European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law

NICOLE
Network for Industrially Co-ordinated Sustainable Land Management in Europe

Working Group Contamination

Oxidación Química "in situ" (ISCO)

Informe final

Fecha del informe: 8 de noviembre de 2021
Número de informe: 2020/09 ISCO ES

Introducción a IMPEL

La Red de la Unión Europea para la Implementación y Cumplimiento de la Legislación Ambiental (IMPEL) es una asociación internacional sin ánimo de lucro en la que participan todos los países de la Unión, países de la AEE (Área Económica Europea) y países candidatos, así como la Comisión Europea (COM), es una red de autoridades medioambientales cuyo principal objetivo es el intercambio de información y experiencias en el otorgamiento de autorizaciones, realización de inspecciones y aplicación de la legislación medio ambiental, con el fin de lograr una mejor aplicación de la legislación en todos los países de la Unión que se lleva a cabo mediante proyectos. La asociación está registrada en Bélgica y su sede legal se encuentra en Bruselas, Bélgica.

IMPEL se creó en 1992 como una red informal de reguladores y autoridades europeas relacionadas con la aplicación y el cumplimiento de la legislación medioambiental. El objetivo de la Red es crear el impulso necesario en la Comunidad Europea para avanzar en la aplicación más eficaz de la legislación medioambiental. El núcleo de las actividades de IMPEL se centra en la concienciación, el desarrollo de capacidades y el intercambio de información y experiencias sobre la aplicación, el cumplimiento y la colaboración internacional en materia de cumplimiento, así como en la promoción y el apoyo de la viabilidad y la aplicabilidad de la legislación medioambiental europea.

Con el paso de los años, IMPEL se ha convertido en una organización considerable y ampliamente conocida, siendo mencionada en una serie de documentos legislativos y políticos de la UE, por ejemplo, el 7º Programa de Acción Medioambiental y la Recomendación sobre criterios mínimos para las inspecciones medioambientales.

Los conocimientos y la experiencia de los participantes en IMPEL hacen que la red esté especialmente cualificada para trabajar en los aspectos tanto técnicos como normativos de la legislación medioambiental de la UE.

La información sobre la red IMPEL también está disponible en su página web: www.impel.eu

Título del informe: Oxidación química “in situ” (ISCO)	**Informe de número:** 2020/09 ISCO ES
Informe adoptado en la Asamblea General de IMPEL: 29-30 de noviembre de 2022, Praga (República Checa)	**Número total de páginas:** 279 **Informe:** 56 páginas **Anexo:** 223 páginas

Directores de Proyecto:

Marco Falconi (IT)	IMPEL	ISPRA
Dietmar Müller-Grabherr (AT)	Common Forum	Unweltbundesamt AT
Frank Swartjes (NL)	EIONET WG Contamination	RIVM
Tomas Albergaria (PT)	NICOLE	Instituto Politécnico do Porto

Autores:

Frank Swartjes (NL)	EIONET WG Contamination	RIVM
Francesca Benedetti (IT)	IMPEL	MITE
Emanuela Fabbrizi (IT)	IMPEL	ARPAE
Marco Falconi (IT)	IMPEL	ISPRA
Gabriella Grima (MT)	IMPEL	ERA
Daniel Gruza (CZ)	IMPEL	CIPZ
José Luis de Miguel (ES)	IMPEL	LA RIOJA
María Mallada (ES)	IMPEL	LA RIOJA
Reyes Mallada (ES)		Universidad de Zaragoza
Christina Pisani (MT)	IMPEL	ERA
Alex Plows (UK)	IMPEL	CYFOETHNATURIOLCYMRU
Roberto Riberti (IT)	IMPEL	ARPAE
Paola Siligardi (IT)	IMPEL	ARPAE
Asa Valley (SE)	EIONET WG Contamination	NATURVÅRDSVERKET

Participantes del Anexo 1 ISCO:

Simone Biemmi (IT)	ARCADIS ITALIA
Gordon H. Bures (DE)	SENSATEC
Federico Caldera (IT)	MARES
Marcello Carboni (IT)	REGENESIS
Massimiliano Confalonieri (IT)	ARPA LOMBARDIA
Mara Dal Santo (IT)	STANTEC
Federica Danesin (IT)	ARPAV
Uwe Dannwolf (DE)	RISKCOM
Federica De Giorgi (IT)	GOLDER ASSOCIATES
Boris Devic-Bassaget (FR)	SUEZ RR IWS REMEDIATION FRANCE
Hans-Georg Edel (DE)	ZÜBLIN UMWELTTECHNIK
Peter Freitag (AT)	KELLER GRUNDBAU
Alberto Leombruni (IT)	EVONIK
Camille Lorant (FR)	SUEZ RR IWS REMEDIATION FRANCE
Angela Rosa Marin (IT)	ARPA LOMBARDIA
Juan Marti (ES)	SUEZ RR IWS IBERICA
Mike Mueller (AT)	EVONIK

Harald Opdam (NL)	HEIJMANS INFRA BV
Sara Puricelli (IT)	ARPA LOMBARDIA
Diego Ricci (IT)	ARPA LOMBARDIA
Hadas Sharon (IL)	LUDAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES
Valentina Sammartino (IT)	ARPA CAMPANIA
Christelle Tarchalski (FR)	ARTELIA
Laura Valeriani (IT)	GOLDER ASSOCIATES
Revisores:	
Gordon H. Bures (DE)	SENSATEC
Marcello Carboni (IT)	REGENESIS
Uwe Dannwolf (DE)	RISKCOM
Mara Dal Santo (IT)	STANTEC
Harald Opdam (NL)	HEIJMANS INFRA BV

Resumen ejecutivo

Palabras clave

Oxidación Química “in situ”, Remediación sostenible, Suelo, Aguas subterráneas, Política del suelo, Remediación, Medio ambiente, No ocupación de terrenos naturales, Polución, Contaminación Ambiental, Emplazamientos contaminados, Monitoreo, Pruebas de campo.

Público objetivo

Autoridades competentes en materia de aprobación/aplicación/seguimiento de técnicas de descontaminación, operadores industriales, agencias de protección ambiental, organismos de protección de la naturaleza, cuerpos de inspección ambiental, instituciones de vigilancia e investigación ambiental, universidades técnicas, asociaciones ambientales, ONGs, compañías y asociaciones de seguros, consultores ambientales.

Como parte de su programa de trabajo para 2020, la Red IMPEL ha puesto en marcha este proyecto "Water and Land Remediation" (2020/09), relativo a los criterios de evaluación de la aplicabilidad de las tecnologías de remediación.

El proyecto “Water and Land Remediation” toma como punto de partida las definiciones y los pasos clave de la aplicación de las tecnologías de remediación y se centra en los procesos técnicos relacionados con las tecnologías de remediación. El objetivo final del proyecto es elaborar un documento que proporcione criterios para la evaluación de la propuesta que se haga de la aplicación de la tecnología de remediación, para entender la viabilidad, qué hacer en las pruebas de campo y en la aplicación a escala real. El anexo 1 recoge una serie de casos prácticos que pueden ayudar al lector a anticiparse a los problemas que pueda encontrar y ver si la solución aportada es aplicable a su emplazamiento, a sabiendas de que cada emplazamiento contaminado difiere de los demás y de que siempre es necesario un enfoque específico para cada emplazamiento.

El objetivo del proyecto Water and Land Remediation para 2020-2021 fue centrarse en dos tecnologías de remediación, la oxidación química “in situ” y la extracción de vapores del suelo.

Por último, el proyecto Water and Land Remediation pretende fomentar la aplicación de tecnologías de recuperación del suelo y las aguas subterráneas en el propio emplazamiento tanto "in situ", sin excavar como "on site", excavando el suelo para tratarlo en el mismo lugar y, a desincentivar el uso de técnicas que implican el traslado del suelo y las aguas contaminadas para su tratemiento en otros lugares como son, Dig & Dump (excavar y eliminar en vertedero) y, Pump & Treat (bombear y tratar), que son técnicas ampliamente utilizadas en Europa pero que no son sostenibles a medio-largo plazo.

El suelo y el agua son recursos naturales y, cuando es técnicamente factible, deben ser recuperados y no desechados.
Agradecimientos Este informe ha sido revisado por un amplio equipo del proyecto IMPEL y por el equipo de expertos en agua y suelo de IMPEL, la red COMMON FORUM, la red NICOLE, el grupo de trabajo sobre contaminación de EIONET y un grupo de revisores externos.

Descargo de responsabilidad

Esta publicación ha sido elaborada en el marco del proyecto IMPEL Water & Land Remediation con el apoyo de organizaciones interesadas en la gestión de suelos contaminados. Redactado y revisado por un equipo de autores, el documento que se presenta pretende servir como fuente de información primaria para tender un puente y ampliar el conocimiento existente en países y regiones europeas. Con el objetivo de apoyar la toma de decisiones en común sobre las posibilidades de la tecnología de remediación concreta que pretende facilitar.

El contenido que se presenta aquí se basa en la bibliografía pertinente, la experiencia de los autores y los casos prácticos recopilados. El documento puede no ser extensivo a todas las situaciones en las que se ha aplicado o se aplicará esta tecnología. Los casos prácticos (véase anexo) son contribuciones voluntarias reconocidas. El equipo de autores no ha realizado ninguna tarea de evaluación o verificación de los informes de los casos prácticos.

Además, algunos países, regiones o autoridades locales pueden haber puesto en marcha una legislación, normas o directrices particulares para delimitar las posibilidades de aplicación de la tecnología.

Este documento NO pretende ser una directriz o un documento de referencia de MTD para esta tecnología. Los entornos pedológicos, geológicos e hidrogeológicos de los emplazamientos contaminados en toda Europa muestran una amplia diversidad. Por lo tanto, el diseño y la aplicación específicos para cada emplazamiento son fundamentales para el éxito de la rehabilitación de los suelos contaminados. Por lo tanto, cualquier recomendación presentada podría aplicarse, aplicarse parcialmente o no aplicarse. En cualquier caso, los autores, los colaboradores y las organizaciones involucradas no pueden ser considerados responsables.

