hidrocarburos del petróleo en el suelo pueden llegar a ser tóxicas o inhibir el crecimiento de las poblaciones microbianas encargadas de degradar la contaminación. Concentraciones superiores a 50.000 mg de hidrocarburos/kg de suelo se consideran que no son adecuadas para la biorremediación in situ (USEPA, 1996a).

7.3. Métodos de ensayo para el diseño del sistema de remediación

Una vez que se ha seleccionado (de acuerdo con la información incluida en los apartados 7.1. y 7.2.) el método más adecuado para la remediación de un suelo situado en una localización concreta, el paso siguiente será definir, para el método seleccionado, las condiciones operatorias más adecuadas para obtener la mayor eficacia en la eliminación de hidrocarburos de un suelo contaminado.

En la metodología (capítulo III de esta Tesis Doctoral) se han descrito un conjunto de métodos de ensayo en laboratorio, que son de gran ayuda para establecer las condiciones operatorias en cada uno de los tres métodos de recuperación de suelos estudiados: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación. Se debe determinar el tipo de producto a usar, la cantidad y la concentración.

7.4. Control del proceso de remediación seleccionado

Mientras que se está empleando un método de remediación de suelos es necesario controlar su evolución, para comprobar si los productos añadidos están actuando correctamente y si se está produciendo una disminución efectiva de los hidrocarburos en el suelo.

A causa de los altos costes asociados, generalmente no se realiza el control del proceso de remediación mediante el análisis de la evolución de la concentración de hidrocarburos en el suelo (solo se determina la concentración, como verificación final, al concluir el proyecto de remediación), sino que se controlan las zonas saturadas y no saturadas, en concreto, el control se realiza sobre el aire de la zona no saturada y sobre el agua en la zona saturada (Department of Environmental Protection, 2017).

A continuación, se indican los parámetros que se deben controlar (en las zonas saturadas y no saturadas) para cada uno de los tres tipos de procesos de remediación estudiados

7.4.1. Lavado con surfactantes

Cuando el método de recuperación que se están empleando es el lavado con surfactantes, el control de la zona no saturada se realiza analizando, en el aire de esta zona, la concentración de los hidrocarburos volátiles mediante un detector portátil de fotoionización (PID, por sus siglas en inglés). De esta manera se cuantifica la reducción de hidrocarburos en la zona no saturada, tras el tratamiento con surfactantes. La primera medición, generalmente se hace una semana después de haber comenzado el tratamiento y luego se realizan mediciones mensuales.

El control de la zona saturada se realiza mediante análisis en el agua subterránea que se bombea al exterior. Durante el proceso de lavado con surfactantes y, tras este lavado, es necesario controlar: el nivel freático y las concentraciones de surfactantes y de hidrocarburos.

El nivel freático se mide tras la inyección de surfactantes y a la primera semana y, luego, el control se suele hacer mensualmente. Es importante que se realice el control del nivel freático para asegurar que los procesos de bombeo e infiltración están funcionando según lo esperado (Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Implementation Manual, 2003).

Las mediciones de la concentración de surfactantes se pueden realizar de diversas maneras, una de las más sencillas y, que se puede hacer "in situ", es medir la conductividad eléctrica del agua subterránea bombeada. Esta técnica solo es aplicable si los surfactantes empleados son iónicos. La medida de la concentración de surfactantes es una información necesaria para saber si están llegando hasta la zona donde se concentra la contaminación y que lo está haciendo en las cantidades deseadas (SEAR Implementation Manual, 2003). La cuantificación de surfactantes en el agua subterránea se suele hacer tras la primera semana de la inyección y, después, mensualmente.

Para controlar el paso de los hidrocarburos de la matriz del suelo al agua se deben analizar los niveles de hidrocarburos en el agua bombeada, esta medida se suele hacer tras la primera semana de la inyección de surfactantes y, a partir de esa medición, trimestralmente.

7.4.2. Oxidación química

En el aire de la zona no saturada se deben analizar los niveles de hidrocarburos volátiles, de la misma manera que se ha explicado en el apartado anterior (lavado

con surfactantes) (Department of Environmental Protection, 2017) y, también se debe analizar la concentración de dióxido de carbono. Un aumento en la concentración de dióxido de carbono es una evidencia clara de que se está produciendo la oxidación química de los hidrocarburos del petróleo (Department of Environmental Protection, 2017). Las mediciones en el aire de la zona no saturada generalmente se realizan tras una semana de la iniciación del tratamiento y, después, mensualmente.

En el agua de la zona saturada se deben de medir: la concentración de oxidante, el nivel freático, la concentración de catalizadores y/o quelantes, el pH y las concentraciones de metales y de hidrocarburos.

Se debe determinar la concentración de oxidante en el agua subterránea bombeada para comprobar que durante el tratamiento se está consumiendo oxidante, pero que aún queda suficiente para proseguir con el proceso de oxidación (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). Es de señalar que uno de los oxidantes utilizados, el permanganato, tiene un intenso color en disolución, por lo que su presencia es fácilmente detectable en el agua subterránea.

También es necesario, como en el caso del lavado con surfactantes, la medida del nivel freático, para comprobar que el sistema de remediación no está afectando a las condiciones hidráulicas de la zona.

En ocasiones, dependiendo del oxidante seleccionado, también es recomendable medir la concentración de catalizadores y/o quelantes en el agua subterránea (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005). También es frecuente que se mida el pH del agua, ya que los oxidantes empleados pueden provocar fuertes variaciones del pH (The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005), aunque en condiciones normales no se suelen producir, debido a la capacidad tamponadora del suelo.

Todos los parámetros anteriores se suelen medir tras la primera semana del tratamiento y, después, mensualmente.

También, durante aproximadamente los tres primeros meses, es aconsejable analizar las concentraciones de metales en el agua bombeada, en especial si se ha detectado una caída pronunciada del pH y si el suelo es rico en metales (The

Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005).

Por último, cada tres meses, se debe analizar la concentración de hidrocarburos en el agua bombeada.

7.4.3. Biorremediación

Una vez iniciado el proceso de biorremediación, se debe analizar mensualmente en el aire de la zona no saturada: las concentraciones oxígeno y dióxido de carbono, la humedad y la concentración de hidrocarburos volátiles.

La determinación de la concentración de dióxido de carbono es necesaria para confirmar que el proceso de biorremediación se está produciendo adecuadamente (es esperable un incremento de los niveles de dióxido de carbono como producto del metabolismo microbiano) (Kucharzyk and Rosansky, 2018). Determinar los niveles de oxígeno y de humedad relativa sirve para comprobar que la circulación del aire es la adecuada (porque se suministra suficiente oxígeno a los microorganismos aerobios) y que el suelo no se está secando (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003).

Las concentraciones de hidrocarburos volátiles se miden, al igual que en los casos anteriores, con un PID.

En el agua de la zona saturada se debe medir semanalmente: el nivel freático del acuífero, la concentración del aceptor de electrones (oxígeno), los niveles de nutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio), el pH y la conductividad. Todos estos análisis son necesarios para comprobar si se mantiene el medio en las condiciones más adecuadas para favorecer la actividad de los microorganismos (Department of Environmental Protection, 2017).

Además de los análisis anteriores, mensualmente se deberá realizar un recuento de bacterias y determinar los niveles de metabolitos que son los restos de la actividad bacteriana, y pueden ser medidos como carbono orgánico disuelto (COD). Por último, trimestralmente se deberá medir la concentración de hidrocarburos del petróleo en el agua subterránea bombeada.

V. CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se ha realizado un amplio estudio acerca de la remediación in situ de suelos contaminados por hidrocarburos derivados del petróleo mediante las técnicas: lavado con surfactantes, oxidación química y biorremediación. A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas.

Suelos naturales.

- Los resultados de los análisis de los suelos naturales, empleados en esta Tesis Doctoral, han confirmado que estos suelos no tenían ninguna contaminación previa por hidrocarburos derivados del petróleo.

Suelos tras ser contaminados.

- La concentración total de los hidrocarburos (>C6-C35) en los suelos tras ser contaminados con una mezcla de diésel y gasolina es de 8530 mg/kg de suelo, de las cuales 5360 mg/kg corresponden a los hidrocarburos alifáticos y el resto, 3170 mg/kg, son hidrocarburos aromáticos.
- Las fracciones más abundantes en los suelos contaminados son las correspondientes a >C16-C21 y >C12-C16, que son las fracciones mayoritarias en el combustible diésel. Las siguientes fracciones con las concentraciones más elevadas son >C6-C8 y >C8-C10 que son las principales fracciones de la gasolina.

Lavado con surfactantes de los suelos contaminados.

- Los porcentajes de eliminación de hidrocarburos de los suelos se incrementan al aumentar las concentraciones de los surfactantes empleados. El surfactante con el que se obtienen el mayor rendimiento es el SBDS (con el que se alcanza un porcentaje de eliminación próximo al 70%).
- Los surfactantes que mejor eliminan a los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) son los no iónicos (Brij 35 y Tween 80).
- El rendimiento en la eliminación de hidrocarburos es, en general, menor

cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas en el suelo: los mayores porcentajes de eliminación se alcanzan con el suelo que tiene el mayor contenido en partículas gruesas (arena, >0,05-2 mm), seguido del suelo rico en limo (0,002-0,05mm) y, por último, el que contiene el mayor porcentaje de arcilla (<0,002 mm).

- La variación en la concentración de materia orgánica en el suelo, en el rango ensayado (0 – 5 %), es un factor poco relevante en los rendimientos de eliminación de hidrocarburos del petróleo por surfactantes.
- Los hidrocarburos derivados del petróleo de cadenas más cortas se desorben mejor (alcanzan mayores porcentajes de eliminación) que los de cadenas más largas. También se observa que los compuestos aromáticos se desorben ligeramente mejor que los alifáticos.
- Cuando se emplean mezclas de surfactantes (SDBS con Brij 35 y SDBS con Tween 80) se obtienen mayores porcentajes de eliminación de hidrocarburos que cuando se usa un solo surfactante. La mezcla de surfactantes con la que se consiguieron los mejores resultados fue la de SDBS con Brij 35 (68% para los hidrocarburos totales y en torno al 80% para los BTEX y ETBE).

Oxidación química de los suelos contaminados.

- Los mayores porcentajes de eliminación de hidrocarburos totales (>C6-C35) se obtienen cuando se emplean las concentraciones más altas de los oxidantes: permanganato (5%) y agua oxigenada (4%). En el caso del persulfato, se obtiene que el rendimiento varía poco al superar la concentración del 10%. El oxidante con el que se obtiene el mayor rendimiento de eliminación de los hidrocarburos totales es el permanganato (55%), seguido del persulfato (43%) y del agua oxigenada (33%).
- Los hidrocarburos derivados del petróleo de cadenas más cortas se eliminan mejor por oxidación que los de cadenas más largas. También se observa que los compuestos aromáticos se eliminan mejor que los alifáticos, en especial cuando se emplea permanganato como oxidante.
- Mediante oxidación química se alcanzan elevados porcentajes de eliminación de los BTEX y de ETBE de los suelos. Siendo el persulfato el

oxidante con el que se logran los mayores rendimientos (entorno al 100%).

- Una disminución en el tamaño de las partículas que forman el suelo da lugar a una reducción en el porcentaje de eliminación de los hidrocarburos. En un suelo rico en limos y, especialmente en arcillas, se reduce la capacidad de los oxidantes: permanganato y persulfato para eliminar a los hidrocarburos. En cambio, con el agua oxigenada aumenta la eficacia en el suelo con alto contenido en arcillas, posiblemente debido a una mayor formación de radicales hidroxilos, causada por la catálisis que provocan los óxidos metálicos procedentes del suelo.
- Un incremento en la concentración de materia orgánica en el suelo causa una disminución del rendimiento del permanganato en la oxidación de los hidrocarburos en el suelo, ya que se produce un consumo improductivo de permanganato para oxidar a la materia orgánica del suelo. Este efecto (disminución del rendimiento) no se observa en los oxidantes persulfato y agua oxigenada, en los que la presencia de la materia orgánica del suelo (en el rango estudiado, 0-5%) favorece la formación de radicales oxidantes (inducidos por la formación de quelatos, Fe-MO), que ayudan a la oxidación de los hidrocarburos del suelo.

Biorremediación de suelos contaminados.

- La degradación de los hidrocarburos aumenta a medida que se incrementa el tiempo de biorremediación. El caso en el que la diferencia se hace más notable es para los compuestos de tamaño >C10-C12, donde, al pasar de la semana 2 a la 20, se produce un incremento del 43% al 88%.
- En los ensayos realizados con muestras a las que solo se les ha añadido agua se ha producido una importante eliminación de los hidrocarburos totales (51,3% a las 20 semanas), de lo que se deduce que los mecanismos naturales de biodegradación son capaces de eliminar una gran parte de los hidrocarburos presentes en el suelo.
- En las muestras tratadas con las disoluciones de biorremediación se alcanzan porcentajes de eliminación de hidrocarburos totales (a las 20 semanas) entre el 65,4% y el 79,1%, que superan claramente al obtenido en la muestra tratada solo con agua (51,3%).
- Las muestras de suelos tratadas con los efluentes a los que se les ha

añadido nutrientes (NPK) alcanza mayores porcentajes de biorremediación que sus homólogas tratadas sin NPK.

- El efluente que mayor biodegradación de los hidrocarburos del petróleo alcanza es el procedente del Reactor Biológico de la Refinería + NPK, es decir, el que aúna las estrategias de bioestimulación (adición de microorganismos capaces de biodegradar a los hidrocarburos) y bioaumentación (adición de nutrientes).
- Los porcentajes de eliminación de los hidrocarburos más ligeros obtenidos mediante biorremediación son claramente superiores a los que se alcanzan con los más pesados. Por ejemplo, a las 20 semanas, se alcanza un porcentaje medio de degradación de los hidrocarburos >C6-C10 del 98% y para los de cadena más larga (>C10-C35) solo se consigue un porcentaje en torno al 55%.
- La biodegradación de los derivados de los hidrocarburos del petróleo con las disoluciones de biorremediación estudiados se ajusta a una cinética de segundo orden, con coeficientes de determinación (R^2) entre 0,88 y 0,98.
- Las muestras que, a las 20 semanas de tratamiento, presentan la mayor actividad de la enzima catalasa son las tratadas con los efluentes de los reactores y decantadores de Cepsa y Refinería las que se les ha añadido NPK.

Guía para la selección de métodos de remediación in situ:

- En el plan de remediación se debe tener en cuenta todo el conjunto del área contaminada, tanto el suelo (zonas saturada y no saturada), como el agua subterránea.
- La permeabilidad es el parámetro más importante para decidir si el tratamiento de remediación de un suelo debe ser in situ o ex situ. Cuando la permeabilidad del suelo es mayor de 10^4 cm/s, generalmente es recomendable utilizar tratamientos in situ.
- Se recomienda el tratamiento mediante lavado con surfactantes en suelos con una contaminación elevada por hidrocarburos del petróleo (>3.000 mg/kg de suelo) y, especialmente, cuando el suelo contiene bajos porcentajes de partículas de pequeño tamaño.

- El tratamiento por oxidación química de suelos contaminados por hidrocarburos del petróleo está recomendado en suelos con bajos contenidos previos de materia orgánica y de carbonatos (para evitar un consumo improductivo de los oxidantes) y cuando los niveles de contaminación por hidrocarburos no son elevados (menores de 2.000 a 3.000 mg/kg de suelo).
- Las condiciones más adecuadas para el tratamiento de suelos mediante biorremediación son: 1) que el suelo tenga un elevado contenido previo de microorganismos capaces de biodegradar a los hidrocarburos (>1.000 UFC/g de suelo), 2) que el agua subterránea en contacto con los hidrocarburos tenga: pH entre 6 y 8, temperatura entre 10 y 45°C y concentración de hierro disuelto menor de 10 mg/L y 3) que la contaminación por hidrocarburos no sea elevada (altas concentraciones de hidrocarburos pueden llegar a ser tóxicas o inhibir el crecimiento de los microorganismos).