Las opiniones expresadas en este documento no responden necesariamente a las de los miembros individuales de las redes firmantes. IMPEL y sus redes asociadas recomiendan encarecidamente que las personas/organizaciones interesadas en aplicar la tecnología en la práctica contraten los servicios de profesionales medioambientales con experiencia.
Marco Falconi – IMPEL
Dietmar Müller Grabherr – COMMON FORUM on Contaminated Land in Europe
Frank Swartjes – EEA EIONET WG Contamination
Tomas Albergaria – NICOLE

Glosario

TÉRMINO	DEFINICIÓN	FUENTE	PÁRRAFO
punto de cumplimiento	Lugar (por ejemplo, suelo o agua subterránea) donde se comprobará el cumplimiento de los criterios de evaluación y, que estos no excedan los valores establecidos.	ISO EN 11074	3.4.5
análisis de cumplimiento o control del rendimiento	Investigación o programa de inspección, pruebas o seguimiento continuo para confirmar que se ha aplicado correctamente una estrategia de rehabilitación (por ejemplo, que se han eliminado todos los contaminantes) y/o, cuando se ha adoptado un enfoque de contención, que éste continúa funcionando al nivel previsto.	ISO EN 11074	6.1.5
contaminante[1]	Sustancia(s) o elemento(s) presentes en el suelo resultado de la actividad humana.	ISO EN 11074	3.4.6
Emplazamiento contaminado[2]	Lugar en el que hay contaminantes que no deberían estar allí.	ISO EN 11074	2.3.5
contaminación	Sustancia(s) o elemento(s) presentes en el medio ambiente como resultado de la actividad humana	ISO EN 11074	2.3.6
eficacia[3]	<método de rehabilitación> Medida de la capacidad de un método de rehabilitación para alcanzar el rendimiento requerido	ISO EN 11074	6.1.6
emisión	Liberación directa o indirecta de sustancias, vibraciones, calor o ruido desde fuentes individuales o difusas de la actividad en el aire, el agua o el suelo	IED	Artículo 3 (4)
nivel de calidad ambiental	Conjunto de requisitos que debe cumplir en un momento dado un lugar determinado o una parte concreta del mismo, tal como se establece en la legislación de la Unión	IED	Artículo 3 (6)
Coeficiente de Henry	Coeficiente de partición entre el aire y el agua del suelo	ISO EN 11074	3.3.12
método de tratamiento [4]*"in situ"'*	Método de tratamiento aplicado directamente en el entorno tratado (por ejemplo, al suelo o las aguas subterráneas) sin extraer la matriz contaminada del suelo	ISO EN 11074	6.2.3
lixiviación	Disolución y movimiento de las sustancias disueltas por el agua	ISO EN 11074	3.3.15

[1] No se supone en esta definición que el daño resulte de la presencia de contaminación.

[2] No se supone en esta definición que el daño resulte de la presencia de contaminación.]

[3] En el caso de un método basado en procesos, la eficacia puede expresarse en términos de las concentraciones residuales de contaminante alcanzadas.

[4] Nota: La norma ISO CD 241212 sugiere como sinónimo: "técnica (de remediación) in situ" [Nota 1 del artículo: Dicha instalación de remediación se establece sobre el propio terreno y la acción de tratamiento del contaminante tiene como objetivo aplicarse directamente en el subsuelo]. 1

Poluto (Contaminante daniño para el medio ambiente)	Sustancia(s) o elemento(s) dañinos presente(s) en el suelo (o en las aguas subterráneas) que, debido a sus propiedades, cantidad o concentración, causa(n) impactos adversos en las funciones del suelo	ISO EN 11074	3.4.18
polución o contaminación dañina para el medio ambiente	La introducción directa o indirecta, como resultado de la actividad humana, de sustancias, vibraciones, calor o ruido en el aire, el agua o el suelo que puedan ser perjudiciales para la salud humana o la calidad del medio ambiente, provocar daños en los bienes materiales o deteriorar o interferir en los servicios y otros usos legítimos del medio ambiente	IED	Artículo 3 (2)
objetivo de descontaminación	Término genérico para cualquier objetivo, incluidos los relacionados con requisitos técnicos (por ejemplo, concentraciones de contaminación residual, rendimiento técnico), administrativos y legales	ISO EN 11074	6.1.19
estrategia de descontaminación[5]	Combinación de métodos de saneamiento y trabajos relacionados con ellos para alcanzar objetivos específicos relacionados con la contaminación (por ejemplo, concentraciones de contaminantes residuales) y otros objetivos (por ejemplo, relacionados con la ingeniería) y para superar las dificultades específicas del emplazamiento.	ISO EN 11074	6.1.20
valor objetivo de rehabilitación	Indicación del rendimiento que debe alcanzarse con la recuperación, normalmente definido como objetivo relacionado con la contaminación expesado en términos de concentración residual.	ISO EN 11074	6.1.21
zona saturada	Zona del suelo en la que el espacio poroso está completamente lleno de líquido en el momento considerado	ISO EN 11074	3.2.6
suelo	Capa superior de la corteza terrestre, situada entre la roca madre y la superficie. El suelo está compuesto de partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos.	IED	Artículo 3 (21)
gas del suelo	Gas y vapor contenido en los espacios porosos de los suelos	ISO EN 11074	2.1.13
zona no saturada	Zona del suelo en la que el espacio poroso no está completamente lleno de líquido en el momento considerado	ISO EN 11074	3.2.8

[5] La elección de los métodos puede verse limitada por una variedad de factores específicos del lugar, como la topografía, la geología, la hidrogeología, la propensión a las inundaciones y el clima.

TABLA DE CONTENIDOS

1 INTRODUCCIÓN 10
2 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA 13
2.1 Fases de ISCO 14
2.2 Características de los DNAPL 16
2.2.1 Volatilidad 17
2.3 Oxidación de contaminantes 18
2.3.1 Agentes oxidantes 18
2.4 Emplazamientos en los que se ha aplicado la técnica ISCO 22
3 ESTUDIO DE VIABILIDAD 27
3.1 Definición de objetivos 27
3.2 Aplicabilidad de ISCO 27
3.2.1 Demanda de oxidante 29
3.2.2 Características litoestratigráficas e hidrogeológicas del emplazamiento 30
3.2.3 Presencia de infraestructuras 31
3.3 Segundo paso, selección en detalle 31
3.4 Tratabilidad de los contaminantes 33
4 ENSAYOS DE CAMPO Y ANÁLISIS EN LABORATORIO 34
4.1 Aspectos del diseño 34
4.1.1 Elección del tipo de oxidante 34
4.1.1.1 Cinética de la reacción 34
4.1.1.2 Geologia e hidrogeología 35
4.1.1.3 Demanda de oxígeno de las aguas subterráneas y del acuífero (NOD) 35
4.1.1.4 pH 36
4.1.1.5 Fracción de material orgánica (f_{oc}) 36
4.1.1.6 Concentración de contaminantes 37
4.1.1.7 Compatibilidad ambiental de los oxidantes 37
4.1.2 Cantidad de oxidante 38
4.1.2.1 Contaminantes de interés 38
4.1.2.2 Matriz 38
4.1.2.3 Determinación de la demanda de oxidante 39
4.1.3 Aspectos a tener en cuenta 39
4.1.4 Cantidades de reactivo a inyectar 39
4.1.5 Acceso a la zona de intervención 39

4.1.6 Tecnologías de inyección 40
4.2 Pruebas de laboratorio y ensayos a escala piloto 46
4.2.1 Banco de pruebas 46
4.2.2 Prueba piloto 46
4.2.3 Control del proceso 47
4.2.4 Seguimiento del rendimiento 47
4.2.4.1 Indicadores 47
4.2.4.2 Seguimiento de la red de control 48
4.2.4.3 Frecuencia 49
5 CONTROL 50
5.1 Tipos de pruebas 50
5.2 Tipos de seguimiento 51
5.2.1 Vigilancia operativa y tecnológica 51
5.2.2 Seguimiento continuo y en la fase final 51
5.2.3 Vigilancia Ambiental posterior a la descontaminación. 52
5.2.4 Análisis de riesgos tras la finalización de la descontaminación 53
6 CONCLUSIONES 54
REFERENCIAS 55

1 INTRODUCCIÓN

La tecnología de remediación de suelos, oxidación química “in situ” (ISCO de sus siglas en inglés), se aplica con frecuencia en la descontaminación de emplazamientos gracias a la amplia gama de contaminantes que pueden ser tratados. Consiste en la inyección de oxidantes químicos, como el permanganato, el persulfato y el peróxido de hidrógeno, en el subsuelo para transformar por oxidación los contaminantes en compuestos inocuos.
La ISCO puede tratar con éxito contaminantes como los disolventes clorados, los TPH (Hidrocarburos Totales del Petróleo), los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno), el MTBE metil tert-butil éter, los Fenoles, los PHA (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) y los clorobencenos.
Ya sabemos que la oxidación se produce entre estos contaminantes y los oxidantes, pero hay que ajustar muchos parámetros. La elección de esta tecnología de remediación requiere un conocimiento específico del emplazamiento y sus contaminantes, su distribución en el subsuelo y las aguas subterráneas y la situación geológica e hidrogeológica del lugar. Cada emplazamiento tendrá su propia ISCO "a medida". No es raro ver que la elección de una tecnología se hace después de la caracterización preliminar sin tener la información detallada, con la idea de ahorrar tiempo y empezar rápidamente con la remediación. La experiencia de algunas décadas de remediación de emplazamientos contaminados muestra que es necesario realizar el estudio de caracterización y diseño de la remediación (investigación detallada del emplazamiento) para decidir la tecnología correcta para cada situación y que no se debe generalizar sobre la distribución de contaminantes o la geología del subsuelo. En la figura 1.1 se muestran los costes conceptuales del ciclo de vida del proyecto con y sin estudio del diseño de la remediación (RDC-Remedial Design Characterization)

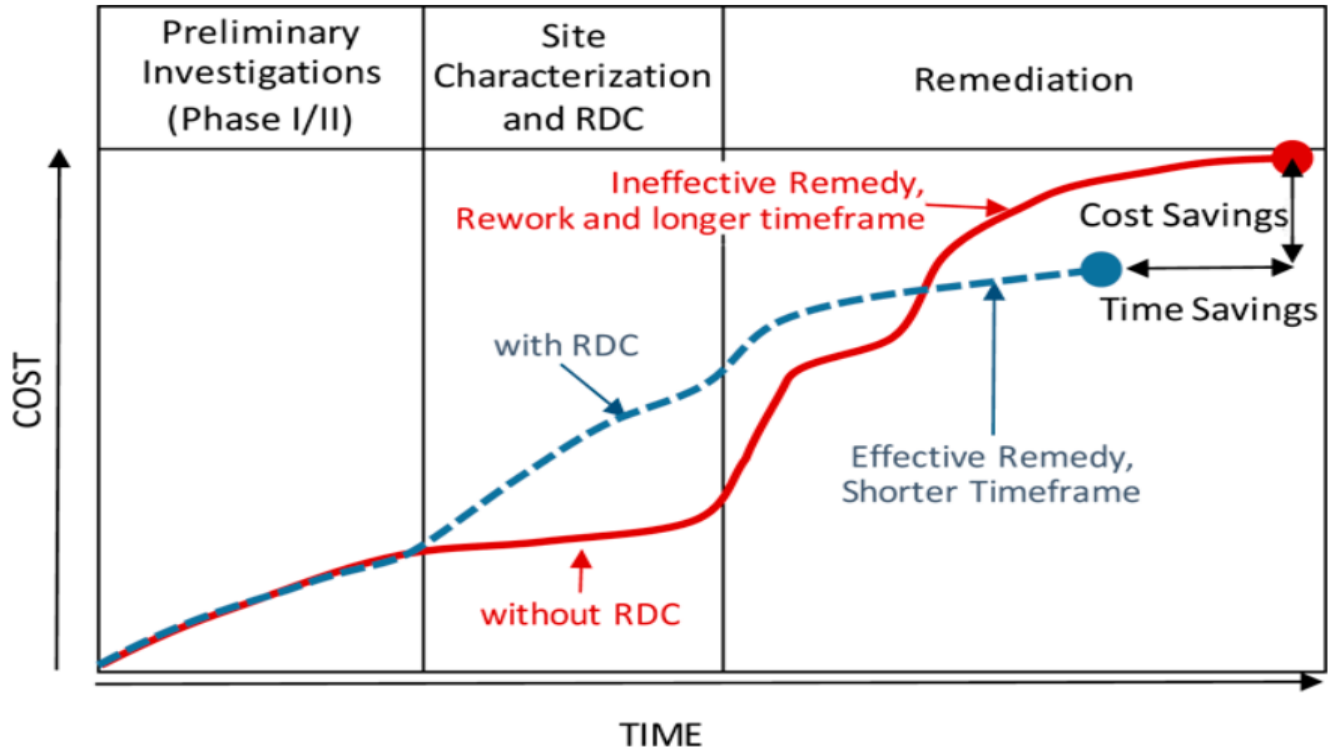


Figura 1.1- Costes conceptuales del ciclo de vida del proyecto con y sin RDC

En el esquema anterior se muestra el efecto positivo del RDC en la reducción del tiempo y la limitación de los costes de todo el proceso de remediación, aunque el aumento del coste inicial debido a la caracterización para el diseño es considerable.

Por lo tanto, el reto es aprovechar toda la información útil para conseguir que la oxidación funcione en el emplazamiento; dividir el camino en etapas sucesivas, como se muestra en el esquema de la figura 1.2, puede ser muy útil.

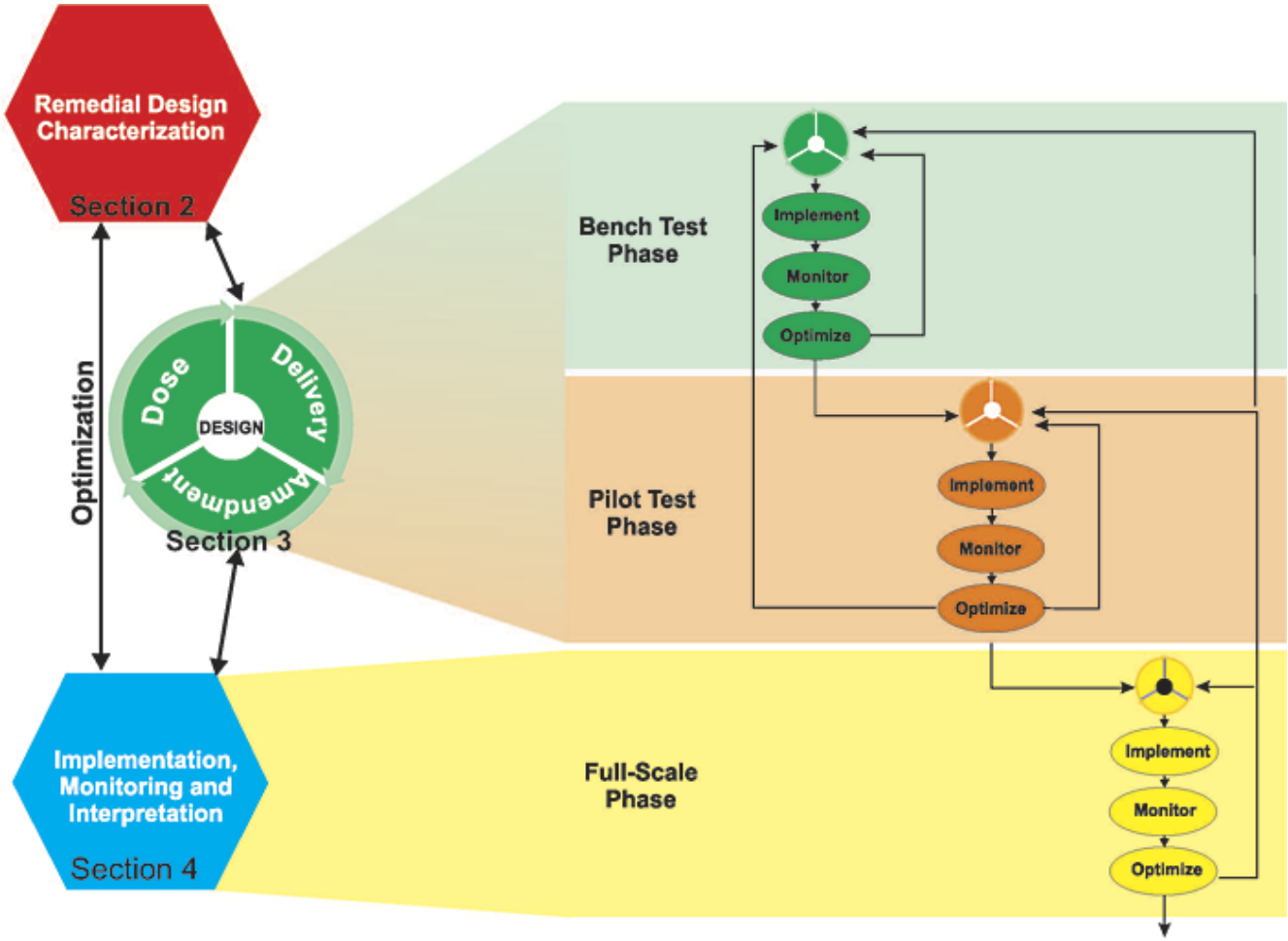


Figura 1.2- Esquema del Interstate Technology Regulatory Council, ITRC (https://ois-isrp-1.itrcweb.org/)

ISCO puede utilizarse también en combinación con otras tecnologías con distintos niveles de intensidad y es preferible planificar más de un escenario con distintos comportamientos relacionados con los componentes ambientales, sociales y económicos de la viabilidad del proyecto (Figura 1.3). Las alternativas de diseño se plantean combinando técnicas de remediación que pueden aplicarse con una lógica espacial (diferentes técnicas en distintas zonas del emplazamiento) o temporal (secuencia de tecnologías en la misma zona), véase la figura 1.4. La complejidad de un escenario de tratamiento varía en función de las diferentes alternativas de tratamiento activo y pasivo. Los tratamientos de remediación activos se caracterizan por el uso de mucha energía y reactivos químicos, mientras que los esfuerzos de remediación pasivos implican mecanismos biológicos.

Este enfoque integrado suele tener efectos sinérgicos en todo el proyecto de remediación.