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Abbasian, F., Lockington, R., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2015. A Comprehensive Review of Aliphatic Hydrocarbon Biodegradation by Bacteria. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 176, 670–699. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1603-5>
- Abe, S., Seno, M., 1987. Biodegradation of sodium linear alkylbenzenesulfonates evaluated with a soil perfusion method. *J. Am. oil Chem. Soc.* 64, 148–152. <https://doi.org/10.1007/BF02546271>
- Abed, R.M.M., Al-kharusi, S., Al-hinai, M., 2015. Effect of biostimulation , temperature and salinity on respiration activities and bacterial community composition in an oil polluted desert soil. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 98, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.11.018>
- Abed, R.M.M., Al-sabahi, J., Al-maqrashi, F., Al-habsi, A., 2014. Characterization of hydrocarbon-degrading bacteria isolated from oil-contaminated sediments in the Sultanate of Oman and evaluation of bioaugmentation and biostimulation approaches in microcosm experiments. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 89, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.006>
- Abel, P.D., 1978. Mortality patterns in trout (*Salmo trutta* and *S. gairdneri*) exposed to an anionic detergent in relation to concentration and mechanisms of toxic action. *Freshw. Biol.* 8, 497–503. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1978.tb01472.x>
- Abu-Ghunmi, L., Badawi, M., Fayyad, M., 2014. Fate of Triton X-100 Applications on Water and Soil Environments : A Review. *J. Surfactants Deterg.* 17, 833–838. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1584-3>
- Abu-zreig, M., Rudra, R.P., 1999. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil. *J. Contam. Hydrol.* 36, 249–263.
- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of Electrokinetic Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2638–2647. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- Acosta, E., Tran, S., Uchiyama, H., Sabatini, D.A., Harwell, J.H., 2002. Formulating chlorinated hydrocarbon microemulsions using linker molecules. *Environ.*

- Sci. Technol. 36, 4618–4624. <https://doi.org/10.1021/es0158859>
- Agamuthu, P., Tan, Y.S., Fauziah, S.H., 2013. Bioremediation of hydrocarbon contaminated soil using selected organic wastes. *Procedia Environ. Sci.* 18, 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.094>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2015. Toxicological Profile for Toluene. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2010. Toxicological Profile for Ethylbenzene. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2007a. Toxicological Profile for Benzene. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2007b. Toxicological Profile for Xylenes. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1996a. Toxicological profile for Automotive Gasoline. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1996b. Toxicological profile for HAPs. Atlanta, GA U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv.
- Ahel, M., Giger, W., Koch, M., 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Res.* 28, 1131–1142.
- Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J., 2010. Persulfate activation by subsurface minerals. *J. Contam. Hydrol.* 115, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.002>
- Ahn, S., Peterson, T.D., Righter, J., Miles, D.M., Tratnyek, P.G., 2013. Disinfection of ballast water with iron activated persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11717–

11725. <https://doi.org/10.1021/es402508k>
- Aislabie, J., Saul, D.J., Foght, J.M., 2006. Bioremediation of hydrocarbon-contaminated polar soils. *Extremophiles* 10, 171–179. <https://doi.org/10.1007/s00792-005-0498-4>
- Alaska Statement of Cooperation Working Group, 2006. Hydrocarbon Characterization for Use in the Hydrocarbon Risk Calculator and Example Characterizations of Selected Alaskan Fuels. Tech. Backgr. Doc. Recomm.
- Andrade, L.N., Araujo, S.F., Matos, A.T., Henriques, A.B., Oliverira, L.C., Souza, P.P., Chagas, P., Leao, M.M.D., Amorim, C.C., 2017. Performance of different oxidants in the presence of oxisol: Remediation of groundwater contaminated by gasoline/ethanol blend. *Chem. Eng. J.* 308, 428–437.
- Andreoni, V., Gianfreda, L., 2007. Bioremediation and monitoring of aromatic-polluted habitats. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 287–308. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1018-5>
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., 2003. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>
- Anna, M.S., Soriano, A.U., Gomes, A.C., Menezes, E.P., Le, M., Denise, G., Freire, M.G., Jr, N.P., 2007. Use of biosurfactant in the removal of oil from contaminated sandy soil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 687–691. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Araruna, J.T., Portes, V.L.O., Soares, A.P.L., Silva, M.G., Sthel, M.S., Schramm, D.U., Tibana, S., Vargas, H., 2004. Oil spills debris clean up by thermal desorption. *J. Hazard. Mater.* 110, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.054>
- Asvapathanagul, P., Malakul, P., O'Haver, J., 2005. Adsolubilization of toluene and acetophenone as a function of surfactant adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 292, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.064>
- Atlas, R.M., 1995. Petroleum Biodegradation and Oil Spill Bioremediation. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 178–182.
- Atlas, R.M., 1991. Microbial hydrocarbon degradation-bioremediation of oil spills.

- J. Chem. Technol. Biotechnol. 52, 149–156.
- Atlas, R.M., Bartha, R., 1972. Degradation and mineralization of petroleum in sea water: Limitation by nitrogen and phosphorous. *Biotechnol. Bioeng.* 45, 180.
- Barbaro, J.R., Barker, J.F., 2000. Controlled field study on the use of nitrate and oxygen for bioremediation of a gasoline source zone. *Bioremediat. J.* 4, 259–270. <https://doi.org/10.1080/10889860091114239>
- Bautista, L.F., Sanz, R., Molina, M.C., González, N., Sánchez, D., 2009. Effect of different non-ionic surfactants on the biodegradation of PAHs by diverse aerobic bacteria. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 63, 913–922. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.06.013>
- Bear, J., Sun, Y., 1998. Optimization of pump-treat-inject (PTI) design for the remediation of a contaminated aquifer: Multi-stage design with chance constraints. *J. Contam. Hydrol.* 29, 225–244. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00023-5)
- Benke, G.M., Brown, N.M., Walsh, M.J., Drotman, R.B., 1977. Safety testing of alkyl polyethoxylate nonionic surfactants. I. Acute effects. *Food Cosmet. Toxicol.* 15, 309–318. [https://doi.org/10.1016/S0015-6264\(77\)80202-2](https://doi.org/10.1016/S0015-6264(77)80202-2)
- Benner, M.L., Mohtar, R.H., Lee, L.S., 2002. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. *J. Hazard. Mater.* 95, 305–329. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00144-9)
- Berna, J.L., Cassani, G., Hager, C.D., Rehman, N., López, I., Schowanek, D., Steber, J., Taeger, K., Wind, T., 2007. Anaerobic Biodegradation of Surfactants – Scientific Review. *Tenside surfactants Deterg.* 44, 312–347.
- Bissey, L.L., Smith, J.L., Watts, R.J., 2006. Soil organic matter-hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton’s reagent). *Water Res.* 40, 2477–2484. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.009>
- Bode, H., Ernst, R., Arditti, J., 1978. Biological effects of surfactants, III hydra as a highly sensitive assay animal. *Environ. Pollut.* 17, 175–185. [https://doi.org/10.1016/0013-9327\(78\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0013-9327(78)90035-6)
- Bogan, B.W., Trbovic, V., 2003. Effect of sequestration on PAH degradability with

- Fenton's reagent: Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *J. Hazard. Mater.* 100, 285–300. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00134-1)
- Boopathy, R., 2000. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresour. Technol.* 74, 63–67. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00144-3)
- Bragg, J.R., Prince, R.C., Harner, J.E., Atlas, R.M., 1994. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. *Nature* 370, 621–628.
- Brillas, E., Calpe, J.C., Cabot, P.L., 2003. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Appl. Catal. B Environ.* 46, 381–391. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00266-2)
- Britton, L.N., 1998. Surfactants and the environment. *J. Surfactants Deterg.* 1, 109–117. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1984.tb00371.x>
- Brown, G.S., Barton, L.L., Thomson, B.M., 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Manag.* 23, 737–740.
- Brownawell, B.J., Chen, H., Zhang, W., Westall, J.C., 1997. Sorption of Nonionic Surfactants on Sediment Materials. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1735–1741. <https://doi.org/10.1021/es960692k>
- Burd, G., Ward, O.P., 1996. Bacterial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on agar plates: the role of biosurfactants. *Biotechnol. Tech.* 10, 371–374.
- Burke, B., Olavesen, A.H., Curtis, C.G., Powell, G.M., 1976. The Biodegradation of the Surfactant Undecyl Sulphate. *Xenobiotica* 6, 667–678. <https://doi.org/10.3109/00498257609151679>
- Buttar, H.S., Swierenga, S.H.H., Matula, T.I., 1986. Evaluation of the cytotoxicity and genotoxicity of the spermicides nonoxynol-9 and octoxynol-9. *Toxicol. Lett.* 31, 65–73.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, C., 2002. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Nonylphenol and its Ethoxylates.
- Canton, J.H., Slooff, W., 1982. Substitutes for phosphate containing washing products: their toxicity and biodegradability in the aquatic environment.

- Chemosphere 11, 891–907.
- Cardwell, R.D., Woelke, C.E., Carr, M.I., Sanborn, E., 1978. Variation in toxicity tests of bivalve mollusc larvae as a function of termination technique. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 20, 128–134. <https://doi.org/10.1007/BF01683496>
- Cardwell, R.D., Woelke, C.E., Carr, M.I., Sanborn, E., 1977. Appraisal of a Reference Toxicant for Estimating the Quality of Oyster Larvae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18, 719–725.
- Ceschia, E., Harjani, J.R., Liang, C., Ghoshouni, Z., Andrea, T., Brown, R.S., Jessop, P.G., 2014. Switchable anionic surfactants for the remediation of oil-contaminated sand by soil washing. *RSC Adv.* 4, 4638–4645. <https://doi.org/10.1039/c3ra47158f>
- Chaîneau, C.H., Morel, J.L., Oudot, J., 1995. Microbial Degradation in Soil Microcosms of Fuel Oil Hydrocarbons from Drilling Cuttings. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1615–1621. <https://doi.org/10.1021/es00006a027>
- Chaîneau, C.H., Rougeux, G., Yéprémian, C., Oudot, J., 2005. Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1490–1497. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.01.012>
- Chandra, S., Sharma, R., Singh, K., Sharma, A., 2013. Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon. *Ann. Microbiol.* 63, 417–431. <https://doi.org/10.1007/s13213-012-0543-3>
- Chen, C.T., Tafuri, A.N., Rahman, M., Foerst, M.B., Chen, C.T., Tafuri, A.N., Rahman, M., Foerst, M.B., 1998. Chemical oxidation treatment of petroleum contaminated soil using Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Heal.* 33, 987–1008. <https://doi.org/10.1080/10934529809376772>
- Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A., Dobbs, G.M., 2001. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater. B*, 171–186.
- Chen, K., Chang, Y., Chiou, W., 2015. Remediation of diesel-contaminated soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community : a comparison study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1002/jctb.4781>

- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y., 2016. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 284, 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., Liu, Y., 2018. Tween 80 surfactant-enhanced bioremediation: toward a solution to the soil contamination by hydrophobic organic compounds. *Crit. Rev. Biotechnol.* 38, 17–30. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1311296>
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., Liu, Y., 2017. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chem. Eng. J.* 314, 98–113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.135>
- Chlou, C.T., Porter, P.E., Schmedding, D.W., 1983. Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic. *Environ. Sci. Technol.* 17, 227–231. <https://doi.org/10.1021/es00110a009>
- City Chlor, 2013. Code of Good Practice: In-Situ chemical oxidation 1–112.
- Collins, C.D., 2007. Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons. *Methods Biotechnol.* 23, 99–108. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-098-0_8
- Comunidad de Madrid, 2006. Guía de tecnologías de recuperación de suelos contaminados.
- Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del territorio, 2016. Programa andaluz de suelos contaminados 2016-2021.
- CORES, 2019. Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos.
- Costa, A.S., Romão, L.P.C., Araújo, B.R., Lucas, S.C.O., Maciel, S.T.A., Wisniewski Jr., A., Alexandre, M.R., 2012. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresour. Technol.* 105, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.096>
- Cowan-Ellsberry, C., Belanger, S., Dorn, P., Dyer, S., McAvoy, D., Sanderson, H., Versteeg, D., Ferrer, D., Stanton, K., 2014. Environmental Safety of the Use of Major Surfactant Classes in North America. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*

- 44, 1893–1993. <https://doi.org/10.1080/10739149.2013.803777>
- Crimi, M.L., Taylor, J., 2007. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil Sediment Contam.* 16, 29–45. <https://doi.org/10.1080/15320380601077792>
- D. Ellis, W., 1985. Treatment of Contaminated Soils with Aqueous surfactants.
- Das, N., Chandran, P., 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol. Res. Int.* 1–13. <https://doi.org/10.4061/2011/941810>
- Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* 65, 707–739. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.10.038>
- Daugulis, A., McCracken, C., 2005. Microbial degradation of high and low molecular weight polyaromatic hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor by two strains of *Sphingomonas* sp. *Biotechnol. Lett.* 25, 1441–1444.
- Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados, 2015. . *Bol. Of. la Junta Andalucía* 28–64.
- Department of Environmental Protection, N.J., 2017. In Situ Remediation: Design Considerations and Performance Monitoring Technical Guidance Document 1–148.
- Desforges, J.W., Sonne, C., Levin, M., Siebert, U., Guise, S. De, Dietz, R., 2016. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals. *Environ. Int.* 86, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.007>
- Deshpande, S., Shiau, B.J., Wade, D., Sabatini, D.A., Harwell, J.H., 1999. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Res.* 33, 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00234-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00234-6)
- Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, U., 2003. por la que se modifica por vigesimosexta vez la Directiva 76/769/CEE del consejo respecto a la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol y cemento). *D. Of. la Unión Eur.* 24–27.