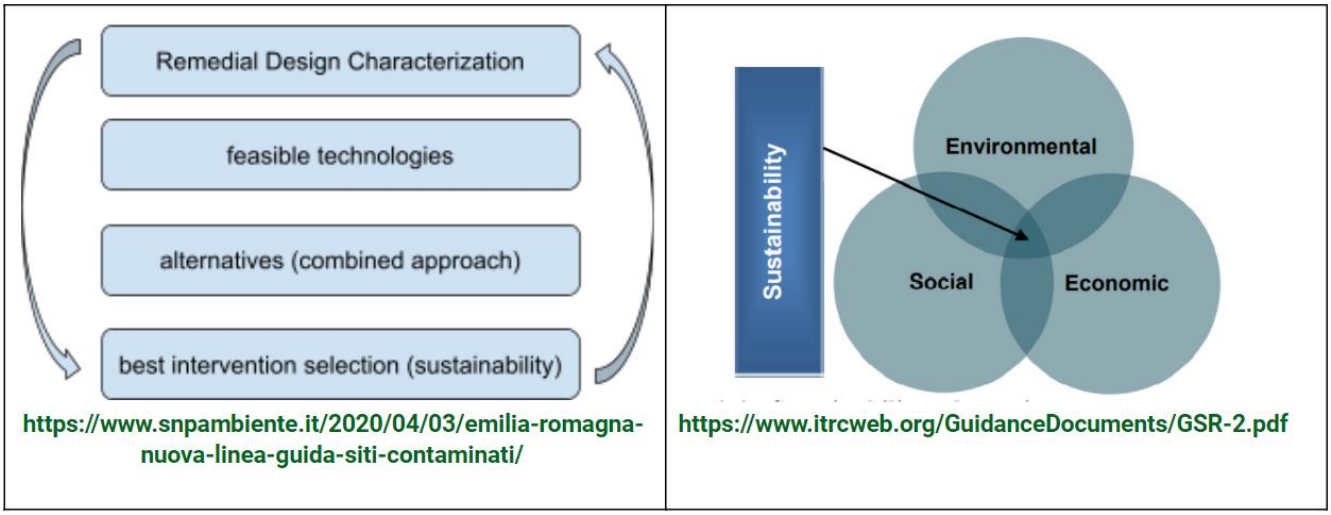


Figura 1.3- Esquema of sostenibilidad

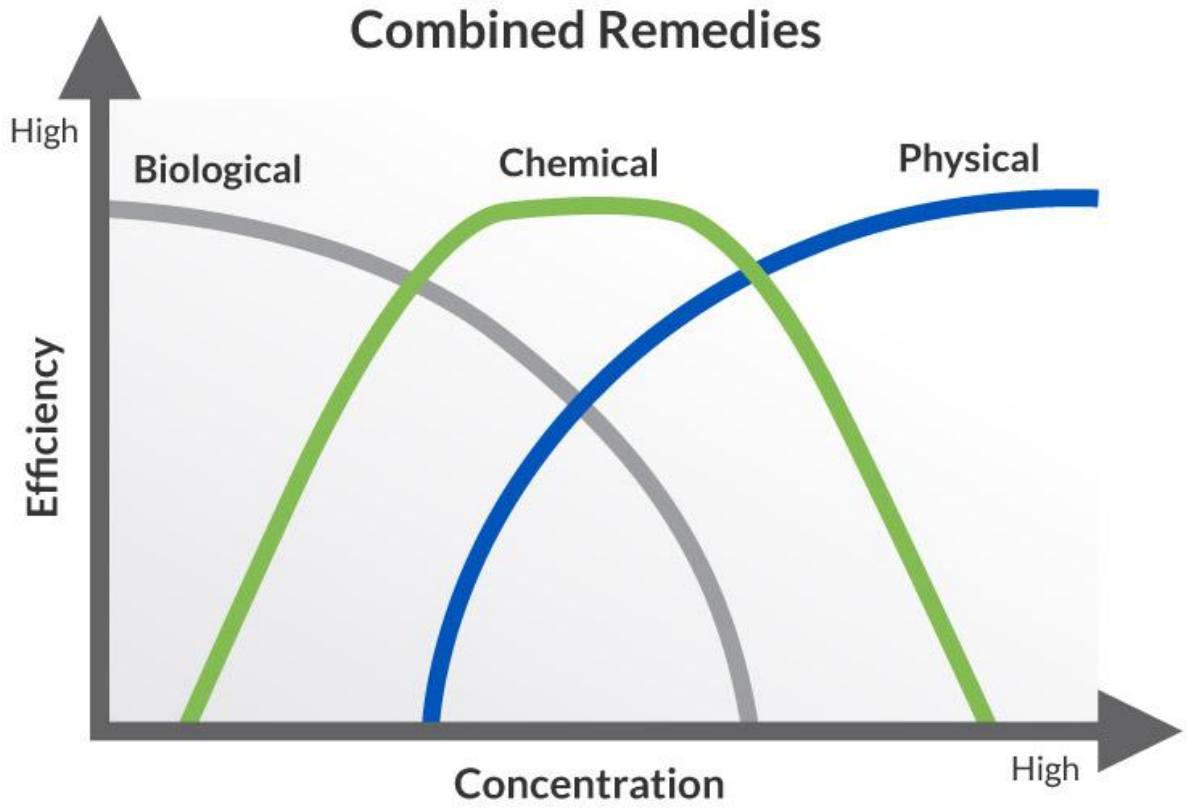


Figura 1.4- Esquema del enfoque integrado del tratamiento (©Regenesis 2016)

En los capítulos siguientes se describirá la técnica y los pasos más importantes que deben realizarse para alcanzar los resultados previstos en la actuación de descontaminación. La información que se presenta es el resultado de años de observaciones experimentales y de puesta en práctica sobre el terreno de los conocimientos teóricos.

2 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Las técnicas de recuperación del suelo “in situ” permiten tratar la contaminación del suelo y de las aguas subterráneas sin necesidad de excavar o retirar las aguas subterráneas del emplazamiento. Al no ser necesaria la excavación, estas técnicas tienen un menor impacto en el uso del suelo y pueden aplicarse en varios lugares. La composición y la estructura del suelo también se ven menos afectadas.

La técnica ISCO utiliza productos químicos denominados oxidantes (por ejemplo, permanganato, persulfato, peróxido de hidrógeno, ozono) para ayudar a la conversión de contaminantes nocivos en subproductos menos tóxicos. Se denomina "in situ" porque se lleva a cabo en el propio emplazamiento, sin tener que excavar el suelo ni bombear aguas subterráneas para su tratamiento.

Para aplicar esta técnica, se inyecta un agente oxidante en el subsuelo, que atraviesa su estructura y provoca la destrucción química (oxidación) de los contaminantes, convirtiéndolos en compuestos más sencillos y menos tóxicos. Los oxidantes se aplican en el subsuelo siguiendo el método seleccionado previamente (para la descripción de los principales métodos de aplicación, véase el apartado 4.1.6). De modo que la solución oxidante llegue a la contaminación. En este caso, la atención se centra en los contaminantes disueltos y no disueltos. Una vez aplicado el oxidante, éste se difunde en el acuífero, donde se mezcla y reacciona con los contaminantes. Para ello, la sección de filtro de los piezómetros y las válvulas deberán ser capaces de garantizar el tratamiento eficaz de la contaminación detectada, abarcando la mayor parte posible de la zona contaminada. En este caso, la atención se focaliza en los contaminantes disueltos y no disueltos. Una vez que el oxidante se bombea en los pozos, se difunde en el suelo y en las aguas subterráneas circundantes, donde se mezcla y reacciona con los contaminantes.

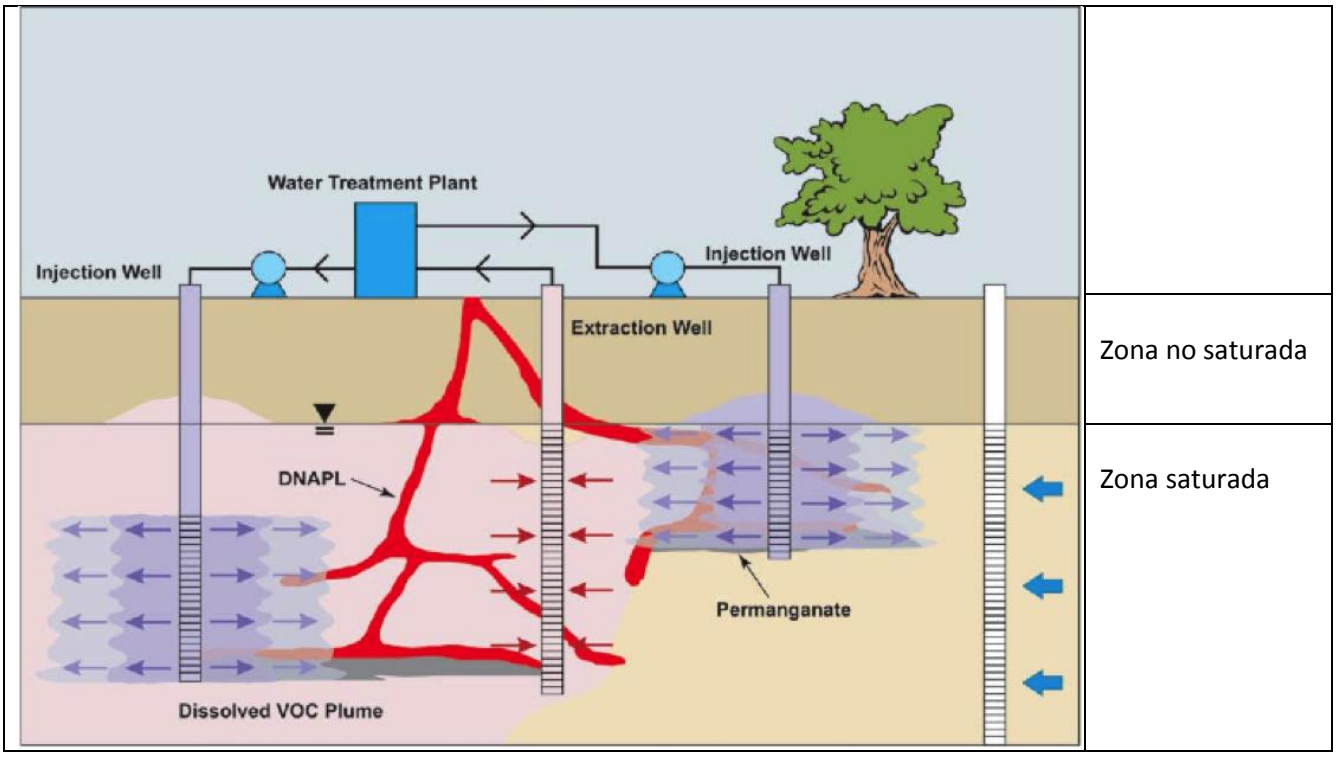


Figura 2.1- Esquema de la técnica ISCO

Las principales características de la técnica son:

- Las concentraciones de contaminantes se reducen significativamente de acuerdo con los objetivos establecidos en la estrategia de remediación.
- Se introduce un producto (agente oxidante) en el subsuelo, se distribuye a través de la estructura y de las capas del suelo y, se inicia la destrucción química (oxidación) de los contaminantes en especies químicas menos dañinas.
- La estructura del suelo permanece intacta.

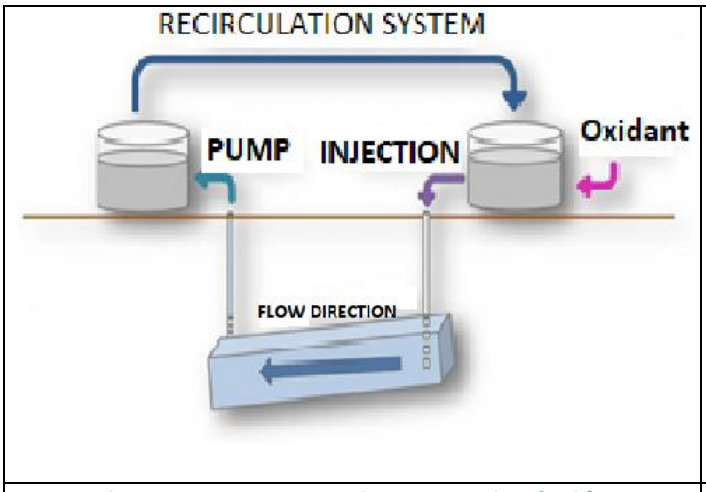


Figura 2.2- Esquema Sistema Recirculación
http://en.lifediscovered.es/content/cats/44/iscours2.jpg

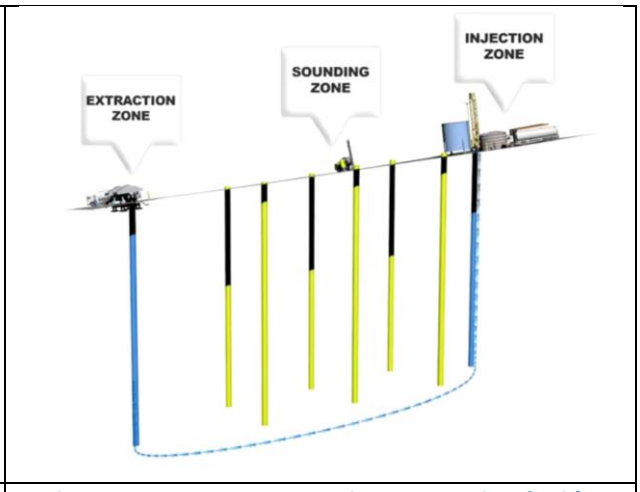


Figura 2.3- 2D Esquema Sistema Recirculación
LIFE DISCOVERED ISCO prueba piloto
https://www.youtube.com/watch?v=3XjU98hi8KM

2.1 Fases de ISCO

El comportamiento de un contaminante en el suelo y la eficacia de una tecnología de rehabilitación vienen determinados por varios factores que interactúan de forma compleja y dependen de las características del propio contaminante y del suelo. Para seleccionar una tecnología con buenas perspectivas de éxito es crucial tener en cuenta las características de ambos, del contaminante y del lugar contaminado.

Las opciones de FASES que se pueden llevar a cabo para aplicar la técnica "in situ" son las siguientes:

1. SELECCIÓN DE LA ZONA DE ACTUACIÓN Y DE LAS INFRAESTRUCTURAS BÁSICAS: El éxito de la técnica depende de la ubicación óptima de los pozos. En caso de que no se conozcan las ubicaciones óptimas, se deben realizar las perforaciones y los pozos para inyectar, extraer y supervisar la prueba, en la zona piloto seleccionada.
2. INYECCIONES: Tras la perforación, se inyecta en el pozo una solución con un agente oxidante. Esa solución rompe los enlaces C-C de los contaminantes. La oxidación química de los contaminantes los convierte en compuestos menos peligrosos y más fácilmente tratables.
3. RECIRCULACIÓN: La oxidación de los contaminantes depende del tiempo de permanencia del oxidante en el subsuelo. Cuando el tiempo de contacto (oxidante-roca) se considera suficiente, la solución se bombea a través de un pozo y se inyecta de nuevo, si es necesario. El proceso de recirculación se llevará a cabo hasta que la capacidad de oxidación del agente disminuya (Figura 2.4).

4. EXTRACCIÓN: La actuación se detendrá cuando el oxidante deje de ser eficiente y la concentración de contaminantes muestre una tendencia decreciente. Entonces, la solución se bombea y se trata en una planta de tratamiento de agua adecuada.
5. MONITORIZACIÓN: Para evaluar el progreso de la técnica ISCO (condiciones iniciales, intermedias y finales) y el rendimiento global de la prueba, es crucial monitorizar parámetros como el potencial de oxidación-reducción, la conductividad, la temperatura, los oxidantes y subproductos y la concentración de contaminantes objetivo.
Estas etapas pueden realizarse o no de forma secuencial.

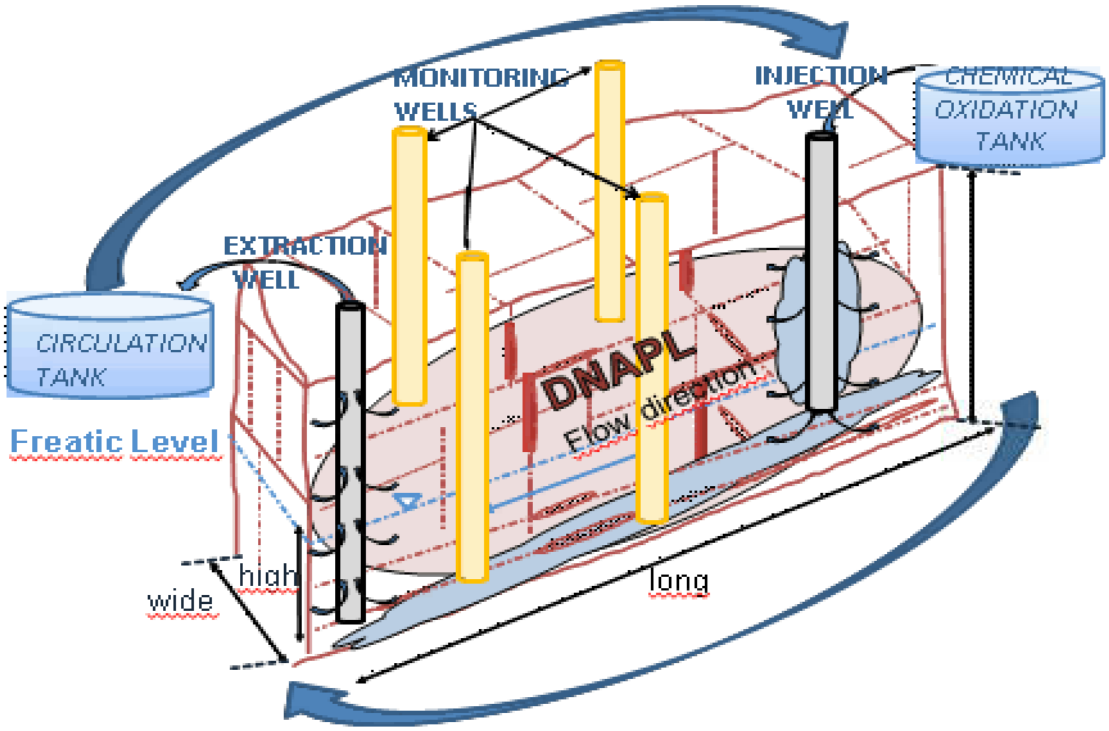


Figura 2.4- 3D Esquema del Sistema de recirculación

Figura 2.5- Mezcla de reactivos antes de la inyección

2.2 Características de los DNAPL

El acrónimo DNAPL proviene de líquidos densos en fase no acuosa (en inglés, dense liquids in non-aqueous phase). DNAPL es un líquido más denso que el agua y es inmiscible o no se disuelve en el agua. El término es utilizado por ingenieros, ecologistas e hidrogeólogos para describir un grupo de contaminantes presentes en aguas superficiales, aguas subterráneas o suelos.
El término DNAPL incluye muchas sustancias químicas. Algunas de las más importantes son los disolventes organoclorados, la creosota, los residuos de alquitrán de hulla y los pesticidas. Los DNAPL que se encuentran con más frecuencia en los lugares contaminados son los disolventes organoclorados.

Por sus propiedades físicas y químicas, los DNAPL que son vertidos en cantidades significativas en el subsuelo, tienen como consecuencia la contaminación del suelo. Por lo general, el DNAPL se desplaza hacia abajo a través de las capas de suelo hasta que finalmente se acumula en la parte superior de las capas más impermeables. La alta capacidad de penetración y la complejidad del entorno natural (heterogeneidad) hacen que la contaminación por DNAPL sea difícil de localizar. En consecuencia, es difícil limpiar y restaurar el subsuelo.

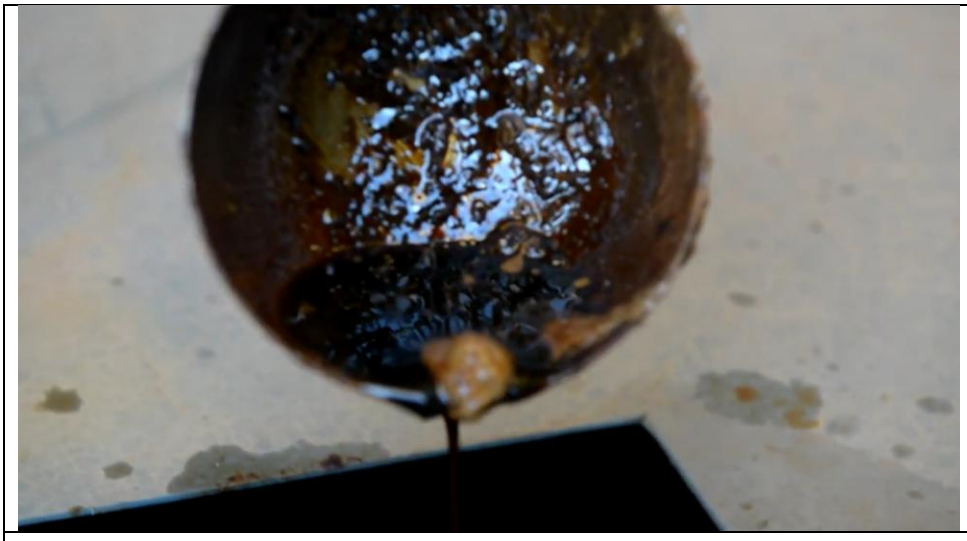


Figura 2.6- DNAPL
Contaminantes: hexachlorobenzeno (HCB), alpha hexachlorocyclohexano (α-HCH), beta hexachlorocyclohexano (β-HCH), Lindano and pentachlorobenzeno
https://www.youtube.com/watch?v=3XjU98hi8KM

Figura 2.7- Muestra de DNAPL y agua

Los riesgos asociados a la presencia de este tipo de contaminantes en el subsuelo son elevados.
Las consecuencias son fáciles de observar a medio y largo plazo, debido a que:

- la toxicidad de los contaminantes presentes en el DNAPL es elevada,
- la solubilidad de cada uno de los contaminantes es baja, pero a menudo suficiente para superar los umbrales permitidos en el agua potable,
- tienen un alto potencial migratorio tanto a través del subsuelo como de las aguas subterráneas.