- Directiva 2008/105/CE de Parlamento Europeo y del Consejo, U., 2008. relativa a los normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del consejo, y por la que se modifica la Directiva. D. Of. la Unión Eur. 84–97.
- Do, S.-H., Kwon, Y.-J., Kong, S.-H., 2010. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe (II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.068>
- Dorn, P.B., Salanitro, J.P., Evans, S.H., Kravetz, L., 1993. Assessing the aquatic hazard of some branched and linear nonionic surfactants by biodegradation and toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1751–1762. <https://doi.org/10.1002/etc.5620121002>
- Dwarakanath, V., Kostarelos, K., Pope, G.A., Shotts, D., Wade, W.H., 1999. Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. *J. Contam. Hydrol.* 38, 465–488. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00006-6)
- Edwards, D.A., Adeel, Z., Luthy, R.G., 1994. Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1550–1560. <https://doi.org/10.1021/es00057a027>
- Ernst, R., Arditti, J., Healey, P.L., 1971. Biological Effects of Surfactants. I. Influence on the Growth of Orchid Seedlings. *New Phytol.* 70, 457–475.
- European Commission, U., 2017. Report from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee.
- Evans, F.F., Rosado, A.S., Sebastián, G. V., Casella, R., Machado, P.L.O.A., Holmström, C., Kjelleberg, S., Van Elsas, J.D., Seldin, L., 2004. Impact of oil contamination and biostimulation on the diversity of indigenous bacterial communities in soil microcosms. *FEMS Microbiol. Ecol.* 49, 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.femsec.2004.04.007>
- Fan, A., Somasundaran, P., Turro, N.J., 1997. Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina. *Langmuir* 13, 506–510. <https://doi.org/10.1021/la9607215>
- Fan, W., Yang, Y.S., Du, X.Q., Lu, Y., Yang, M.X., 2011. Finger-printing

- biodegradation of petroleum contamination in shallow groundwater and soil system using hydro-bio-geochemical markers and modelling support. *Water. Air. Soil Pollut.* 220, 253–263. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0751-7>
- Federle, T.W., Itrich, N.R., 2006. Fate of free and linear alcohol-ethoxylate-derived fatty alcohols in activated sludge. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 64, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.008>
- Ferguson, S.H., Woinarski, A.Z., Snape, I., Morris, C.E., Revill, A.T., 2004. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. *Cold Reg. Sci. Technol.* 40, 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2004.05.008>
- Fernández Linares, L.C., Rojas Avelizapa, N.G., Roldán Carrillo, T.G., Ramírez Islas, M.E., Zegarra Martínez, H.G., Uribe Hernández, R., Reyes Ávila, R.J., Flores Hernández, D., Arce ortega, J.M., 2006. Manual de Técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico, D. F.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 152, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.080>
- Fischer, U., Schulin, R., Keller, M., 1996. Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction. *Water Resour. Res.* 32, 3413–3427.
- Forsey, S.P., Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere* 79, 628–636. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.02.027>
- Fukuda, Y., 1983. Specific Reaction of Gold Fish Gills Exposed to Linear Alkylbenzenesulfonate. *Japanese J. Ichthyol.* 30, 268–274.
- Fytianos, K., Voudrias, E., Papamichali, A., 1998. Behavior and fate of linear alkylbenzene in different soils. *Chemosphere* 36, 2741–2746.
- Garberg, P., Akerblom, E.-L., Bolcsfoldi, G., 1988. Evaluation of a genotoxicity test measuring DNA-strand breaks in mouse lymphoma cells by alkaline unwinding and hydroxyapatite elution. *Mutat. Res.* 203, 155–176.
- Gilbert, P.A., Pettigrew, R., 1984. Surfactants and the Environment. *Int. J. Cosmet.*

- Sci. 6, 149–158. <https://doi.org/10.1533/9781845698614.23>
- Gloxhuber, C., Fischer, W.K., 1968. Studies on the action of high concentration of alkylpolyglycol ethers on fish. *Food Cosmet. Toxicol.* 6, 469–477.
- Goi, A., Trapido, M., Kulik, N., Palmroth, M.R.T., Tuhkanen, T., 2006. Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. *Ozone Sci. Eng.* 28, 37–46. <https://doi.org/10.1080/01919510500479130>
- Guan, Y.H., Ma, J., Li, X.C., Fang, J.Y., Chen, L.W., 2011. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9308–9314. <https://doi.org/10.1021/es2017363>
- Gusmão, A.D., De Campos, T.M.P., Nobre, M.D.M.M., Vargas, E.D.A., 2004. Laboratory tests for reactive barrier design. *J. Hazard. Mater.* 110, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.043>
- Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D., 1997. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. *Total Pet. Hydrocarb. Criteria Work. Gr. Ser.* 3.
- Gustav, K., Jurgen, R., Belanger, S., Gamon, K., Sedlak, R., 2011. Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: Physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 1445–1460. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.04.015>
- Hand, V.C., Williams, G.K., 1987. Structure-Activity Relationships for Sorption of Linear Alkylbenzenesulfonates. *Environ. Sci. Technol.* 21, 370–373. <https://doi.org/10.1021/es00158a006>
- Hashim, M.A., Kulandai, J., Hassan, R.S., 1992. Biodegradability of branched alkylbenzene sulphonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 54, 207–214. <https://doi.org/10.1002/jctb.280540302>
- Hernández-Espriú, A., Sánchez-León, E., Martínez-Santos, P., Torres, L.G., 2013. Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants. *J. Soils Sediments* 13, 152–165. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0599-5>

- Hernandez Hernandez, A., 2011. Ácidos húmicos y fúlvicos en la producción hidropónica de chile manzano (*Capsicum pubescens*) en invernadero.
- Hislop, E.C., Barnabi, V.M., Burchill, R.T., 1977. Aspects of the biological activity of surfactants that are potential eradicator of apple mildew. *Ann. Appl. Biol.* 87, 29–39. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1977.tb00655.x>
- Hokanson, K.E.F., Smith Jr., L.L., 1971. Some Factors Influencing Toxicity of Linear Alkylate Sulfonate (LAS) to the bluegill. *Trans. Am. Fish. Soc.* 100, 1–12. [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1971\)100](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1971)100)
- Hope, J., 1977. Absence of chromosome damage in the bone marrow of rats fed detergent actives for 90 days. *Mutat. Res.* 56, 47–50.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H., Arakawa, R., 2005. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2383–2388. <https://doi.org/10.1021/es0484754>
- Horowitz, M., Givelberg, A., 1979. Toxic effects of surfactants applied to plant roots. *Pestic. Sci.* 10, 547–557. <https://doi.org/10.1002/ps.2780100616>
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>
- Huang, K.C., Hoag, G.E., Chheda, P., Woody, B.A., Dobbs, G.M., 1999. Kinetic Study of Oxidation of Trichloroethylene by Potassium Permanganate. *Environ. Eng. Sci.* 16, 265.
- Huling, S.G., Pivetz, B.E., 2006. Engineering Issue Paper: In-Situ Chemical Oxidation, USEPA, United States Environmental Protection Agency.
- Human and Environmental Risk Assessment (HERA), 2013. Linear Alkylbenzene Sulphonate, Environmental Risk Assessment.
- Hunkeler, D., Höhener, P., Zeyer, J., 2002. Engineered and subsequent intrinsic in situ bioremediation of a diesel fuel contaminated aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 59, 231–245. <https://doi.org/10.1097/01.inf.0000157088.37864.e6>
- Imokawa, G., Sumura, K., Katsumi, M., 1975. Study on skin roughness caused by

- surfactants: II. Correlation between protein denaturation and skin roughness. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52, 484–489. <https://doi.org/10.1007/BF02640737>
- International Centre for Soil and Contaminated Sites (ICSS), 2006. *Manual For Biological Remediation Techniques*.
- Interstate Technology & Regulatory Council, 2009. *Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals*.
- Itrich, N.R., Federle, T.W., 2004. Effect of ethoxylate number and alkyl chain length on the pathway and kinetics of linear alcohol ethoxylate biodegradation in activated sludge. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2790–2798.
- Iturbe, R., Flores, C., Chavez, C., Bautista, G., Torres, L.G., 2004. Remediation of contaminated soil using soil washing and biopile methodologies at a field level. *J. Soils Sediments* 4, 115–122. <https://doi.org/10.1065/jss2004.04.099>
- Jackson, W.F., Fromm, P.O., 1977. Effect of a detergent on flux of tritiated water into isolated perfused gills of rainbow trout. *Comp. Biochem. Physiol.* 58, 167–171.
- Jarvis, B., Wilrich, C., Wilrich, P.T., 2010. Reconsideration of the derivation of Most Probable Numbers, their standard deviations, confidence bounds and rarity values. *J. Appl. Microbiol.* 109, 1660–1667. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2010.04792.x>
- Jiang, Y., Brassington, K.J., Prpich, G., Paton, G.I., Semple, K.T., Pollard, S.J.T., Coulon, F., 2016. Insights into the biodegradation of weathered hydrocarbons in contaminated soils by bioaugmentation and nutrient stimulation. *Chemosphere* 161, 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.032>
- Jobling, S., Sumpter, J.P., 1993. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* 27, 361–372.
- Johnson, R.L., Tratnyek, P.G., Johnson, R.O.B., 2008. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9350–9356. <https://doi.org/10.1021/es8019462>
- Jordán López, A., 2005. *Manual De Edafología. Dep. Cristalogr. Mineral. y Química Agrícola la Univ. Sevilla*.
- Jousse, F., Atteiaa, O., Höhener, P., Cohen, G., 2017. Removal of NAPL from

- columns by oxidation, sparging, surfactant and thermal treatment. *Chemosphere* 188, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.163>
- Kalin, R.M., 2004. Engineered passive bioreactive barriers: Risk-managing the legacy of industrial soil and groundwater pollution. *Curr. Opin. Microbiol.* 7, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2004.04.014>
- Kang, S., Jeong, H.Y., 2015. Sorption of a nonionic surfactant Tween 80 by minerals and soils. *J. Hazard. Mater.* 284, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.010>
- Karthick, A., Roy, B., Chattopadhyay, P., 2019. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 243, 187–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.092>
- Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F., Moulai-Mostefa, N., 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *J. Hazard. Mater.* 164, 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.024>
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* 71, 95–122. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.02.003>
- Kim, S.J., Choi, D.H., Sim, D.S., Oh, Y.S., 2005. Evaluation of bioremediation effectiveness on crude oil-contaminated sand. *Chemosphere* 59, 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.058>
- Kimerle, R.A., Swisher, R.D., 1977. Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. *Water Res.* 11, 31–37.
- Kong, S., 1998. Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere* 37, 1473–1482.
- Kovalevsky, V.S., Kruseman, G.P., Rushton, K.R., 2004. *Groundwater Studies*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Kravetz, L., Chung, H., Rapean, J.C., Guin, K.F., Shebs, W.T., Company, S.D., 1978. Ultimate biodegradability of detergent range alcohol ethoxylates. *Tech. Bull. Shell Chem. Co.* 1–16.
- Kravetz, L., Salanitro, J.P., Dorn, P.B., Guin, K.F., 1991. Influence of hydrophobe

- type and extent of branching on environmental response factors of nonionic surfactants. *Surfactants Deterg.* 68, 610–618.
- Kucharzyk, K., Rosansky, S., 2018. Advances in the State of the Practice for Enhanced in Situ Bioremediation. NAVFAC EXWC, Nav. Facil. Eng. Command Eng. Exped. Warf. Cent. 1–26.
- Kurata, N., Koshida, K., Fujii, T., 1977. Biodegradation of surfactants in River Water and their toxicity to fish. *Yukagaku* 26, 115–118.
- Kutt, E.C., Martin, D.F., 1974. Effect of Selected Surfactants on the Growth Characteristics of *Gymnodinium breve*. *Mar. Biol.* 28, 253–259.
- Kuyukina, M.S., Ivshina, I.B., Makarov, S.O., Litvinenko, L. V, Cunningham, C.J., Philp, J.C., 2005. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. *Environ. Int.* 31, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.009>
- Lake, L.W., 1998. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., Kochling, T., Sanz, J.L., Amils, R., González-Mazo, E., 2007. Anaerobic Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Coastal Marine Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3573–3579. <https://doi.org/10.1021/es062372z>
- Larson, P.S., Borzelleca, J.F., Bowman, E.R., Crawford, E.M., Blackwell Smith, R., Hennigar, G.R., 1963. Toxicologic Studies on a Preparation of p-Tertiary Ethanol (Triton X-405). *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 5, 782–789.
- Larson, R.J., Federle, T.W., Shimp, R.J., Ventullo, R.M., 1989. Behaviour of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) in Soil Infiltration and Groundwater. *Tenside surfactants Deterg.* 26, 116–121.
- Larson, R.J., Perry, R.L., 1981. Use of the electrolytic respirometer to measure biodegradation in natural waters. *Water Res.* 15, 697–702.
- Lau, T.K., Chu, W., Graham, N.J.D., 2007. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S 2082-: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ. Sci. Technol.* 41, 613–619. <https://doi.org/10.1021/es061395a>

- Lee, B.K.H., 1970. The effect of anionic and nonionic detergents on soil microfungil. *Can. J. Bot.* 48, 583–589. <https://doi.org/10.1139/b70-080>
- Lee, D., Cody, R.D., Kim, D., Choi, S., 2002. Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. *Environ. Int.* 27, 681–688. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00130-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00130-1)
- Lee, D.M., Guckert, J.B., Ventullo, R.M., Davidson, D.H., Belanger, S.E., 1997. Stream Periphytic Biodegradation of the Anionic Surfactant C12-Alkyl Sulfate at Environmentally Relevant Concentrations. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36, 288–296.
- Lee, J.F., Hsu, M.H., Chao, H.P., Huang, H.C., Wang, S.P., 2004. The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system. *J. Hazard. Mater.* 114, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.016>
- Lee, L.S., Zhai, X., Lee, J., 2007. INDOT Guidance Document for In-Situ Soil Flushing. Purdue Univ. Coop. with Indiana Dep. Transp. U.S. Dep. Transp. Fed. Highw. Adm. <https://doi.org/10.5703/1288284314230>
- Lee, Y., Lee, W., 2010. Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* 178, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.062>
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Simonnot, M.O., 2013. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>
- Lemaire, J., Croze, V., Maier, J., Simonnot, M., 2011. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? *Chemosphere* 84, 1181–1187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.052>
- Lewis, M.A., Suprenant, D., 1983. Comparative Acute Toxicities of Sut-factants to Aquatic Invertebrates. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 7, 313–322.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, 2011. . *Bol. Of. del Estado* 181, 85650–85705.

- Li, G., Guo, S., Hu, J., 2016. The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. *Chem. Eng. J.* 286, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.006>
- Li, X.W., Liu, Z.P., 2002. Microbial biodegradation of petroleum hydrocarbon. *Acta Microbiol. Sin.* 42, 764–767.
- Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort, S.D., 1998. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation. *Chemosphere* 36, 1849–1865. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10073-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10073-X)
- Liang, C., Bruell, C.J., 2008. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2912–2918. <https://doi.org/10.1021/ie0708201>
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004a. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55, 1225–1233. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.030>
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004b. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55, 1213–1223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.029>
- Liang, C., Guo, Y.Y., 2012. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition. *Water, Air, Soil Pollut.* 223, 4605–4614. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1221-6>
- Liang, C., Huang, C.F., Chen, Y.J., 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Res.* 42, 4091–4100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.022>
- Liang, C., Huang, C.F., Mohanty, N., Lu, C.J., Kurakalva, R.M., 2007. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6466–6479. <https://doi.org/10.1021/ie0705148>
- Liang, S., Min, J.H., Davis, M.K., Green, J.F., Remer, D.S., 2003. Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA. *J. Am. Water Work. Assoc.* 95, 121–131. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2003.tb10459.x>

- Liber, K., Gangl, J.A., Corry, T.D., Heinis, L.J., Stay, F.S., 1999. Lethality and bioaccumulation of 4-nonylphenol in Bluegill Sunfish in littoral enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 394–400.
- Lin, X., Li, X., Sun, T., Li, P., Zhou, Q., Sun, L., Hu, X., 2009. Changes in microbial populations and enzyme activities during the bioremediation of oil-contaminated soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83, 542–547. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9838-x>
- Litz, N., Doering, H.W., Thiele, M., Blume, H.P., 1987. The behavior of linear alkylbenzenesulfonate in different soils: A comparison between field and laboratory studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 14, 103–116. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(87\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0147-6513(87)90053-4)
- Liu, H., Bruton, T.A., Doyle, F.M., Sedlak, D.L., 2014. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10330–10336. <https://doi.org/10.1021/es502056d>
- Liu, H., Bruton, T.A., Li, W., Buren, J. Van, Prasse, C., Doyle, F.M., Sedlak, D.L., 2016. Oxidation of Benzene by Persulfate in the Presence of Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides: Stoichiometric Efficiency and Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* 50, 890–898. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04815>
- Liu, Q., Laskowski, J.S., 1982. Adsorption of polysaccharides on mineral surfaces from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 85, 463–478.
- Liu, Q., Li, Q., Wang, N., Liu, D., Zan, L., Chang, L., Gou, X., Wang, P., 2018. Bioremediation of petroleum-contaminated soil using aged refuse from landfills. *Waste Manag.* 77, 576–585. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.010>
- Liu, Z., Edwards, D.A., Luthy, R.G., 1992. Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Res.* 26, 1337–1345.
- Lominchar, M.A., Santos, A., de Miguel, E., Romero, A., 2018. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 622–623, 41–48.
- Long, A., Lei, Y., Zhang, H., 2014. Degradation of toluene by a selective ferrous ion

- activated persulfate oxidation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 1033–1039. <https://doi.org/10.1021/ie402633n>
- López, J., Iturbe, R., Torres, L.G., 2004. Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: Effect of salt addition. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 39, 2293–2306. <https://doi.org/10.1081/ESE-200026266>
- Lutze, H. V., Kerlin, N., Schmidt, T.C., 2015. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. *Water Res.* 72, 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>
- Ma, Y., Li, X., Mao, H., Wang, B., Wang, P., 2018. Remediation of hydrocarbon-heavy metal co-contaminated soil by electrokinetics combined with biostimulation. *Chem. Eng. J.* 353, 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.131>
- Mair, J., Schinner, F., Margesin, R., 2013. A feasibility study on the bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil from an Alpine former military site: Effects of temperature and biostimulation. *Cold Reg. Sci. Technol.* 96, 122–128.
- Maki, A.W., 1979. Correlations Between *Daphnia magna* and Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) Chronic Toxicity Values for Several Classes of Test Substances. *J. Fish. Res. Board Canada* 36, 411–421.
- Maki, A.W., Bishop, W.E., 1979. Acute toxicity studies of surfactants to *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 599–612. <https://doi.org/10.1007/BF01055040>
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., Yu, J., 2015. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *J. Hazard. Mater.* 285, 419–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009>
- Marchetti, R., 1965. The toxicity of nonyl phenol ethoxylate to the developmental stages of the rainbow trout, *Salmo gairdnerii* Richardson. *Ann. Appl. Biol.* 55, 425–430. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1965.tb07955.x>
- Margesin, R., Schinner, F., 2001. Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3127–3133.

<https://doi.org/10.1128/AEM.67.7.3127-3133.2001>

- Margesin, R., Schinner, F., 1997. Laboratory bioremediation experiments with soil from a diesel-oil contaminated site - Significant role of cold-adapted microorganisms and fertilizers. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70, 92–98. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199709\)70:1<92::AID-JCTB683>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<92::AID-JCTB683>3.0.CO;2-M)
- Martínez, M.M., Torres, C.P., Martínez, Á., Tenorio, J., Cruz, M., Ramos, F., Cuevas, M., 2012. Técnicas para el análisis de actividad enzimática en suelos. Métodos ecotoxicológicos para la evaluación suelos Contam. con hidrocarburos 19–46.
- Mcdonald, I.R., Miguez, C.B., Rogge, G., Bourque, D., Wendlandt, K.D., Murrell, J.C., 2006. Diversity of soluble methane monoxygenase-containing methanotrophs isolated from polluted environments. *Fed. Eur. Microbiol. Soc.* 255, 225–232. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2005.00090.x>
- Meckenstock, R.U., Boll, M., Mouttaki, H., Koelschbach, J.S., Tarouco, P.C., Weyrauch, P., Dong, X., Himmelberg, A.M., 2016. Anaerobic degradation of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 26, 92–118.
- Merits, I., 1975. The metabolism of labelled hexadecyl sulphate salts in the rat, dog and human. *Biochem. J.* 148, 219–228.
- Mihopoulos, P.G., Suidan, M.T., Sayles, G.D., Kaskassian, S., 2002. Numerical modeling of oxygen exclusion experiments of anaerobic bioventing. *J. Contam. Hydrol.* 58, 209–220.
- Monod, J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Annu. Rev. Microbiol.* 3, 371–394.
- Muherei, M.A., Junin, R., Bin Merdhah, A.B., 2009. Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: A comparative study. *J. Pet. Sci. Eng.* 67, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.05.006>
- Mulligan, C.N., Kamali, M., 2003. Bioleaching of copper and other metals from low-grade oxidized mining ores by *Aspergillus niger*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 503, 497–503. <https://doi.org/10.1002/jctb.830>
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environ. Int.* 30, 587–601. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.001>

- Mumford, K.G., Thomson, N.R., Allen-king, R.M., 2005. Bench-Scale Investigation of Permanganate Natural Oxidant Demand Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2835–2840. <https://doi.org/10.1021/es049307e>
- Myers, D., 2006. *Surfactant science and technology*, Third edit. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Nayyar, S.P., Sabatini, D.A., Harwell, J.H., 1994. Surfactant Adsorption and Modified Adsorption of Nonpolar, Polar, and Ionizable Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1874–1881. <https://doi.org/10.1021/es00060a018>
- Nikolopoulou, M., Pasadakis, N., Kalogerakis, N., 2013. Evaluation of autochthonous bioaugmentation and biostimulation during microcosm-simulated oil spills. *Mar. Pollut. Bull.* 72, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.04.007>
- Nwankwegu, A.S., Orji, M.U., Onwosi, C.O., 2016. Studies on organic and inorganic biostimulants in bioremediation of diesel-contaminated arable soil. *Chemosphere* 162, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.074>
- Olsen, K.H., Høglund, L.B., 1985. Reduction by a surfactant of olfactory mediated attraction between juveniles of arctic charr, *Salvelinus alpinus* (L.). *Aquat. Toxicol.* 6, 57–69.
- Ortiz-Bernard, I., Sanz-García, J., Dorado-Valiño, M., Villar-Fernández, S., 2007. *Técnicas de recuperación de suelo contaminados*.
- Österreicher-Cunha, P., Vargas, A., Rémy, J., Guimarães, D., Mauro, T., Campos, P. De, Maria, C., Nunes, F., Costa, A., Antunes, S., Isabel, M., Maria, D., 2004. Evaluation of bioventing on a gasoline – ethanol contaminated undisturbed residual soil. *J. Hazard. Mater.* 110, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.037>
- Ou, Z., Yediler, A., He, Y., Jia, L., Kettrup, A., Sun, T., 1996. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. *Chemosphere* 32, 827–839. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00350-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00350-9)
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L., 2013. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *J. Environ. Public. Health.* 2013, 1-13.

<http://dx.doi.org/10.1155/2013/158764>

- Pardo, F., Rosas, J.M., Santos, A., Romero, A., 2015. Remediation of soil contaminated by NAPLs using modified Fenton reagent: application to gasoline type compounds. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 754–764. <https://doi.org/10.1002/jctb.4373>
- Pardo, F., Santos, A., Romero, A., 2016. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.197>
- Paria, S., 2008. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. Colloid Interface Sci.* 138, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.11.001>
- Paria, S., Yuet, P.K., 2006. Effects of chain length and electrolyte on the adsorption of n-alkylpyridinium bromide surfactants at sand-water interfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 712–718. <https://doi.org/10.1021/ie050808y>
- Partyka, S., Zaini, S., Lindheimer, M., Brun, B., 1984. The adsorption of non-ionic surfactants on a silica gel. *Colloids and Surfaces* 12, 255–270.
- Paterson, I.F., Chowdhry, B.Z., Carey, P.J., Leharne, S.A., 1999. Examination of the adsorption of ethylene oxide–propylene oxide triblock copolymers to soil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 40, 37–51.
- Paula, M., Caraballo, C., Xavier, J.M., 2012. *Manual de Agua Subterránea*. Ministerio de ganadería, agricultura y pesca. Dirección general de desarrollo rural, Montevideo, Uruguay.
- Pazos, M., Sanromán, M.A., Cameselle, C., 2006. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. *Chemosphere* 62, 817–822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.071>
- Peluffo, M., Pardo, F., Santos, A., Romero, A., 2016. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 563–564, 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.034>

- Peng, S., Wu, W., Chen, J., 2011. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing : Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere* 82, 1173–1177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.076>
- Peters, R.W., 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66, 151–210. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00010-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00010-2)
- Pignatello, J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77, 445–467. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00055-4)
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1997. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly (Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 792–799. <https://doi.org/10.1021/es960481f>
- Piña, J., Merino, J., Errazu, A.F., Bucalá, V., 2002. Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: Influence of soil composition and treatment temperature. *J. Hazard. Mater.* 94, 273–290. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00081-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00081-X)
- Pizarro, P., Sierra, M., Rodríguez, M., Cabrales, C., Rodríguez, R., Velado, S., Mas, M., Arévalo, N., Millán, R., 2017. Nuevo equipo de desorción térmica de contaminantes en suelos. *Univ. Autónoma Madrid*.
- Podoll, R.T., Irwin, K.C., Brendlinger, S., 1987. Sorption of Water-Soluble Oligomers on Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 21, 562–568. <https://doi.org/10.1021/es00160a006>
- Poi, G., Shahsavari, E., Aburto-Medina, A., Chum, P., Ball, A.S., 2018. Large scale treatment of total petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using bioaugmentation. *J. Environ. Manage.* 214, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.079>
- Preston, W.C., 1948. Some Correlating Principles of Detergent Action. *J. Phys. Colloid Chem.* 52, 84–97. <https://doi.org/10.1021/j150457a010>
- Prottey, C., Ferguson, T., 1975. Factors which determine the skin irritation potential of soaps and detergents. *Soc. Cosmet. Chem. Gt. Britain* 26, 29–46.
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y

- estándares para la declaración de suelos contaminados, 2005. . Bol. Of. del Estado 15, 1833–1843.
- Reed, B.E., Carriere, P.C., Moore, R., 1996. Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂. *J. Environ. Eng.* 122, 48–50.
- Reiff, B., Lloyd, R., How, M.J., 1979. The acute toxicity of eleven detergents to fish: results of an interlaboratory exercise. *Water Res.* 13, 207–210.
- Riojas González, H.H., Torres Bustillos, L.G., Mondaca Fernández, I., Balderas Cortes, J.J., Gortáres Moroyoqui, P., 2010. Efectos de los surfactantes en la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *Química Viva* 3, 120–145.
- Risoul, V., Renauld, V., Trouvé, G., Gilot, P., 2002. A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. *Waste Manag.* 22, 61–72. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00051-4)
- Robert, T., Martel, R., Lefebvre, R., Lauzon, J., Morin, A., 2017. Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation. *J. Contam. Hydrol.* 204, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.07.006>
- Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., 2005. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere* 61, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.016>
- Rodríguez-Morgado, B., Gómez, I., Parrado, J., García, C., Hernández, T., Tejada, M., 2015. Accelerated degradation of PAHs using edaphic biostimulants obtained from sewage sludge and chicken feathers. *J. Hazard. Mater.* 300, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.045>
- Rosales Aranda, R.M., 2013. Detección y evaluación de la contaminación del suelo por tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio.
- Rosen, M.J., 2004. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third edit. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. <https://doi.org/10.2307/1511104>

- Ross, A.B., Jones, J.M., Chaiklangmuang, S., Pourkashanian, M., Williams, A., Kubica, K., 2002. Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace. *Fuel* 81, 571–582.
- Rouse, J.D., Sabatlni, D.A., Harwell, J.H., 1993. Minimizing Surfactant Losses Using Twin-Head Anionic Surfactants in Subsurface Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2072–2078.
- Routledge, E.J., Sumpter, J.P., 1997. Structural featurese of alkylphenolic chemicals associated with estrogenic activity. *J. Biol. Chem.* 272, 3280–3288.
- Sabik, H., Gagn, F., Blaise, C., Marcogliese, D.J., Jeannot, R., 2003. Occurrence of alkylphenol polyethoxylates in the St . Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*). *Chemosphere* 51, 349–356. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00862-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00862-7)
- Safarzadeh-Amiri, A., 2001. O₃/H₂O₂treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Water Res.* 35, 3706–3714. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00090-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00090-2)
- Sakai, K., Koizumi, K., Maeda, Y., Endo, T., Sasaki, S., Abe, M., Sakai, H., 2017. Adsolubilization-induced structural change in adsorbed surfactant aggregates: Equilibrium and kinetics monitored by AFM and QCM-D. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 520, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.078>
- Salanitro, J.P., Diaz, L.A., 1995. Anaerobic biodegradability testing of surfactants. *Chemosphere* 30, 813–830.
- Salanitro, J.P., Langston, G.C., Dorn, P.B., Kravetz, L., 1988. Activated sludge treatment of ethoxylate surfactants at high industrial use concentrations. *Water Sci. Technol.* 20, 125–130.
- Salehian, E., Khodadadi, A., Hosseini, B., 2012. Remediation of diesel contaminated soils using surfactants: Couolumn study. *Am. J. Environ. Sci.* 8, 352–359. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2012.352.359>
- Sales, P.S., Fernández, M.A., 2016. Synergism in the desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil models by mixed surfactant solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 10158–10164. <https://doi.org/10.1007/s11356-016->

6242-z

- Santos, A., Scheres, D., Emmel, A., Siedlecki, K., 2018. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. *Chemosphere* 207, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.087>
- Sarkar, D., Ferguson, M., Datta, R., Birnbaum, S., 2005. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environ. Pollut.* 136, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.09.025>
- Schramm, L.L., Stasiuk, E.N., Marangoni, D.G., 2003. Surfactants and their applications, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* <https://doi.org/10.1039/B208499F>
- Schüth, C., Bill, M., Barth, J.A.C., Slater, G.F., Kalin, R.M., 2003. Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers. *J. Contam. Hydrol.* 66, 25–37. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(03\)00026-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00026-3)
- Scott, M.J., Jones, M.N., 2000. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochim. Biophys. Acta* 1508, 235–251.
- Sethna, S.M., 1951. The elbs persulfate oxidation. *Chem. Rev.* 49, 91–101. <https://doi.org/10.1021/cr60152a002>
- Sharon Wilbur, M.A., Stephen Bosch, B.S., 2004. Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX), U.S. Department of Health and Human Services Public, Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Shell Chemical Company, 1983. The aquatic safety of Neodol products.
- Shen, Y., 2000. Sorption of non-ionic surfactants to soil : the role of soil mineral composition. *Chemosphere* 41, 5–10. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00436-1)
- Sherwood, M.K., Cassidy, D.P., 2014. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *Chemosphere* 113, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.048>

- Shi, Z., Chen, J., Liu, J., Wang, N., Sun, Z., Wang, X., 2015. Anionic–nonionic mixed-surfactant-enhanced remediation of PAH-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 12769–12774. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4568-6>
- Shih, Y., Binh, N.T., Chen, Chiu-wen, Chen, Chih-feng, Dong, C., 2016. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. *Chemosphere* 150, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.112>
- Shioda, T., Wakabayashi, M., 2000. Evaluation of reproductivity of medaka (*Oryzias latipes*) exposed to chemicals using a 2-week reproduction test. *Water Sci. Technol.* 42, 53–60.
- Siegrist, R.L., Crimi, M., Munakata-Marr, J., Illangasekare, T., 2006. Reaction and Transport Processes Controlling In Situ Chemical Oxidation of DNAPLs Reaction and Transport Processes Controlling. *Strateg. Environ. Res. Dev. Progr.*
- Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J., 2011. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation.
- Singh, S.K., John, S., 2013. Surfactant-enhanced remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Int. J. Environ. Waste Manag.* 11, 178–192. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2013.051843>
- Smith, G.A., Christian, S.D., Tucker, E.E., Scamehorn, J.F., 1987. Group Contribution Model for Predicting the Solubilization of Organic Solutes by Surfactant Micelles. *Langmuir* 3, 598–599. <https://doi.org/10.1021/la00076a029>
- Smyth, H.F., Calandra, J.C., 1969. Toxicologic Studies of Alkylphenol Polyoxyethylene Surfactants. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 14, 315–334.
- Somasundaran, P., Snell, E.D., Xu, Q., 1991. Adsorption behavior of alkylarylethoxylated alcohols on silica. *J. Colloid Interface Sci.* 144, 165–173. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90247-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90247-6)
- Son, A., Shin, K., Lee, J., Kim, K., 2003. Chemical and Ecotoxicity Assessment of PAH-Contaminated Soils Remediated by Enhanced Soil Flushing. *Environ. Eng. Sci.* 20, 197–206.
- Sra, K.S., 2010. Persulfate Persistence and Treatability of Gasoline Compounds.