La infiltración de estos DNAPL a través del subsuelo depende de la naturaleza del vertido, de las características del líquido, como la densidad, la tensión de la interfase, la viscosidad y la porosidad. Además, las presiones hidráulicas influyen en la infiltración. La migración de DNAPL se produce preferentemente a través de las vías

más permeables, como las fracturas en un entorno de roca o arcilla consolidada o, las capas altamente permeables.
La detección de DNAPL en muestras de suelo y agua subterránea es una tarea compleja, debido al color (a veces el DNAPL es transparente), a las bajas concentraciones o a su aspecto heterogéneo en el subsuelo. Todos estos factores complican la caracterización de la fuente de contaminación, que suele verse agravada por la presencia de mezclas de los compuestos.

Las DNAPL se clasifican en cuatro grandes grupos:

- compuestos orgánicos halogenados
- alquitrán y creosotas
- bifenilos policlorados (PCB)
- mezclas y pesticidas.

La mayoría de los emplazamientos contaminados por DNAPL contienen compuestos orgánicos halogenados, principalmente organoclorados.
Su uso generalizado, sus propiedades químicas y su elevada toxicidad son los principales factores que acentúan el problema.

Las propiedades químicas más características de las DNAPL son:

- alta densidad;
- baja viscosidad;
- alta volatilización;
- significativa solubilidad en relación con su toxicidad.

2.2.1 Volatilidad

Las DNAPL también pueden clasificarse en función de su volatilidad.
Los compuestos orgánicos volátiles se denominan COV. Son compuestos orgánicos que tienen constantes de Henry y presiones de vapor elevadas, una solubilidad moderada y un peso molecular pequeño.

La volatilidad de un compuesto suele ser menor a mayor temperatura de ebullición (Tb), mayor constante de Henry (KH) y mayor presión de vapor (P_{vap}). Por lo tanto, los COV tienen una composición química favorable a la evaporación en condiciones ambientales normales de temperatura y presión. En general, estos compuestos tienen una constante de Henry superior a 10^{-5} atm m^3/mol y presiones de vapor superiores a 1 mm Hg (0,0013 atm).
En cuanto a la volatilidad, los compuestos orgánicos pueden clasificarse como:

- volátiles (COV);
- semi-volátiles (SCOV);
- de baja volatilidad.

En general, los compuestos orgánicos halogenados son volátiles o semivolátiles, los PCB y los pesticidas son semivolátiles y los aceites lubricantes son poco volátiles.

Tabla 2.1- Volatilidad en función de los contaminantes

Compuestos orgánicos	Temperatura de ebullición	Ejemplo
volátil (COV) Tb	Tb< 250°C	Compuestos orgánicos halogenados, PCE y TCE
semi-volátiles (SCOV)	250 C<Tb<390 C	PCB, pesticidas, pesticidas organoclorados y otros

		compuestos halogenados
de baja volatilidad	Tb> 390°C	Aceites lubricantes

2.3 Oxidación de contaminantes

La oxidación química "in situ" (ISCO) se basa en una reacción redox en el suelo entre el oxidante inyectado y los contaminantes presentes. El oxidante y las sustancias auxiliares necesarias se inyectan en el suelo, donde reaccionan con los contaminantes presentes. Como resultado, el oxidante se reduce y los contaminantes se oxidan y se descomponen en productos inocuos que están presentes de forma natural en el suelo. Esta técnica de remediación sólo es adecuada para la remediación de la contaminación orgánica.

2.3.1 Agentes oxidantes

Hay diversos tipos de oxidantes que se han utilizado para la ISCO; sin embargo, los cuatro agentes oxidantes más utilizados son:

- permanganato (por ejemplo, $KMnO_4$);
- peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y hierro (Fe)) (Proceso Fenton, u oxidación derivada con H_2O_2);
- ozone (O_3);
- persulfato (por ejemplo, $K_2S_2O_8$ or $Na_2S_2O_8$).

- **Tabla 2.2- Forma del oxidante, estabilidad, fase de desarrollo y potential de oxidación**

Oxidante	Especies Reactivas	Estado	Persistencia [1]	Fase de Desarrollo [2]
Permanganato	MnO_4^-	polvo/líquido	> 3 meses	en desarrollo
Reactivo Fenton	$^{\cdot}OH$, $^{\cdot}O_2^-$, $^{\cdot}HO_2$, HO_2^-	líquido	minutos-horas	experimental/emergente
Ozono	O_3, $^{\cdot}OH$	gas	minutos-horas	experimental/emergente
Persulfato	SO_4^{2-}	polvo/líquido	horas-semanas	experimental/emergente

Oxidantes y reacciones	Potencial de Electrodo (E_h)
Permanganato	
$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$	1.7 V (ion permanganato)
Reactivo Fenton	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	1.8 V (peróxido de hidrógeno)
$2\,\cdot OH + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	2.8 V (radical hidroxilo)
$\cdot HO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	1.7 V (radical hidroperoxilo)
$\cdot O_2^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	(-) 2.4 V (radical superóxido)
$\cdot HO_2^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 3\,OH^-$	(-) 0.88 V (anión hidroperóxido)
Ozono	
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.1 V (ozono)
$2\,O_3 + 3\,H_2O_2 \rightarrow 4\,O_2 + 2\,\cdot OH + 2\,H_2O$	2.8 V (radical hidroxilo)
Persulfato	
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$	2.1 V (persulfato)
$\cdot SO_4^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.6 V (radical sulfato)

[1] La persistencia del oxidante varía dependiendo de las condiciones específicas del sitio. Las duraciones especificadas aquí se basan en observaciones generales

[2] Entre paréntesis las especies reactivas; el potencial de reducción es negativo

2.3.1.1 Permanganato potásico ($KMnO_4$)

El permanganato persiste durante largos periodos de tiempo, y es capaz de difundir a través de materiales de baja permeabilidad y de recorrer grandes distancias a través de medios porosos.

La reacción directa es la semirreacción de 3 electrones para la oxidación del permanganato (MnO^{4-}) la oxidación se lleva a cabo en la mayoría de las condiciones ambientales (pH 3.5 a 12). Uno de los subproductos de la reacción es el MnO_2, y en el rango de pH de 3.5 a 12 es un precipitado sólido.

$MnO_4^- + 4\ H^+ + 3e- \rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$

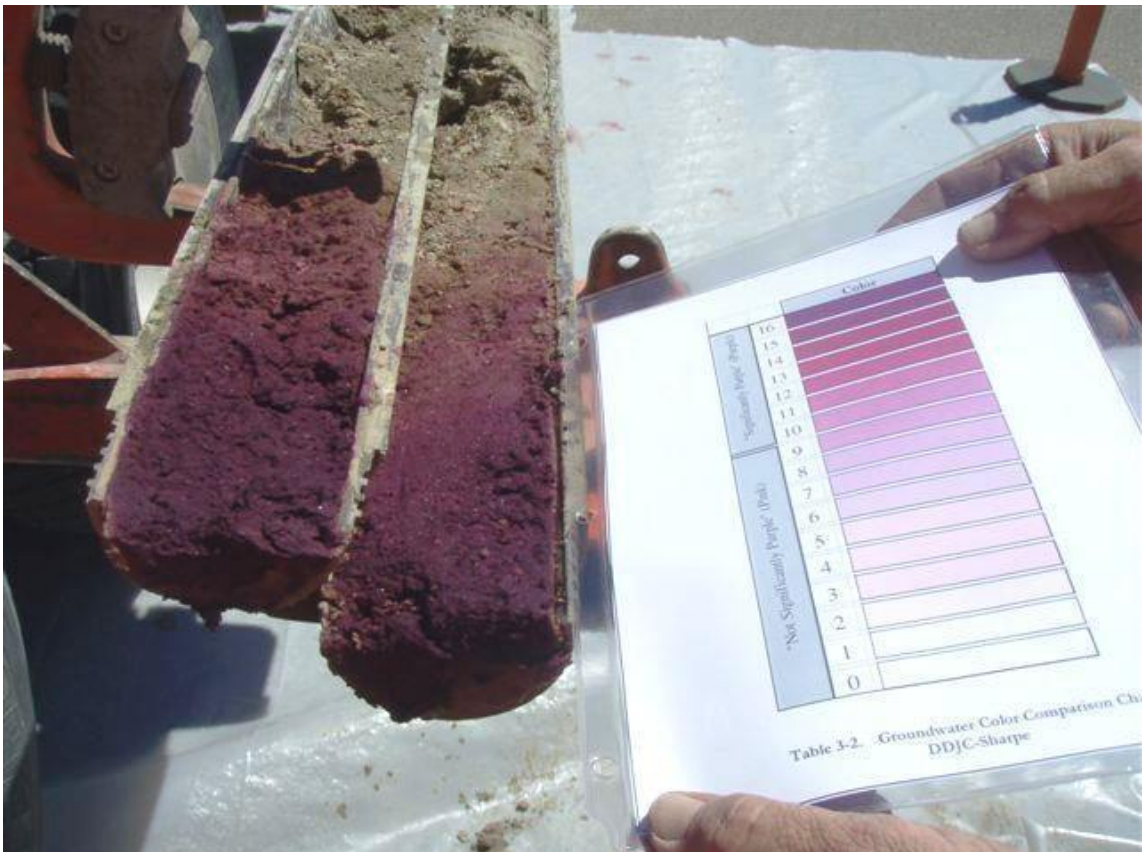


Figura 2.8- Ejemplo de perfil de difusión de oxidantes en núcleos de suelo de limo 90 días después de la introducción de una lechada oxidante de permanganato de potasio (foto cortesía de URS, archivo Bures)

En condiciones ácidas (pH <3.5), el Mn en solución o en forma coloidal puede estar presente en diferentes estados oxidativos ($Mn^{+2, +4, +7}$).