- Steber, J., Wierich, P., 1985. Metabolites and Biodegradation Pathways of Fatty Alcohol Ethoxylates in Microbial Biocenoses of Sewage Treatment Plants. *Appl. Environ. Microbiol.* 49, 530–537.
- Steinberg, S.M., Pignatello, J.J., Sawhney, B.L., 1987. Persistence of 1,2-Dibromoethane in Soils: Entrapment in Intraparticle Micropores. *Environ. Sci. Technol.* 21, 1201–1208. <https://doi.org/10.1021/es00165a007>
- Suja, F., Rahim, F., Taha, M.R., Hambali, N., Rizal Razali, M., Khalid, A., Hamzah, A., 2014. Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 90, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.03.006>
- Sun, S., William, P. inskeep, 1995. Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a micelle-forming surfactant. *Environ. Sci. Technol.* 29, 903–913. <https://doi.org/10.1021/es00004a010>
- Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Implementation Manual, 2003. , NFESC Technocal Report TR-2219-ENV.
- Sutton, N.B., Grotenhuis, T., Rijnaarts, H.H.M., 2014. Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil. *Chemosphere* 97, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.005>
- Swedmark, M., Braaten, B., Emanuelsson, E., Granmo, A., 1971. Biological effects of surface active agents on marine animals. *Mar. Biol.* 9, 183–201.
- Tabor, C.F., Barber, L.B., 1996. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the Mississippi River. *Environ. Sci. Technol.* 30, 161–171. <https://doi.org/10.1021/es950210p>
- Tang, G., Sun, J., Wu, F., Sun, Y., Zhu, X., Geng, Y., Wang, Y., 2015. Organic composition of gasoline and its potential effects on air pollution in North China. *Sci. China Chem.* 58, 1416–1425. <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5464-0>
- Tejada, M., Benítez, C., Parrado, J., 2011. Application of biostimulants in benzo (a) pyrene polluted soils: Short-time effects on soil biochemical properties. *Appl. Soil Ecol.* 50, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.08.002>

- Tejada, M., Masciandaro, G., 2011. Application of organic wastes on a benzo(a)pyrene polluted soil. Response of soil biochemical properties and role of *Eisenia fetida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 668–674. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.10.018>
- Tesfaye Besha, A., Bekele, D.N., Naidu, R., Chadalavada, S., 2018. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. *Environ. Technol. Innov.* 9, 303–322. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.004>
- The Interstate Technology & Regulatory Council. In situ Chemical Oxidation Team, 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater.
- The Risk Assessment Information System, 2015. RAIS Database [WWW Document]. URL <https://rais.ornl.gov/> (accessed 11.15.20).
- The Royal Netherlands Standardization Institute (NEN), 2018. Soil determination of clay content and particle size distribution in soil and sediment by sieve and pipet. NEN 5753.
- The Royal Netherlands Standardization Institute (NEN), 1992. Soil determination of organic matter content in soil as loss-on-ignition. NEN 5754.
- The soap and detergent Association (SDA), 1994. Environmental and human safety of mayor surfactants. Volume II: Nonionic surfactants. Alcohol ethoxylates and Alkylphenol ethoxylates. The Soap and Detergent Association, New York, New York.
- The soap and detergent Association (SDA), 1991a. Environmental and Human Safety of Major Surfactants Volume I. Anionic Surfactants Part 1. Linear Alkylbenzene Sulfonates. Arthur D. Little, Cambridge, Massachusetts.
- The soap and detergent Association (SDA), 1991b. Environmental and Human Safety of Major Surfactants Volume I. Anionic Surfactants Part 3. Alkyl Sulfates.
- The soap and detergent association (SDA), 1981. Human safety and environmental aspects of major surfactants.
- Thornton, S.F., Nicholls, H.C.G., Rolfe, S.A., Mallinson, H.E.H., Spence, M.J., 2020.

- Biodegradation and fate of ethyl tert-butyl ether (ETBE) in soil and groundwater: A review. *J. Hazard. Mater.* 391, 122046. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122046>
- Tiburtius, E.R.L., Peralta-Zamora, P., Emmel, A., 2005. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 126, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.003>
- Tomiyama, S., 1974. Effects of surfactants on Fish. *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.* 40, 1291–1296.
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., Hullebusch, E.D. Van, Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.008>
- Tsitonaki, A., 2008. In Situ Chemical Oxidation -State of the art-. <https://doi.org/10.1182/blood-2011-05-355222>
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbk, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L., 2010. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 55–91. <https://doi.org/10.1080/10643380802039303>
- Ukeles, R., 1965. Inhibition of Unicellular Algae By Synthetic Surface-Active Agents. *J. Phycol.* 1, 102–110. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1965.tb04566.x>
- United States Department of Agriculture, 2018. Natural Resources Conservation Services. Soils.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. Aerobic Biodegradation of Oily Wastes.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2017a. Soil Vapor Extraction. How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites. EPA 510-B-17-003.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2017b. Landfarming. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites. EPA 510-B-17-003.

- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2014. 5021a Method 1–31.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2013. Introduction to In Situ Bioremediation of Groundwater. Off. Solid Waste Emerg. Response.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2010. Waste and cleanup risk assesment glosary.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2005. Aquatic life Ambient water Quality Criteria - Nonylphenol.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 2000. Method 8015C. <https://doi.org/10.1021/acsreagents.4068.20160601>
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 1999. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites OSWER Directive Number 9200.4-17P.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 1996a. Bioremediation of Hazardous Waste Sites: Practical Approaches to Implementation EPA/625/K-96/001.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 1996b. 8260b Method 1–86.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 1996c. Method 3540C 1–8.
- United States Environmental Protection Agency USEPA, 1996d. Method 8015B 1–28.
- Urano, K., Saito, M., Murata, C., 1984. Adsorption of surfactants on sediments. *Chemosphere* 13, 293–300.
- USA Information National Center for Biotechnology (NCBI), 2019. Pubchem.
- Usman, M., Faure, P., Hanna, K., Abdelmoula, M., Ruby, C., 2012. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel* 96, 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.017>
- Usman, M., Hanna, K., Faure, P., 2018. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 634, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.092>

- Ussawarujikulchai, A., 2008. Synergistic Effects of Organic Contaminants and soil organic matter on the soil-water partitioning and effectiveness of a nonionic surfactant (Triton X-100). *Bioremediat. J.* 12, 88–97. <https://doi.org/10.1080/10889860802060170>
- Van Beilen, J.B., Funhoff, E.G., 2007. Alkane hydroxylases involved in microbial alkane degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74, 13–21. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0748-0>
- Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R., Youni, W.H., 1997. Evaluation And Analysis Of Soil Washing For Seven Lead-Contaminated Soils. *J. Environ. Eng.* 123, 217–224.
- Van Emden, H.M., Kroon, C.C.M., Schoeman, E.N., Van Seventer, H.A., 1974. The toxicity of some detergents tested on *Aedes aegypti* L., *Lesbistes reticulatus* Peters, and *Biomphalaria Glabrata* (Say). *Environ. Pollut.* 6, 297–308.
- Varjani, S.J., 2017. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresour. Technol.* 223, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.037>
- Vicente, F., Santos, A., Romero, A., Rodriguez, S., 2011. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. *Chem. Eng. J.* 170, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.042>
- Viñas Canals, M., 2005. Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica.
- Voelker, B.M., 2003. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1150–1158. <https://doi.org/10.1021/es020874g>
- Vogan, J.L., Focht, R.M., Clark, D.K., Graham, S.L., 1999. Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. *J. Hazard. Mater.* 68, 97–108. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00033-3)
- Wagener, S., Schink, B., 1987. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. *Water Res.* 21, 615–622.

- Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1055–1061. <https://doi.org/10.1021/es051330s>
- Walker, C.H., Sibly, R.M., Hopkin, S.P., Peakall, D.B., 2006. Principles of ecotoxicology.
- Wang, W.H., Hoag, G.E., Collins, J.B., Naidu, R., 2013. Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil. *Water, Air, Soil Pollut. Air Soil Pollut.* 224. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1713-z>
- Wangenheim, J., Bolcsfoldi, G., 1988. Mouse lymphoma L5178Y thymidine kinase locus assay of 50 compounds. *Mutagenesis* 3, 193–205. <https://doi.org/10.1093/mutage/3.3.193>
- Ward, E., Cutright, T.J., 1999. The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in a PAH contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 44, 55–64.
- Ward, T.E., Larson, R.J., 1989. Biodegradation Kinetics of Linear Alkylbenzene Sulfonate in Sludge-Amended Agricultural Soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 17, 119–130.
- Watts, R.J., Asce, M., Teel, A.L., 2005. Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations – CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. *J. Environ. Eng.* 131, 612–622.
- Watts, R.J., Dilly, S.E., 1996. Evaluation of iron catalyst for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 51, 209–224.
- Watts, R.J., Haller, D.R., Jones, A.P., Teel, A.L., 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J. Hazard. Mater. B*, 73–89.
- Weber, W.J., Mcginley, P.M., Katz, L.E., 1992. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments . 1 . Conceptual Basis and Equilibrium Assessments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1955–1962. <https://doi.org/10.1021/es00034a012>
- West, C.C., Harwell, J.H., 1992. Surfactants and Subsurface Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2324–2330. <https://doi.org/10.1021/es00036a002>

- Westall, J.C., Chen, H.U.A., 1999. Sorption of Linear Alkylbenzenesulfonates on Sediment Materials. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3110–3118. <https://doi.org/10.1021/es9804316>
- Whang, L., Liu, P.G., Ma, C., Cheng, S., 2008. Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil. *J. Hazard. Mater.* 151, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.063>
- Wilson, J.L., Conrad, S.H., Mason, W.R., Peplinski, W., Hagan, E., 1990. Laboratory investigation of Residual Liquid Organics from Spills, Leaks, and the Disposal of Hazardous Wastes in Groundwater. USEPA EPA/600/6-90/004.
- Winsor, P.A., 1968. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chem. Rev.* 68, 1–40. <https://doi.org/10.1021/cr60251a001>
- Wong, J.W.C., Fang, M., Zhao, Z., Xing, B., 2004. Effect of Surfactants on Solubilization and Degradation of Phenanthrene under Thermophilic Conditions. *J. Environ. Qual.* 33, 2015–2025.
- Wright, A., 1976. The Use of Recovery as a Criterion for Toxicity. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 15, 747–749.
- Wu, J.J., Wu, C.C., Ma, H.W., Chang, C.C., 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere* 54, 997–1003. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.006>
- Wu, M., Dick, W.A., Li, W., Wang, X., Yang, Q., Wang, T., Xu, L., Zhang, M., Chen, L., 2016. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 107, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.019>
- Wu, M., Li, W., Dick, W.A., Ye, X., Chen, K., Kost, D., Chen, L., 2017a. Bioremediation of hydrocarbon degradation in a petroleum-contaminated soil and microbial population and activity determination. *Chemosphere* 169, 124–130.
- Wu, M., Ye, X., Chen, K., Li, W., Yuan, J., Jiang, X., 2017b. Bacterial community shift

- and hydrocarbon transformation during bioremediation of short-term petroleum-contaminated soil. *Environ. Pollut.* 223, 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.079>
- Xing, B., Pignatello, J.J., Gigliotti, B., 1996. Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2432–2440. <https://doi.org/10.1021/es950350z>
- Xu, J., Cao, Q., Zhang, M., Yang, C., 2018. Active iron bound to SOM catalyzes the oxidization of alkanes in soil by H₂O₂. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 1273–1284. <https://doi.org/10.1039/c8em00129d>
- Xu, J., Fan, X., Huang, F., Li, X., 2017. Iron bound to soil organic matter catalyzes H₂O₂ to oxidize crude oil in soil. *J. Hazard. Mater.* 322, 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.018>
- Xu, S., Boyd, S.A., 1995a. Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculitic Subsoil via Hydrophobic Bonding. *Environ. Sci. Technol.* 29, 312–320. <https://doi.org/10.1021/es00002a006>
- Xu, S., Boyd, S.A., 1995b. Alternative Model for Cationic Surfactant Adsorption by Layer Silicates. *Environ. Sci. Technol.* 29, 3022–3028. <https://doi.org/10.1021/es00012a020>
- Xu, Y., Lu, M., 2010. Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments. *J. Hazard. Mater.* 183, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.038>
- Yam, J., Booman, K.A., Broddle, W., Geiger, L., Heinze, J.E., Lin, Y.J., McCarthy, K., Reiss, S., Sawin, V., Sedlak, R.I., Slesinski, R.S., Wright, G.A., 1984. Surfactants: A survey of short-term genotoxicity testing. *Food Chem. Toxicol.* 22, 761–769.
- Yamane, A.N., Okada, M., Sudo, R., 1984. The growth inhibition of planktonic Algae due to surfactants used in washing agents. *Water Res.* 18, 1101–1105.
- Yan, G., Ma, W., Chen, C., Wang, Q., Guo, S., Ma, J., 2016. Combinations of Surfactant Flushing and Bioremediation for Removing Fuel Hydrocarbons from Contaminated Soils. *Clean - Soil, Air, Water* 44, 984–991. <https://doi.org/10.1002/clen.201500571>

- Yan, Y.E., Schwartz, F.W., 2000. Kinetics and Mechanism for TCE Oxidation by Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2535–2541. <https://doi.org/10.1021/es991279q>
- Yang, K., Zhu, L., Xing, B., 2007. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environ. Pollut.* 145, 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.024>
- Yang, K., Zhu, L., Xing, B., 2006. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4274–4280. <https://doi.org/10.1021/es060122c>
- Yang, Y., Pignatello, J.J., Ma, J., Mitch, W.A., 2014. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environ. Sci. Technol.* 48, 2344–2351. <https://doi.org/10.1021/es404118q>
- Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83, 1414–1430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.026>
- Yen, C.H., Chen, K.F., Kao, C.M., Liang, S.H., Chen, T.Y., 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *J. Hazard. Mater.* 186, 2097–2102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.129>
- Yoshimura, K., 1986. Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1590–1596. <https://doi.org/10.1007/BF02553093>
- Yu, D.Y., Kang, N., Bae, W., Banks, M.K., 2007. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere* 66, 799–807. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.053>
- Yuan, S., Liao, P., Alshwabkeh, A.N., 2014. Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 48, 656–663. <https://doi.org/10.1021/es404535q>
- Zhang, C., Daprato, R.C., Nishino, S.F., Spain, J.C., Hughes, J.B., 2001. Remediation of dinitrotoluene contaminated soils from former ammunition plants: Soil

- washing efficiency and effective process monitoring in bioslurry reactors. *J. Hazard. Mater.* 87, 139–154. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00240-0)
- Zhang, M., Zhu, L., 2010. Effect of SDBS-Tween 80 mixed surfactants on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system. *J. Soils Sediments* 10, 1123–1130. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0215-5>
- Zhang, R., Somasundaran, P., 2006. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid / solution interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 126, 213–229. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004>
- Zhang, W., Li, J., Huang, G., Song, W., Huang, Y., 2011. An experimental study on the bio-surfactant-assisted remediation of crude oil and salt contaminated soils. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 46, 306–313. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.539115>
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S.G., Chai, T., Tao, H., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *J. Hazard. Mater.* 254–255, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.056>
- Zheng, Z., Obbard, J.P., 2002. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil / aqueous system. *Water Res.* 36, 2667–2672.
- Zhou, W., Zhu, L., 2008. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant. *Water Res.* 42, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.021>
- Zhou, W., Zhu, L., 2007a. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant. *Environ. Pollut.* 147, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.025>
- Zhou, W., Zhu, L., 2007b. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environ. Pollut.* 147, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.018>
- Zhou, W., Zhu, L., 2005a. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 255, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.039>

- Zhou, W., Zhu, L., 2005b. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil – water system containing a nonionic surfactant. *Chemosphere* 60, 1237–1245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.058>
- Zhu, K., Hart, W., Yang, J., 2005. Remediation of Petroleum-Contaminated Loess Soil by Surfactant-Enhanced Flushing Technique. *J. Environ. Sci. Heal.* 40, 1877–1893. <https://doi.org/10.1080/10934520500183899>
- Zhu, L., Feng, S., 2003. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. *Chemosphere* 53, 459–467. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00541-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00541-1)
- Zhu, L., Yang, K., Lou, B., Yuan, B., 2003. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment / soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments / soils. *Water Res.* 37, 4792–4800. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00428-7)

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Diagrama textural.
- Figura 2. Composición de materia orgánica del suelo.
- Figura 3. Estructura de las arcillas.
- Figura 4. Estructura de los tipos de arcillas.
- Figura 5. Esquema de un acuífero.
- Figura 6. Clasificación de los hidrocarburos.
- Figura 7. Estructura química de los compuestos BTEX.
- Figura 8. Estructura química de 16 HAPs USEPA.
- Figura 9. Distribución de los hidrocarburos tras un vertido.
- Figura 10. Mecanismos de atrapamiento capilar.
- Figura 11. Materia orgánica del suelo.
- Figura 12. Esquema de las técnicas de descontaminación de suelos.
- Figura 13. Esquema lavado in situ.
- Figura 14. Barrera permeable activa.
- Figura 15. Ejemplo de estructura de sulfonatos de alquil benceno lineal.
- Figura 16. Ejemplo de estructura de alquil sulfato.
- Figura 17. Ejemplo de estructura de alcoholes etoxilados.
- Figura 18. Ejemplo de estructura de alquil fenol etoxilado.
- Figura 19. Comportamiento de los monómeros en concentraciones bajas.
- Figura 20. Partes de los monómeros de surfactante y forma de una micela.
- Figura 21. Solubilización de un compuesto orgánico hidrófobo.
- Figura 22. Adsorción de surfactante por una superficie.

Figura 23. Suelo de Los Marines antes de la homogenización.

Figura 24. Botes de vidrio con suelo contaminado.

Figura 25. Ensayos con oxidantes en discontinuo.

Figura 26. Botes biorremediación.

Figura 27. Tipos de suelos.

Figura 28. Concentración inicial de BTEX en los suelos contaminados.

Figura 29. Concentración inicial de hidrocarburos en los suelos contaminados, según el tamaño de la cadena de los hidrocarburos.

Figura 30. Concentración inicial de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en los suelos contaminados.

Figura 31. Eliminación de TPH con diferentes concentraciones de surfactantes.

Figura 32. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño, con diferentes concentraciones de surfactantes.

Figura 33. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con diferentes concentraciones de surfactantes.

Figura 34. Eliminación de BTEX con diferentes concentraciones de surfactantes.

Figura 35. Eliminación de ETBE con diferentes concentraciones de surfactantes.

Figura 36. Eliminación de TPH con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

Figura 37. Eliminación con surfactantes de hidrocarburos en función del tamaño de su cadena, en suelos con diferentes texturas.

Figura 38. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con surfactantes, en suelos con diferentes texturas.

Figura 39. Eliminación de BTEX con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

Figura 40. Eliminación de ETBE con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

Figura 41. Eliminación de TPH con surfactantes en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

Figura 42. Eliminación con surfactantes de hidrocarburos en función del tamaño de

las cadenas, en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

Figura 43. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) con surfactantes en suelos con diferentes porcentajes de materia orgánica.

Figura 44. Eliminación de BTEX con surfactantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

Figura 45. Eliminación de ETBE con surfactantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica

Figura 46. Eliminación de TPH con SDBS solo y con mezclas de surfactantes.

Figura 47. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño con mezclas de surfactantes.

Figura 48. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con SDBS solo y con mezclas de surfactantes.

Figura 49. Eliminación de BTEX con SDBS solo y con mezclas de surfactantes.

Figura 50. Eliminación de ETBE con SDBS solo y con mezclas de surfactantes.

Figura 51. Eliminación de TPH con diferentes concentraciones de oxidantes.

Figura 52. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño, a diferentes concentraciones de oxidantes.

Figura 53. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con diferentes concentraciones de oxidantes.

Figura 54. Eliminación de BTEX a diferentes concentraciones de oxidantes.

Figura 55. Eliminación de ETBE a diferentes concentraciones de oxidantes.

Figura 56. Eliminación con los oxidantes de TPH en suelos con diferentes texturas.

Figura 57. Color de la fase líquida tras la oxidación con permanganato de los suelos contaminados con diferentes texturas.

Figura 58. Eliminación con oxidantes de hidrocarburos en función del tamaño de la cadena, en suelos con diferentes texturas.

Figura 59. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con oxidantes en suelos con diferentes texturas.

Figura 60. Eliminación de BTEX con oxidantes en suelos con diferentes texturas

Figura 61. Eliminación de ETBE con oxidantes en suelos con diferentes texturas.

Figura 62. Eliminación de TPH con oxidantes a diferentes concentraciones de materia orgánica en el suelo.

Figura 63. Color de la fase líquida tras la oxidación con permanganato de los suelos contaminados con diferentes cantidades de materia orgánica.

Figura 64. Eliminación de hidrocarburos en función de su tamaño con oxidantes, a diferentes concentraciones de materia orgánica en el suelo.

Figura 65. Eliminación de las fracciones de hidrocarburos con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

Figura 66. Eliminación de BTEX con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

Figura 67. Eliminación de ETBE con oxidantes en suelos con diferentes concentraciones de materia orgánica.

Figura 68. Degradación media en función del tamaño de los hidrocarburos.

Figura 69. Degradación media por tipo y tamaño de hidrocarburos.

Figura 70. Representación del modelo cinético de segundo orden para la biorremediación de hidrocarburos totales.

Figura 71. Actividad enzimática de la catalasa en los suelos biorremediados.

Figura 72. Diagrama evaluación inicial.

Figura 73. Parámetros a evaluar durante la selección del sistema de remediación.

Figura 74. Diagrama de evaluación de la efectividad de la oxidación química.

Figura 75. Diagrama de evaluación de la efectividad de la biorremediación.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Consumo de productos petrolíferos en España.

Tabla 2. Clasificación de las partículas del suelo.

Tabla 3. Niveles genéricos de referencia de los BTEX para protección de la salud humana.

Tabla 4. Niveles genéricos de referencia de los BTEX para protección de los ecosistemas.

Tabla 5. Potenciales de oxidación estándar.

Tabla 6. Características de los surfactantes seleccionados.

Tabla 7. Proporciones de surfactantes en las mezclas.

Tabla 8. Contenido de arenas, limos y arcillas en los suelos.

Tabla 9. Contenido de materia orgánica, pH y capacidad de campo de los suelos.

Tabla 10. Caracterización del suelo Aldea del Rocío.

Tabla 11. Caracterización de los efluentes líquidos.

Tabla 12. Biodegradación de hidrocarburos totales.

Tabla 13. Biodegradación de los BTEX.

Tabla 14. Parámetros del modelo cinético de primer orden de biodegradación de hidrocarburos.

Tabla 15. Parámetros del modelo cinético de segundo orden de biodegradación de hidrocarburos.

Glosario de Términos

AE	Alcohol etoxilado
APE	Alquil fenol etoxilado (<i>alkyl phenol ethoxylate</i>)
AS	Alcohol sulfato
Brij 35	Polioxietileno lauril éter
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
CL ₅₀	Concentración letal 50
CMC	Concentración micelar crítica
CMC _{eff}	Concentración micelar crítica efectiva
CNPK	Carbono-nitrógeno-fósforo-potasio
COT	Carbono orgánico total
DNAPL	Líquido denso de fase no acuosa (<i>dense non-aqueous phase liquid</i>)
DROs	<i>Diesel range organics</i>
USEPA	Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
EPH	<i>Extractable petroleum hydrocarbons</i>
ETBE	Etil-tert butil éter
f _{oc}	Fracción de carbono orgánico en el suelo
GC	Cromatografía gaseosa
GROs	<i>Gasoline range organics</i>
HAP	Hidrocarburo aromático policíclico
HOC	Compuesto orgánico hidrófobo (<i>hydrophobic organic compound</i>)
ICPAES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
ISCO	Oxidación química in situ (<i>in situ chemical oxidation</i>)
K _{oc}	Coefficiente de partición de carbón orgánico
K _{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua

LABS	Sulfonato alquilbenceno lineal (<i>lineal alkylbenzene sulfonate</i>)
LNAPL	Líquido ligero de fase no acuosa (<i>light non-aqueous phase liquid</i>)
MTBE	Metil tert-butil éter
NAPL	Líquido de fase no acuosa (<i>non-aqueous phase liquid</i>)
NPK	Nitrógeno-fósforo-potasio
SDBS	Sodio dodecil benceno sulfonato
SDS	Dodecil sulfato sódico
SOM	Materia orgánica del suelo (<i>soil organic matter</i>)
TPH	Hidrocarburos totales del petróleo (<i>total petroleum hydrocarbon</i>)
Tween 80	Polioxietileno sorbitan monooleato
VPH	Hidrocarburos volátiles del petróleo (<i>volátil petroleum hydrocarbon</i>)
WOOs	<i>Waste oil organics</i>
ZVI	<i>Zero valent iron</i>







ANEXO

Propiedades de los rangos de hidrocarburos estudiados

Tipo de Estructura	Tamaño	Masa molecular (g/mol)	H, Constante de Henry (atm m ³ /mol)	Presión de Vapor (atm)	Solubilidad máxima en agua (µg/L)	Log K _{oc}	Log K _{ow}
Alifáticos	C ₆ -C ₈	102	1,44	6,31 x 10 ⁻²	12 x 10 ³	3,6	3,78
	C ₈ -C ₁₀	130	2,32	6,31 x 10 ⁻³	12 x 10 ¹	4,8	4,76
	C ₁₀ -C ₁₂	159	3,55	6,31 x 10 ⁻⁴	30	5,9	5,74
	C ₁₂ -C ₁₆	186	9,13	1,10 x 10 ⁻⁴	3,5 x 10 ⁻¹	6,7	7,22
	C ₁₆ -C ₂₁	242	6,82 x 10 ¹	3,98 x 10 ⁻⁶	1,5 x 10 ⁻³	8,6	9,18
	C ₂₁ -C ₃₅	338	2,04 x 10 ³	1,20 x 10 ⁻⁸	-	-	13,6
Aromáticos	C ₆ -C ₈	85	6,23 x 10 ⁻³	8,40 x 10 ⁻²	1,1 x 10 ⁶	2,1	2,43
	C ₈ -C ₁₀	112	7,00 x 10 ⁻³	6,22 x 10 ⁻³	1,3 x 10 ⁵	2,9	3,15
	C ₁₀ -C ₁₂	130	3,35 x 10 ⁻³	6,31 x 10 ⁻⁴	4,7 x 10 ⁴	3,2	3,72
	C ₁₂ -C ₁₆	145	1,70 x 10 ⁻³	1,10 x 10 ⁻⁴	9,3 x 10 ³	3,8	4,46
	C ₁₆ -C ₂₁	173	5,10 x 10 ⁻⁴	3,98 x 10 ⁻⁶	5,6 x 10 ²	4,2	5,61
	C ₂₁ -C ₃₅	216	5,68 x 10 ⁻⁵	1,20 x 10 ⁻⁸	2,9 x 10 ¹	5,1	7,28

Peso molecular, constante de Henry y presión de vapor (Alaska Statement of Cooperation Working Group, 2006). Solubilidad máxima en agua, Log K_{oc} y Log K_{ow} para las fracciones de hidrocarburos (The Risk Assessment Information System, 2015).

Propiedades de los BTEX.

Compuesto	Estructura	Masa molecular (g/mol)	H, Constante de Henry (atm m ³ /mol)	Presión de Vapor (atm)	Solubilidad máxima en agua (µg/L)	Log K _{oc}	Log K _{ow}
Benceno		78	0,01	1,25 x 10 ⁻¹	1,75 x 10 ⁶	1,8	2,13
Tolueno		92	0,01	3,74 x 10 ⁻²	5,26 x 10 ⁵	2,3	2,73
Etilbenceno		106	0,01	1,26 x 10 ⁻²	1,69 x 10 ⁵	2,6	3,15
o-xileno		106	0,01	8,75 x 10 ⁻³	1,86 x 10 ⁵	2,6	3,12
m-xileno		106	0,01	1,09 x 10 ⁻²	1,60 x 10 ⁵	2,6	3,20
p-xileno		106	0,01	1,16 x 10 ⁻²	1,65 x 10 ⁵	2,6	3,15

Concentración de hidrocarburos en el suelo (mg/kg): Suelos naturales recién recogidos y suelo contaminado.

	Inicial Suelo Almonte	Inicial Suelo Los Marines	Inicial Suelo Puebla del Rio	Inicial Aldea del Rocío	Contaminación Inicial
Benceno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	21
Tolueno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	670
Etilbenceno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	49
o-xileno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	120
m,p-Xileno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	220
Xilenos (suma)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	340
BTEX (suma)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	1080
Alifáticos >C6-C8	<2	<2	<2	<2	818,75
Alifáticos >C8-C10	<2	<2	<2	<2	612,5
Alifáticos >C10-C12	<2	<2	<2	<2	578,75
Alifáticos >C12-C16	<8	<8	<8	<8	1300
Alifáticos >C16-C21	<8	<8	<8	<8	1412,5
Alifáticos >C21-C35	<12	<12	<12	<12	641,25
Aromáticos >C6-C8	<2	<2	<2	<2	693,75
Aromáticos >C8-C10	<6	<6	<6	<6	867,5
Aromáticos >C10-C12	<2	<2	<2	<2	572,5
Aromáticos >C12-C16	<8	<8	<8	<8	388,75
Aromáticos >C16-C21	<8	<8	<8	<8	511,25
Aromáticos >C21-C35	<12	<12	<12	<12	140
TPH >C6-C35	<62	<62	<62	<62	8537,5
ETBE	<0,02	<0,03	<0,04	<0,05	331,25
>C6-C8	<4	<4	<4	<4	1510
>C8-C10	<8	<8	<8	<8	1480
>C10-C12	<4	<4	<4	<4	1150
>C12-C16	<16	<16	<16	<16	1690
>C16-C21	<16	<16	<16	<16	1920
>C21-C35	<24	<24	<24	<24	780

Eliminación (%) de hidrocarburos en el suelo tras los experimentos con diferentes concentraciones de surfactantes.

Eliminación (%)	Lavado con agua	Brij 35			SDBS			SDS			Tween 80		
		0,5%	1,5%	3,5%	0,5%	1,5%	3,5%	0,5%	1,5%	3,5%	0,5%	1,5%	3,5%
Benceno	77	86	79	92	62	72	83	69	57	76	68	76	82
Tolueno	53	74	67	89	58	63	82	59	63	75	60	68	80
Etilbenceno	34	64	53	84	46	70	73	57	54	66	56	63	80
o-xileno	38	65	57	85	48	59	75	57	57	68	59	64	79
m,p-Xileno	24	65	52	84	52	63	74	56	56	68	52	64	81
Xilenos (suma)	29	66	54	84	50	61	74	58	58	68	54	63	80
BTEX (suma)	44	71	62	88	54	65	79	58	61	73	57	67	80
Alifáticos >C6-C8	43	69	64	80	49	65	77	57	54	66	51	54	78
Alifáticos >C8-C10	61	78	75	78	61	71	69	82	72	78	69	64	89
Alifáticos >C10-C12	9	30	47	56	28	62	72	37	47	47	13	42	61
Alifáticos >C12-C16	8	26	40	43	15	55	65	30	35	38	2	29	48
Alifáticos >C16-C21	13	27	33	35	13	50	61	33	27	33	0	20	33
Alifáticos >C21-C35	9	28	33	31	16	53	62	31	21	31	0	19	24
Aromáticos >C6-C8	53	74	68	89	58	68	82	59	64	76	60	69	79
Aromáticos >C8-C10	25	61	48	82	51	61	74	56	57	67	57	63	79
Aromáticos >C10-C12	15	38	61	75	31	65	75	44	58	58	20	50	69
Aromáticos >C12-C16	9	31	56	69	26	62	72	37	51	51	15	46	66
Aromáticos >C16-C21	6	23	49	60	15	49	65	27	42	46	8	35	52
Aromáticos >C21-C35	8	15	40	50	15	50	62	15	28	38	2	23	23
TPH >C6-C35	21	46	50	60	31	58	69	43	44	51	38	41	58
ETBE	92	96	75	97	83	80	92	90	78	90	86	88	91
>C6-C8	96	72	66	85	54	66	80	58	71	59	56	62	79
>C8-C10	86	68	62	80	55	66	72	66	71	63	62	63	83
>C10-C12	24	34	54	65	29	63	73	40	52	52	16	46	65
>C12-C16	16	27	44	48	18	56	66	32	41	38	4	33	52
>C16-C21	20	26	38	41	14	50	62	32	36	30	1	24	38
>C21-C35	17	26	34	34	16	52	62	28	32	22	0	20	23

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de lavados con surfactantes en suelos con diferentes texturas.