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e- \rightarrow Mn^{+2} + 4\ H_2O$

Además, en condiciones fuertemente alcalinas, pH>12, el Mn puede estar presente como Mn^{+6}.

$MnO_4^- + e- \rightarrow MnO_4^{-2}$

Reacciones de oxidación química de los contaminantes: percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCE), y cloruro de vinilo (VC), respectivamente.

- Percloroethyleno (PCE)
  $4KMnO_4 + 3C_2Cl_4 + 8\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 4MnO_2 + 4KOH + 12HCl$

- Tricloroethyleno (TCE)
  $2\ KMnO_4 + C_2HCl_3 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ MnO_2 + 2\ KCl + HCl$

- Dicloroethyleno (DCE)
  $8\ KMnO_4 + 3C_2H_2Cl_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 8\ MnO_2 + 2\ KOH + 6\ KCl + 2H_2O$

- Cloruro de vinilo (VC)
  $10\ KMnO_4 + 3C_2H_3Cl \rightarrow 6\ CO_2 + 10\ MnO_2 + 7\ KOH + 6\ KCl + H_2O$

El dióxido de carbono (CO_2) es un subproducto resultante de la oxidación y mineralización de los productos químicos orgánicos y de la materia orgánica natural. En los ensayos de columna, la reducción de la permeabilidad y la eficiencia de lavado disminuyeron como resultado de la precipitación de MnO_2 (s) y de la formación de CO_2 (g).

2.3.1.2 Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

La clásica reacción de Fenton consiste en la reacción entre el H_2O_2 el hierro ferroso (Fe(II)) dando lugar al radical hidróxilo (·OH), iones férricos (Fe(III)) e hidróxilo (OH-).

$H_2O_2 + Fe\ (II) \rightarrow Fe\ (III) + {}^{\cdot}OH + OH^-$

Fe(III) reacciona con H_2O_2 o el radical superóxido (O_2^-)

$H_2O_2 + Fe\ (III) \rightarrow Fe\ (II) + {}^{\cdot}O_2^- + 2\ H^+$

Fe(III) reacciona con el radical superóxido (O_2^-)

${}^{\cdot}O_2^- + Fe\ (III) \rightarrow Fe\ (II) + {}^{\cdot}O_2\ (g) + 2\ H^+$

Esta secuencia general de reacciones continúa hasta que el H_2O_2 se consume por completo. Debido a que el H_2O_2 inyectada en el subsuelo reacciona con muchas especies químicas distintas del Fe(II), esta tecnología suele denominarse peróxido de hidrógeno con catalizador (CHP, catalysed hydrogen peroxide).

Se ha observado que el H_2O_2 persiste en el suelo y en el acuífero durante minutos u horas, y las distancias de transporte difusivo y advectivo son relativamente limitadas. Los radicales intermedios formados con algunos oxidantes (H_2O_2, $S_2O_8^{2-}$, O_3), que son en gran parte responsables de varias transformaciones de contaminantes reaccionan muy rápidamente y persisten durante periodos de tiempo muy cortos (<1 seg).

2.3.1.3 Ozono (O_3)

La oxidación "in-situ" con O_3 consiste en la inyección de una mezcla de aire y gas O_3 gas directamente en las zonas no saturadas y/o saturadas. La inyección de aire es una tecnología que ha sido investigada de forma rigurosa y comparte muchas similitudes con la inyección de O_3 in situ, y proporciona conocimientos sobre los mecanismos de transporte y transferencia de materia de la inyección de O_3, que todavía no ha sido estudiada en profundidad en los sistemas subsuperficiales. La inyección de aire bajo el nivel freático promueve la

volatilización, suministra oxígeno para la degradación aeróbica y puede estimular la mezcla del agua subterránea (Johnson, 1998).

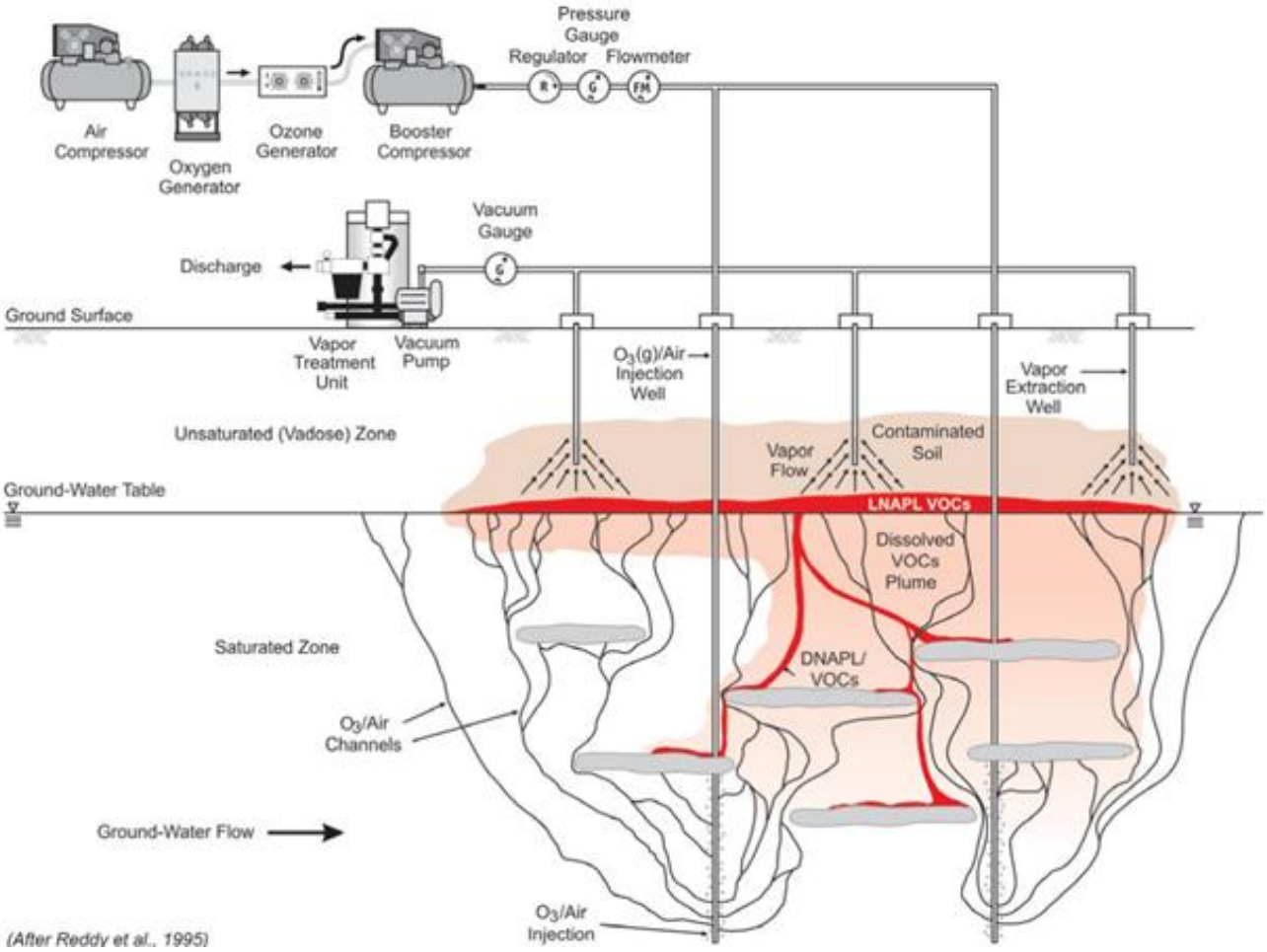


Figura 2.9- Modelo conceptual general de ozonización in situ en la zona saturada con extracción al vacío del suelo para capturar las emisiones volátiles y O_3.

2.3.1.4 Persulfato de sodio o de calcio

El persulfato es el oxidante más fuerte dentro de la familia del peroxígeno, con un potencial de oxidación de 2,12 voltios. Como se ilustra a continuación, la semirreacción de oxidación directa del persulfato implica una transferencia de dos electrones:

$2\ S_2O_8^{\ 2-} + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow 2HSO_4^-$

Sin embargo, en la mayoría de los casos, la rápida destrucción del contaminante requiere que el persulfato se active para generar radicales sulfato. Los radicales sulfato son potentes agentes oxidantes, con un potencial de oxidación de 2,6 voltios.

- Persulfato de sodio:
    - Activado en condiciones alcalinas
    - Activado con peróxido de hidrógeno

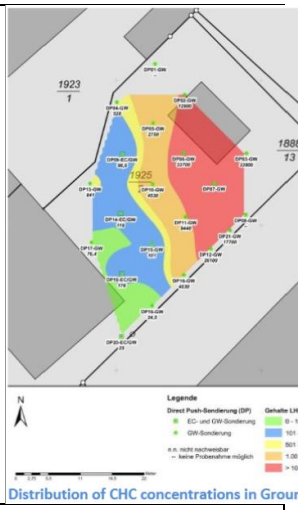
El persulfato activado se cataliza con el peróxido y la base que aporta el peróxido de calcio:

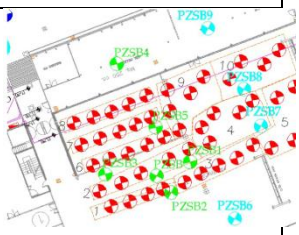
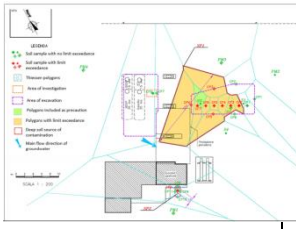
$S_2O_8^{\ 2-}$ + activador peróxido de calcio $\rightarrow 2SO_4\bullet$

El persulfato activado puede permanecer disponible en el subsuelo durante meses proporcionando una combinación de potencia y estabilidad.
La adición de peróxido de calcio proporciona una serie de beneficios. En primer lugar, aporta la alcalinidad y el peróxido necesarios para activar el persulfato utilizando una activación química. En segundo lugar, cuando se mezcla con el agua, proporciona una fuente de peróxido de hidrógeno e hidróxido de calcio de liberación lenta y a largo plazo.
El peróxido de hidrógeno que se forma lentamente se descompone en oxígeno y agua, proporcionando una fuente de oxígeno prolongada para la posterior biorremediación de los hidrocarburos del petróleo. El método utilizado para activar el radical sulfato fue someterlo a un pH elevado, utilizando peróxido de calcio.
La energía de activación del persulfato es proporcionada por el peróxido de calcio, que también tiene la función de regular la alcalinidad (restaurando un ambiente básico) y liberando lentamente peróxido de hidrógeno e hidróxido de calcio, con la formación de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua, desempeñando la función de fuente de oxígeno necesaria para la descomposición de los hidrocarburos.