Eliminación (%)	Suelo de franco arenoso (Almonte)				Suelo franco limoso (Los Marines)				Suelos arcillo limoso (La Puebla del Río)			
	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80
Benceno	87	93	95	92	79	73	38	70	81	76	76	82
Tolueno	80	86	91	86	67	65	47	63	52	61	66	62
Etilbenceno	67	77	86	79	53	63	34	53	35	30	46	35
o-xileno	69	77	86	80	57	61	38	57	39	32	51	38
m,p-Xileno	65	75	86	79	52	63	44	55	41	61	65	55
Xilenos (suma)	67	77	87	80	54	62	42	54	40	51	60	49
BTEX (suma)	75	82	90	84	62	63	45	60	48	56	63	57
Alifáticos >C6-C8	71	87	84	81	64	67	62	70	66	65	76	75
Alifáticos >C8-C10	81	84	80	84	75	72	83	83	38	50	59	50
Alifáticos >C10-C12	50	66	66	46	47	60	50	47	33	42	56	39
Alifáticos >C12-C16	45	54	58	35	40	56	41	36	32	42	50	31
Alifáticos >C16-C21	41	45	51	29	33	52	33	20	29	42	39	21
Alifáticos >C21-C35	41	44	51	26	33	52	28	16	32	51	37	23
Aromáticos >C6-C8	80	86	91	86	68	66	47	62	53	61	66	64
Aromáticos >C8-C10	63	74	83	76	48	61	38	52	43	46	56	49
Aromáticos >C10-C12	67	74	78	71	61	65	58	61	40	42	60	45
Aromáticos >C12-C16	62	69	74	67	56	63	53	56	36	38	59	44
Aromáticos >C16-C21	56	52	65	58	49	53	47	49	35	35	55	41
Aromáticos >C21-C35	53	56	59	46	40	51	29	14	29	40	48	21
TPH >C6-C35	57	65	69	55	50	59	47	45	41	49	56	45
ETBE	93	95	95	93	90	69	65	86	82	79	75	90
>C6-C8	75	86	87	83	66	67	56	67	61	63	72	70
>C8-C10	72	79	82	80	62	67	62	68	41	47	57	49
>C10-C12	59	70	72	59	54	62	54	54	36	42	58	42
>C12-C16	49	58	62	42	44	58	44	40	33	41	52	34
>C16-C21	46	47	55	38	38	52	37	28	31	40	43	26
>C21-C35	43	47	52	30	34	52	28	15	32	49	39	23

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de lavados con surfactantes en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

Eliminación (%)	Suelo con 0% de materia orgánica				Suelo con 2,5% de materia orgánica				Suelo con 5% de materia orgánica			
	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80	Brij 35	SDBS	SDS	Tween 80
Benceno	75	79	60	74	59	79	61	68	79	65	57	76
Tolueno	61	81	61	76	51	75	73	59	67	67	63	68
Etilbenceno	47	63	42	50	34	68	42	47	53	66	54	63
o-xileno	52	63	46	53	41	70	46	52	57	67	57	64
m,p-Xileno	46	62	52	75	35	69	67	48	52	68	56	64
Xilenos (suma)	46	62	50	66	38	69	58	50	54	68	58	63
BTEX (suma)	57	74	56	72	46	72	66	55	62	67	61	67
Alifáticos >C6-C8	63	73	63	74	52	68	59	67	64	62	54	54
Alifáticos >C8-C10	72	69	82	83	71	74	82	76	75	61	72	64
Alifáticos >C10-C12	35	63	45	48	37	60	63	50	47	65	47	42
Alifáticos >C12-C16	29	49	30	36	29	52	54	39	40	62	35	29
Alifáticos >C16-C21	20	34	13	20	27	42	44	27	33	60	27	20
Alifáticos >C21-C35	19	31	13	19	20	41	41	22	33	62	21	19
Aromáticos >C6-C8	62	81	60	75	51	74	72	58	68	68	64	69
Aromáticos >C8-C10	44	59	44	56	35	68	47	45	48	67	57	63
Aromáticos >C10-C12	56	73	61	61	53	68	74	63	61	63	58	50
Aromáticos >C12-C16	49	70	56	56	49	65	70	58	56	63	51	46
Aromáticos >C16-C21	42	42	44	41	42	54	64	47	49	50	42	35
Aromáticos >C21-C35	29	38	14	14	32	44	47	21	40	55	28	23
TPH >C6-C35	41	55	42	47	39	58	58	47	50	61	44	41
ETBE	97	99	87	99	75	75	77	86	75	74	78	88
>C6-C8	63	76	62	75	52	71	64	63	66	65	71	62
>C8-C10	59	64	64	70	54	71	65	62	62	65	71	63
>C10-C12	46	68	53	55	45	64	69	57	54	64	52	46
>C12-C16	33	54	36	41	34	55	58	44	44	62	41	33
>C16-C21	26	36	22	26	31	45	50	33	38	58	36	24
>C21-C35	21	32	13	18	22	41	42	22	34	61	32	20

Eliminación (%) de hidrocarburos en el suelo tras los experimentos de lavados con mezclas de surfactantes.

Eliminación (%)	SDBS	SDBS:Brij 35				SDBS:Tween 80			
	100-0%	80-20%	66-33%	50-50%	25-75%	4:1	2:1	1:1	1:3
Benceno	72	83	83	89	89	72	78	83	89
Tolueno	63	74	77	81	74	61	63	70	81
Etilbenceno	70	84	86	87	86	74	73	82	86
o-xileno	59	68	69	69	72	49	59	63	72
m,p-Xileno	63	74	77	80	72	63	63	74	77
Xilenos (suma)	61	71	74	76	71	58	61	71	74
BTEX (suma)	65	75	78	81	75	64	65	73	80
Alifáticos >C6-C8	65	80	80	80	83	64	61	77	77
Alifáticos >C8-C10	71	87	88	89	91	74	70	87	86
Alifáticos >C10-C12	62	72	69	67	59	67	64	67	69
Alifáticos >C12-C16	55	65	63	61	47	60	57	59	58
Alifáticos >C16-C21	50	58	57	55	42	54	51	51	48
Alifáticos >C21-C35	53	61	57	55	39	55	51	71	49
Aromáticos >C6-C8	68	76	80	83	76	66	66	75	83
Aromáticos >C8-C10	61	74	75	76	75	62	62	71	75
Aromáticos >C10-C12	65	70	70	70	61	61	70	70	74
Aromáticos >C12-C16	62	69	69	69	59	59	66	62	72
Aromáticos >C16-C21	49	53	53	53	45	38	53	47	55
Aromáticos >C21-C35	50	25	42	53	40	31	50	41	45
TPH >C6-C35	58	68	68	68	61	58	58	66	65
ETBE	75	81	81	87	84	71	69	77	84
>C6-C8	66	78	80	81	80	65	63	76	80
>C8-C10	66	80	81	82	83	68	66	79	80
>C10-C12	63	71	69	68	60	65	66	68	71
>C12-C16	56	65	64	63	50	60	59	60	61
>C16-C21	50	57	56	55	43	49	52	50	50
>C21-C35	52	54	54	54	39	50	51	65	48

Eliminación (%) de hidrocarburos en el suelo tras los experimentos con diferentes concentraciones de oxidantes.

Eliminación (%)	Fenton			Persulfato			Permanganato		
	1%	2%	4%	5%	10%	20%	0,5%	2%	5%
Benceno	83	94	97	100	100	100	96	97	99
Tolueno	58	81	94	100	100	100	82	92	99
Etilbenceno	42	54	83	100	100	100	62	82	99
o-xileno	48	51	78	100	99	100	58	76	97
m,p-Xileno	31	51	80	99	100	100	52	72	95
Xilenos (suma)	36	51	79	99	100	100	53	73	96
BTEX (suma)	51	71	89	100	100	100	73	86	98
Alifáticos >C6-C8	72	85	91	100	53	66	62	60	71
Alifáticos >C8-C10	73	74	85	90	70	75	66	66	71
Alifáticos >C10-C12	4	0	5	0	7	0	4	2	15
Alifáticos >C12-C16	0	0	0	0	8	0	0	0	15
Alifáticos >C16-C21	0	0	0	0	7	0	0	0	14
Alifáticos >C21-C35	0	0	0	0	19	11	16	13	29
Aromáticos >C6-C8	59	82	94	100	100	100	83	92	99
Aromáticos >C8-C10	26	44	68	92	97	99	45	65	94
Aromáticos >C10-C12	8	5	22	41	65	71	14	35	84
Aromáticos >C12-C16	3	0	3	19	46	51	14	35	77
Aromáticos >C16-C21	0	0	0	10	35	42	8	25	75
Aromáticos >C21-C35	0	0	0	15	38	45	23	15	72
TPH >C6-C35	22	25	33	36	43	43	30	34	55
ETBE	88	92	96	100	100	100	97	100	100
>C6-C8	64	83	93	100	81	86	74	79	88
>C8-C10	42	54	74	91	88	91	52	65	86
>C10-C12	6	0	13	12	35	34	8	18	48
>C12-C16	1	0	0	0	16	11	3	8	29
>C16-C21	0	0	0	0	14	5	2	6	30
>C21-C35	0	0	0	3	22	17	17	13	36

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de oxidación química en suelos con diferentes texturas.

Eliminación (%)	Suelo de franco arenoso (Almonte)			Suelo franco limoso (Los Marines)			Suelos arcillo limoso (La Puebla del Río)		
	Fenton	Persulfato	Permanganato	Fenton	Persulfato	Permanganato	Fenton	Persulfato	Permanganato
Benceno	100	100	99	99	100	100	98	96	99
Tolueno	99	100	100	95	100	96	92	98	99
Etilbenceno	90	100	100	85	100	93	76	78	100
o-xileno	87	100	99	82	100	88	68	89	97
m,p-Xileno	86	100	99	83	100	83	72	90	94
Xilenos (suma)	87	100	99	82	100	85	69	90	95
BTEX (suma)	95	100	100	90	100	92	86	95	98
Alifáticos >C6-C8	74	79	79	95	71	78	92	43	55
Alifáticos >C8-C10	48	84	69	92	88	83	69	0	0
Alifáticos >C10-C12	42	40	58	18	15	36	45	29	29
Alifáticos >C12-C16	38	30	50	8	8	32	39	15	15
Alifáticos >C16-C21	39	30	50	7	7	31	40	14	21
Alifáticos >C21-C35	39	36	44	13	13	36	41	26	30
Aromáticos >C6-C8	99	100	100	95	100	96	93	98	99
Aromáticos >C8-C10	74	100	100	74	100	82	61	84	94
Aromáticos >C10-C12	63	92	98	43	82	87	54	66	93
Aromáticos >C12-C16	50	69	91	21	58	85	41	49	87
Aromáticos >C16-C21	48	50	85	15	37	85	39	37	84
Aromáticos >C21-C35	45	46	81	15	35	75	38	33	82
TPH >C6-C35	54	60	71	43	47	61	56	42	52
ETBE	100	100	100	99	100	100	97	99	100
>C6-C8	84	87	87	95	83	86	93	69	76
>C8-C10	61	92	84	83	94	83	63	63	68
>C10-C12	52	66	78	30	48	61	50	48	62
>C12-C16	41	39	59	11	19	44	40	23	33
>C16-C21	41	35	59	9	15	45	40	20	38
>C21-C35	40	38	51	14	17	42	40	27	40

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de oxidación química en suelos con diferentes contenidos de materia orgánica.

Eliminación (%)	Suelo con 0% de materia orgánica			Suelo con 2,5% de materia orgánica			Suelo con 5% de materia orgánica		
	Fenton	Persulfato	Permanganato	Fenton	Persulfato	Permanganato	Fenton	Persulfato	Permanganato
Benceno	100	100	100	99	100	100	99	100	100
Tolueno	99	100	100	92	100	100	95	100	96
Etilbenceno	88	100	100	75	100	100	85	100	93
o-xileno	86	100	100	71	100	100	82	100	88
m,p-Xileno	85	100	100	71	100	100	83	100	83
Xilenos (suma)	85	100	100	71	100	100	82	100	85
BTEX (suma)	94	100	100	85	100	100	90	100	92
Alifáticos >C6-C8	93	68	91	89	82	82	95	71	78
Alifáticos >C8-C10	76	76	86	86	95	78	92	88	83
Alifáticos >C10-C12	5	15	46	23	18	38	18	15	36
Alifáticos >C12-C16	0	0	41	15	15	34	8	8	32
Alifáticos >C16-C21	0	7	49	14	14	36	7	7	31
Alifáticos >C21-C35	6	18	58	19	16	43	13	13	36
Aromáticos >C6-C8	99	100	100	93	100	100	95	100	96
Aromáticos >C8-C10	67	98	100	59	99	100	74	100	82
Aromáticos >C10-C12	43	70	100	43	75	100	43	82	87
Aromáticos >C12-C16	24	34	100	24	47	96	21	58	85
Aromáticos >C16-C21	17	2	98	17	22	92	15	37	85
Aromáticos >C21-C35	8	0	100	8	15	87	15	35	75
TPH >C6-C35	37	41	74	43	49	67	43	47	61
ETBE	100	100	100	98	100	100	99	100	100
>C6-C8	95	81	95	91	89	89	95	83	86
>C8-C10	71	87	93	72	97	90	83	94	83
>C10-C12	24	43	73	33	47	69	30	48	61
>C12-C16	5	8	54	17	23	48	11	19	44
>C16-C21	4	6	61	15	16	50	9	15	45
>C21-C35	6	14	65	18	16	50	14	17	42

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con agua.

Tiempo (semanas)	Agua Milli-Q					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	93	100	100	100	100	100
Tolueno	78	97	98	100	100	100
Etilbenceno	52	85	88	99	100	100
o-xileno	53	85	87	99	100	100
m,p-Xileno	62	84	86	99	100	100
Xilenos (suma)	60	84	87	99	100	100
BTEX (suma)	69	92	93	99	100	100
Alifáticos >C6-C8	71	89	87	87	87	87
Alifáticos >C8-C10	35	65	10	53	71	72
Alifáticos >C10-C12	30	32	47	47	49	61
Alifáticos >C12-C16	1	1	8	16	16	25
Alifáticos >C16-C21	1	1	1	7	7	7
Alifáticos >C21-C35	9	1	4	9	9	9
Aromáticos >C6-C8	80	97	98	98	98	98
Aromáticos >C8-C10	51	74	77	78	80	82
Aromáticos >C10-C12	43	50	67	67	66	80
Aromáticos >C12-C16	6	9	21	31	31	58
Aromáticos >C16-C21	1	1	2	12	10	23
Aromáticos >C21-C35	1	1	13	10	10	10
TPH >C6-C35	33	38	42	45	45	51
>C6-C8	73	91	90	80	81	81
>C8-C10	46	71	55	70	77	79
>C10-C12	35	39	55	50	56	69
>C12-C16	1	2	11	20	17	32
>C16-C21	1	1	1	8	8	12
>C21-C35	7	1	6	9	2	9

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente de la deshidratación de los fangos de la EDAR de Tablada.

	Líquido de deshidratación de los fangos de la EDAR de Tablada					
Tiempo (semanas)	2	4	6	8	12	20
Benceno	99	100	100	100	100	100
Tolueno	89	100	100	100	100	100
Etilbenceno	82	99	99	98	100	100
o-xileno	73	95	96	93	99	99
m,p-Xileno	77	98	98	96	100	99
Xilenos (suma)	75	97	97	95	100	99
BTEX (suma)	85	99	99	98	100	100
Alifáticos >C6-C8	81	93	96	95	99	98
Alifáticos >C8-C10	48	30	62	63	84	79
Alifáticos >C10-C12	36	51	55	55	70	77
Alifáticos >C12-C16	17	24	23	34	42	53
Alifáticos >C16-C21	8	17	17	25	31	41
Alifáticos >C21-C35	19	2	13	22	26	35
Aromáticos >C6-C8	90	100	100	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	68	93	94	90	98	97
Aromáticos >C10-C12	57	47	78	79	84	90
Aromáticos >C12-C16	15	18	27	41	44	65
Aromáticos >C16-C21	7	1	0	14	16	38
Aromáticos >C21-C35	13	1	12	13	6	19
TPH >C6-C35	44	49	53	59	64	71
>C6-C8	83	94	97	96	99	99
>C8-C10	61	72	83	81	94	91
>C10-C12	44	49	67	65	76	82
>C12-C16	16	23	24	36	42	55
>C16-C21	8	10	10	22	26	40
>C21-C35	17	1	12	20	21	31

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del excedente de levaduras de Heineken.

Tiempo (semanas)	Excedente de levaduras					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	99	100	100	100	100	100
Tolueno	90	90	90	98	100	100
Etilbenceno	63	63	67	86	100	100
o-xileno	62	62	68	85	100	100
m,p-Xileno	73	73	73	84	99	100
Xilenos (suma)	69	69	69	84	100	100
BTEX (suma)	81	81	81	93	100	100
Alifáticos >C6-C8	72	72	88	92	99	100
Alifáticos >C8-C10	28	28	31	28	79	95
Alifáticos >C10-C12	40	42	49	57	70	80
Alifáticos >C12-C16	18	18	24	34	40	54
Alifáticos >C16-C21	17	17	17	24	28	42
Alifáticos >C21-C35	19	19	24	22	19	35
Aromáticos >C6-C8	90	90	90	98	100	100
Aromáticos >C8-C10	56	56	64	74	96	100
Aromáticos >C10-C12	53	53	61	81	84	97
Aromáticos >C12-C16	15	28	36	44	41	74
Aromáticos >C16-C21	7	13	18	18	21	36
Aromáticos >C21-C35	1	12	12	19	19	19
TPH >C6-C35	41	45	50	56	63	73
>C6-C8	76	77	88	94	99	100
>C8-C10	47	51	54	59	91	98
>C10-C12	45	46	54	67	76	87
>C12-C16	18	18	26	36	40	59
>C16-C21	14	14	19	22	26	40
>C21-C35	14	14	25	21	19	31

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del decantador de la EDAR de Cepsa Química.

Tiempo (semanas)	Decantador Cepsa Química					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	99	98	100	100	100	100
Tolueno	90	86	86	99	99	100
Etilbenceno	70	70	70	96	92	100
o-xileno	68	71	82	95	92	100
m,p-Xileno	66	68	80	95	91	100
Xilenos (suma)	67	69	81	95	91	100
BTEX (suma)	80	79	90	98	96	100
Alifáticos >C6-C8	80	85	93	97	97	100
Alifáticos >C8-C10	55	13	58	78	73	95
Alifáticos >C10-C12	34	36	38	52	61	82
Alifáticos >C12-C16	8	8	8	19	24	41
Alifáticos >C16-C21	1	1	1	7	10	18
Alifáticos >C21-C35	1	2	2	10	10	13
Aromáticos >C6-C8	90	86	97	99	99	100
Aromáticos >C8-C10	59	62	71	90	86	100
Aromáticos >C10-C12	50	50	76	76	73	98
Aromáticos >C12-C16	12	21	21	37	37	69
Aromáticos >C16-C21	5	5	5	13	13	24
Aromáticos >C21-C35	6	6	6	11	0	13
TPH >C6-C35	36	39	46	54	55	65
>C6-C8	82	86	94	97	98	100
>C8-C10	57	46	67	86	82	98
>C10-C12	40	42	62	61	66	88
>C12-C16	9	11	11	23	27	47
>C16-C21	2	2	5	9	11	20
>C21-C35	1	3	3	10	7	13

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del decantador de la EDAR de Cepsa Química + NPK.

Tiempo (semanas)	Decantador Cepsa Química + NPK					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	95	100	100	100	100	100
Tolueno	82	97	100	100	100	100
Etilbenceno	55	89	92	98	99	100
o-xileno	55	86	89	98	98	100
m,p-Xileno	64	86	89	98	98	100
Xilenos (suma)	60	86	89	98	98	100
BTEX (suma)	73	93	95	99	99	100
Alifáticos >C6-C8	61	93	93	96	99	99
Alifáticos >C8-C10	23	30	55	63	87	94
Alifáticos >C10-C12	38	43	43	62	66	85
Alifáticos >C12-C16	18	19	19	38	42	52
Alifáticos >C16-C21	17	8	8	28	32	35
Alifáticos >C21-C35	22	4	4	26	24	25
Aromáticos >C6-C8	82	97	97	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	50	78	78	92	95	100
Aromáticos >C10-C12	50	71	71	82	76	97
Aromáticos >C12-C16	18	21	21	41	41	65
Aromáticos >C16-C21	18	18	18	16	16	14
Aromáticos >C21-C35	19	19	19	19	19	19
TPH >C6-C35	38	47	53	61	64	69
>C6-C8	66	94	95	97	99	100
>C8-C10	41	62	71	82	93	98
>C10-C12	43	54	64	69	70	89
>C12-C16	18	19	23	38	42	55
>C16-C21	17	6	22	24	27	28
>C21-C35	21	4	10	24	24	24

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química.

Tiempo (semanas)	Reactor biológico Cepsa Química					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	100	98	100	100	100	100
Etilbenceno	98	98	100	100	100	100
o-xileno	93	93	100	100	100	100
m,p-Xileno	95	95	100	100	100	100
Xilenos (suma)	94	94	100	100	100	100
BTEX (suma)	98	98	100	100	100	100
Alifáticos >C6-C8	94	93	98	99	100	100
Alifáticos >C8-C10	72	72	75	91	93	96
Alifáticos >C10-C12	29	47	62	64	79	82
Alifáticos >C12-C16	0	14	18	23	34	47
Alifáticos >C16-C21	0	6	7	8	17	27
Alifáticos >C21-C35	0	7	11	15	15	17
Aromáticos >C6-C8	100	98	100	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	76	84	97	99	99	99
Aromáticos >C10-C12	54	68	77	89	95	96
Aromáticos >C12-C16	1	26	47	50	56	83
Aromáticos >C16-C21	0	6	14	14	14	48
Aromáticos >C21-C35	0	8	6	6	6	9
TPH >C6-C35	40	48	55	58	61	70
>C6-C8	95	94	99	99	100	100
>C8-C10	75	75	90	96	97	98
>C10-C12	38	55	68	74	85	87
>C12-C16	0	16	25	29	39	55
>C16-C21	0	6	6	10	16	34
>C21-C35	0	7	10	13	13	15

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del reactor biológico de la EDAR de Cepsa Química + NPK.

Tiempo (semanas)	Reactor biológico Cepsa Química + NPK					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	99	100	100	100	100	100
Etilbenceno	90	100	96	98	100	100
o-xileno	85	99	93	97	100	100
m,p-Xileno	85	99	93	97	100	100
Xilenos (suma)	85	99	93	97	100	100
BTEX (suma)	93	100	97	99	100	100
Alifáticos >C6-C8	85	96	97	96	99	100
Alifáticos >C8-C10	60	60	75	75	89	89
Alifáticos >C10-C12	40	55	60	66	72	89
Alifáticos >C12-C16	17	23	32	42	43	62
Alifáticos >C16-C21	8	8	18	32	31	48
Alifáticos >C21-C35	17	17	22	28	28	41
Aromáticos >C6-C8	99	100	100	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	72	72	88	93	97	100
Aromáticos >C10-C12	57	57	72	83	83	98
Aromáticos >C12-C16	12	24	32	44	44	71
Aromáticos >C16-C21	4	4	13	16	16	29
Aromáticos >C21-C35	6	6	6	13	13	13
TPH >C6-C35	46	52	58	63	65	75
>C6-C8	89	97	98	97	99	100
>C8-C10	68	80	84	84	95	96
>C10-C12	47	62	64	73	77	92
>C12-C16	16	23	32	42	43	64
>C16-C21	7	6	16	27	26	42
>C21-C35	9	9	21	24	20	34

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del decantador de la EDAR de la refinería.

Tiempo (semanas)	Decantador refinería					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	99	99	100	99	100	100
Etilbenceno	97	96	96	96	96	100
o-xileno	87	87	95	95	95	100
m,p-Xileno	81	87	91	91	95	100
Xilenos (suma)	87	87	92	95	95	100
BTEX (suma)	95	94	98	98	98	100
Alifáticos >C6-C8	91	92	92	92	96	100
Alifáticos >C8-C10	55	55	55	55	63	90
Alifáticos >C10-C12	30	47	52	52	55	79
Alifáticos >C12-C16	1	17	17	17	18	36
Alifáticos >C16-C21	1	1	1	11	11	19
Alifáticos >C21-C35	1	1	5	15	15	16
Aromáticos >C6-C8	99	96	100	99	100	100
Aromáticos >C8-C10	74	74	90	90	90	100
Aromáticos >C10-C12	50	60	76	76	76	98
Aromáticos >C12-C16	6	24	31	40	40	82
Aromáticos >C16-C21	1	5	12	18	18	41
Aromáticos >C21-C35	1	13	23	23	23	23
TPH >C6-C35	42	44	49	50	52	66
>C6-C8	93	94	94	94	97	100
>C8-C10	68	68	76	76	78	97
>C10-C12	38	52	61	62	62	87
>C12-C16	1	18	18	28	28	46
>C16-C21	1	2	2	13	13	26
>C21-C35	4	3	9	16	17	17

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del decantador de la EDAR de la refinería + NPK.

Tiempo (semanas)	Decantador refinería + NPK					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	98	99	93	100	97	100
Etilbenceno	88	92	94	97	98	100
o-xileno	84	91	92	98	99	100
m,p-Xileno	84	90	92	97	97	100
Xilenos (suma)	84	91	97	97	97	100
BTEX (suma)	93	95	98	99	99	100
Alifáticos >C6-C8	91	93	93	94	95	99
Alifáticos >C8-C10	26	27	46	53	60	81
Alifáticos >C10-C12	50	51	56	57	60	80
Alifáticos >C12-C16	27	28	27	31	38	54
Alifáticos >C16-C21	17	18	18	22	28	39
Alifáticos >C21-C35	12	12	19	19	22	31
Aromáticos >C6-C8	98	99	99	100	98	100
Aromáticos >C8-C10	70	82	82	91	91	98
Aromáticos >C10-C12	53	63	70	78	78	93
Aromáticos >C12-C16	15	23	27	32	35	65
Aromáticos >C16-C21	5	5	8	8	16	27
Aromáticos >C21-C35	13	13	13	13	13	19
TPH >C6-C35	48	51	51	56	58	71
>C6-C8	93	94	94	96	96	99
>C8-C10	70	70	70	78	78	92
>C10-C12	47	55	61	66	66	85
>C12-C16	16	27	27	31	37	56
>C16-C21	7	14	15	16	24	35
>C21-C35	12	12	18	18	19	29

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del reactor biológico de la EDAR de la refinería.

Tiempo (semanas)	Reactor biológico refinería					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	100	100	99	100	100	100
Etilbenceno	98	100	99	100	100	100
o-xileno	89	98	98	98	99	100
m,p-Xileno	91	97	98	98	99	100
Xilenos (suma)	90	97	98	98	99	100
BTEX (suma)	96	99	99	99	100	100
Alifáticos >C6-C8	81	93	94	97	99	99
Alifáticos >C8-C10	1	20	48	76	90	90
Alifáticos >C10-C12	34	49	53	53	72	82
Alifáticos >C12-C16	8	8	18	25	37	55
Alifáticos >C16-C21	1	1	1	17	24	44
Alifáticos >C21-C35	1	1	7	13	17	36
Aromáticos >C6-C8	100	100	99	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	73	92	93	95	98	99
Aromáticos >C10-C12	57	79	78	84	92	95
Aromáticos >C12-C16	12	38	38	62	75	75
Aromáticos >C16-C21	2	7	7	29	39	43
Aromáticos >C21-C35	1	6	6	13	1	16
TPH >C6-C35	37	47	49	59	66	73
>C6-C8	85	94	95	98	99	100
>C8-C10	42	69	73	89	96	93
>C10-C12	43	61	59	64	80	87
>C12-C16	9	15	19	33	45	57
>C16-C21	1	2	2	20	29	44
>C21-C35	6	1	10	13	11	31

Eliminación (%) de hidrocarburos tras los experimentos de biorremediación con el efluente procedente del reactor biológico de la EDAR de la refinería + NPK.

Tiempo (semanas)	Reactor biológico refinería + NPK					
	2	4	6	8	12	20
Benceno	100	100	100	100	100	100
Tolueno	95	100	100	100	100	100
Etilbenceno	82	96	99	100	100	100
o-xileno	77	95	99	100	100	100
m,p-Xileno	78	95	98	100	100	100
Xilenos (suma)	78	95	99	100	100	100
BTEX (suma)	88	98	99	100	100	100
Alifáticos >C6-C8	92	94	98	99	100	100
Alifáticos >C8-C10	28	33	79	80	92	92
Alifáticos >C10-C12	38	51	62	66	99	99
Alifáticos >C12-C16	20	27	34	38	52	63
Alifáticos >C16-C21	17	17	23	28	38	53
Alifáticos >C21-C35	15	11	22	19	26	48
Aromáticos >C6-C8	95	100	100	100	100	100
Aromáticos >C8-C10	63	87	92	99	99	99
Aromáticos >C10-C12	50	63	76	84	94	98
Aromáticos >C12-C16	21	21	29	38	50	90
Aromáticos >C16-C21	11	11	11	11	13	68
Aromáticos >C21-C35	6	6	13	13	13	39
TPH >C6-C35	47	51	59	62	69	79
>C6-C8	93	95	98	99	100	99
>C8-C10	52	69	88	91	97	92
>C10-C12	43	56	67	73	97	97
>C12-C16	20	25	33	38	51	69
>C16-C21	15	15	19	21	30	58
>C21-C35	13	13	20	20	20	46

Actividad enzimática de la catalasa ($\text{mmol H}_2\text{O}_2 \text{ g suelo}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en los suelos biorremediados.

Tiempo (semanas)	2	4	6	8	12	20
Agua	0,18	0,06	0,00	0,06	0,00	0,00
Líquido de la deshidratación de Fangos de EDAR de Tablada	1,98	0,66	0,24	0,30	0,15	0,10
Líquido del excedente de levaduras de Heineken	3,00	1,53	1,02	0,96	0,72	0,48
Decantador secundario de EDAR de Cepsa Química	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,06
Decantador secundario de EDAR de Cepsa Química + NPK	0,66	0,54	1,68	0,90	2,28	1,00
Reactor Biológico de EDAR de Cepsa Química	0,30	0,12	0,45	0,00	0,00	0,12
Reactor Biológico de EDAR de Cepsa Química + NPK	0,30	0,60	1,80	1,08	1,38	1,62
Decantador secundario de EDAR de la refinería	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Decantador secundario de EDAR de la refinería La Rábida	0,18	0,78	0,60	0,75	0,51	1,24
Reactor Biológico de EDAR de la refinería	0,48	0,30	0,42	0,18	0,18	0,24
Reactor Biológico de EDAR de la refinería	0,54	1,68	0,84	0,36	1,14	2,04