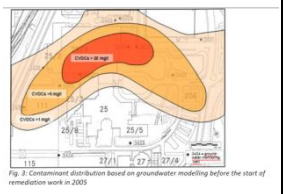
2.4 Emplazamientos en los que se ha aplicado la técnica ISCO

ISCO ID **País, organización y ubicación**	**Oxidante**	**Contaminates**	**Area m^2**	**Observaciones**
Israel. Ludan environmental technologies	$KMnO_4$	Disolventes clorados, principalmente tricloroetileno (TCE). Otros: Manganeso, Cromo	300	
Germany. RiskCom GmbH	$KMnO_4$ $Na_2S_2O_8$ Aditivos: Goma Guar	PCE/TCE hasta 200.000 µg/L CVOC concentraciones en el suelo > 6.000 mg/kg Concentraciones de muestras de aguas subterráneas de hasta 447.000 µg/L de COV totales	1000 (estimada)	ISCO utilizando la fracturación hidráulica (inyección a presión) como método de dispersión preferido.
GERMANY. SENSATEC GMBH. Emplazamiento situado cerca de Frankfurt del Meno, Alemania, en los terrenos de una antigua fábrica de productos químicos que producía disolventes para la metalurgia, productos para la limpieza y aceites especiales	Persulfato de potasio activado por activación alcalina mediante la adición de peróxido de calcio, polímero orgánico	TPH y BTEX en la zona zona no saturada con concentraciones de contaminantes de hasta 5.000 mg/kg y 344 mg/kg respectivamente. Aguas subterráneas (CHCs) de hasta 44.300 µg/L, a las que se suman TPH (2.000 µg/L) yBTEX (1.800 µg/L).	620	Emplazamiento del oxidante mediante emplazamiento del solido dirigido (TSE: Targeted Solid Emplacement) por fracturación del suelo.

	viscosificador			 Distribution of CHC concentrations in Grour
Austria. Keller Grundbau Ges.mbH. El sitio está situado en el corazón de Graz, Estiria	$KMnO_4$	El tetracloroetileno se utilizaba en la lavandería química del lugar. Las concentraciones más altas de 14.000 mg/m³ se encontraron debajo del lugar de instalación de las lavadoras.	300 (estimado)	
The Netherlands. Heijmans Infra BV Cerca del centro de la ciudad de Uden, Países Bajos.	Persulfato de sodio (Klozur R One). Se partió del supuesto de de que la demanda de oxidante del suelo era de 3,0 g de Persulfato/ kg de suelo	Hidrocarburos clorados Disolventes clorados, sobre todo tricloroetileno (TRI). > 16.000 µg/l en la zona saturada. En la zona no saturada había más de 16.000 mg/kg de TRI.	270	
Italy. REGENESIS. Región del Véneto, Italia Un camión cisterna de combustible volcó en una pequeña carretera del norte de Italia, derramando más de 36.000 litros de gasóleo y gasolina. El combustible afectó a un canal, a las	Percarbonato de sodio y líquido/gel compuesto principalmente por silicato de hierro	Suelo contaminado con TPH y BTEX Aguas subterráneas contaminadas con MTBE y TPH	Aproximadamente 500	

defensas contra inundaciones, a los suelos y a las aguas subterráneas de las inmediaciones				
Italy. ARPA Campania. La empresa opera y fabrica en estos sectores: defensa, aeroespacial y seguridad. Cerca de la zona de influencia del Lago Fusaro https://www.leonardocompany.com/	Permanganato de sodio Solución de permanganato de sodio con una concentración del 40%.	Suelos: Hidrocarburos: 3500 mg/Kg Aguas subterráneas Benzo(a)antraceno 7,6 µg/L Pireno: 29 µg/L Benzo(b)fluoranteno: 4,2 µg/L Benzo(g,h,i)perileno: 2,2 µg/L Hidrocarburos aromáticos policíclicos (suma): 10 µg/L Tetracloroetileno: 50 µg/L Tricloroetileno: 5,4 µg/L Cloruro de vinilo: 4,1 µg /L Benceno: 27 µg/L Xileno: 133 µg/L Tolueno: 22 µg/L	300 (calculado)	
Italy. Golder Associates S.r.l. Estación de servicio con almacenamiento de combustible en depósitos subterráneos, situada en el centro de Italia.	Persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$), activado añadiendo hidróxido de sodio (NaOH) Peróxido de calcio (CaO2), para mejorar la biorremediación.	Suelo profundo no saturado con benceno 163 mg/kg etilbenceno 502 mg/kg tolueno 648 mg/kg xilenos 1.472 mg/kg hidrocarburos ligeros C≤12 19.509 mg/kg hidrocarburos pesados C>12 5.742 mg/kg MtBE 736 mg/kg Aguas subterráneas, con benceno 46 µg/l tolueno 3.800 µg/l p-xileno 2.619 µg/l hidrocarburos totales (como n-hexano) 13.000 µg/l MtBE 230 µg/l	800 (calculado)	

Italy Stantec Un lugar de venta de combustible hasta 2015, desde 2015 es una zona de aparcamiento. Se ha planteado la hipótesis de una fuga de aceite de los tanques y/o de los conductos durante las actividades de venta.	Persulfato y peróxido de calcio	La contaminación por MTBE se detectó antes de la demolición de la planta.	1500	
France ARTELIA Antigua gasolinera desmantelada y en proceso de cese de actividad Impacto en el suelo y las aguas subterráneas debido a un accidente - liberación de hidrocarburos	Permanganato de sodio al 20%.	Concentraciones en el suelo: TPH C5-C10: 250 hasta 1 500 mg/kg BTEX: 80 hasta 820 mg/kg Concentraciones máximas en las aguas subterráneas TPH C5-C10: 52.000 hasta 48.500 ug/l BTEX: 43.000 hasta 96.980 ug/l		
Italy Arcadis Italia s.r.l. Estación de combustible abandonada situada en una zona llana del norte de Italia. La actividad del emplazamiento consistía en la distribución de productos petrolíferos para el transporte con almacenamiento temporal de las sustancias dentro de depósitos subterráneos.	Persulfato (solución acuosa al 20%) y un activador (peróxido de calcio) que aumentan el pH.	Las muestras de agua subterránea indicaron presencia de Benceno (10 µg/L), Hidrocarburos Totales (1.000 µg/L) y EtBE (1.000 µg/L) presencia en suelo saturado de ETBE (0,5 mg/Kg).	450	
Italy. Mares S.r.l. Situada en la orilla sur del Lago Mayor, en una zona subplana. Una estación de servicio, comercialización de productos petrolíferos para vehículos de motor, el repostaje de vehículos de motor, venta de lubricantes y cambio de aceite de	Complejo oxidante a base de persulfato de sodio activado con peróxido de calcio.	TPH y BTEX Las muestras de agua subterránea mostraron la presencia de MTBE	200 (estimado)	

automóviles.				
Germany Züblin Umwelttechnik GmbH Emplazamiento industrial, presentaba una contaminación masiva de las aguas subterráneas en el yeso de Keuper.	Solución de $NaMnO_4$ 40%.	Las aguas subterráneas presentaron un claro pico de COV con concentraciones de 30 a 50 mg/l	Superficie de toda la zona contaminada 20.000 m², Fuente de contaminación 5.000 m²	 *Fig. 3: Contaminant distribution based on groundwater modelling before the start of remediation work in 2005*

3 ESTUDIO DE VIABILIDAD

Dado que la ISCO es una tecnología de remediación muy versátil, la aplicación debe adaptarse a cada emplazamiento específico. Proyectar una remediación sostenible también significa que los aspectos ambientales, sociales y económicos deben combinarse para alcanzar la mejor solución posible para el emplazamiento. Por lo tanto, es crucial comparar las soluciones más factibles e identificar la más sostenible. Para obtener la información necesaria, se deben realizar los siguientes pasos:

- definición de los objetivos de la técnica ISCO en el proyecto de remediación;
- aplicabilidad del tratamiento ISCO por:
    - selección inicial;
    - selección detallada.

3.1 Definición de objetivos

El primer paso para verificar la viabilidad del tratamiento con oxidantes químicos es definir los objetivos del proyecto global de remediación. La definición de objetivos debe incluir los niveles de concentración que deben alcanzarse y cualquier factor limitante, incluso los recursos económicos y el cronograma de ejecución.

El objetivo de la remediación con oxidantes puede definirse para distintos objetivos (objetivos de remediación, por ejemplo, estableciendo valores máximos, MCLs, máximum contaminant level), o hasta un nivel de concentración intermedio, identificado como parte de un enfoque de remediación integrado, basado en diferentes mecanismos de acción (físicos, químicos y biológicos). Por ejemplo, para maximizar la eficiencia de una remediación, la ISCO puede aplicarse después de un tratamiento con tensoactivos o desorbentes químicos, o utilizarse como primer paso para reducir la concentración de contaminantes y hacerlos compatibles con la activación de una biorremediación.

Algunos ejemplos de objetivos de la ISCO son:

- reducir la masa de contaminante en la zona de tratamiento (por ejemplo, en un 90%);
- alcanzar un nivel de contaminación especificado (objetivo de remediación) para el tratamiento post-ISCO;
- alcanzar un nivel de contaminación especificado (objetivo de remediación) en uno o más puntos relevantes para el cumplimiento de los objetivos de descontaminación.

3.2 Aplicabilidad de ISCO

El diagrama de bloques de la figura 3.1 es útil para una primera valoración inicial, cuando hay que tomar la decisión de realizar una descontaminación con ISCO.

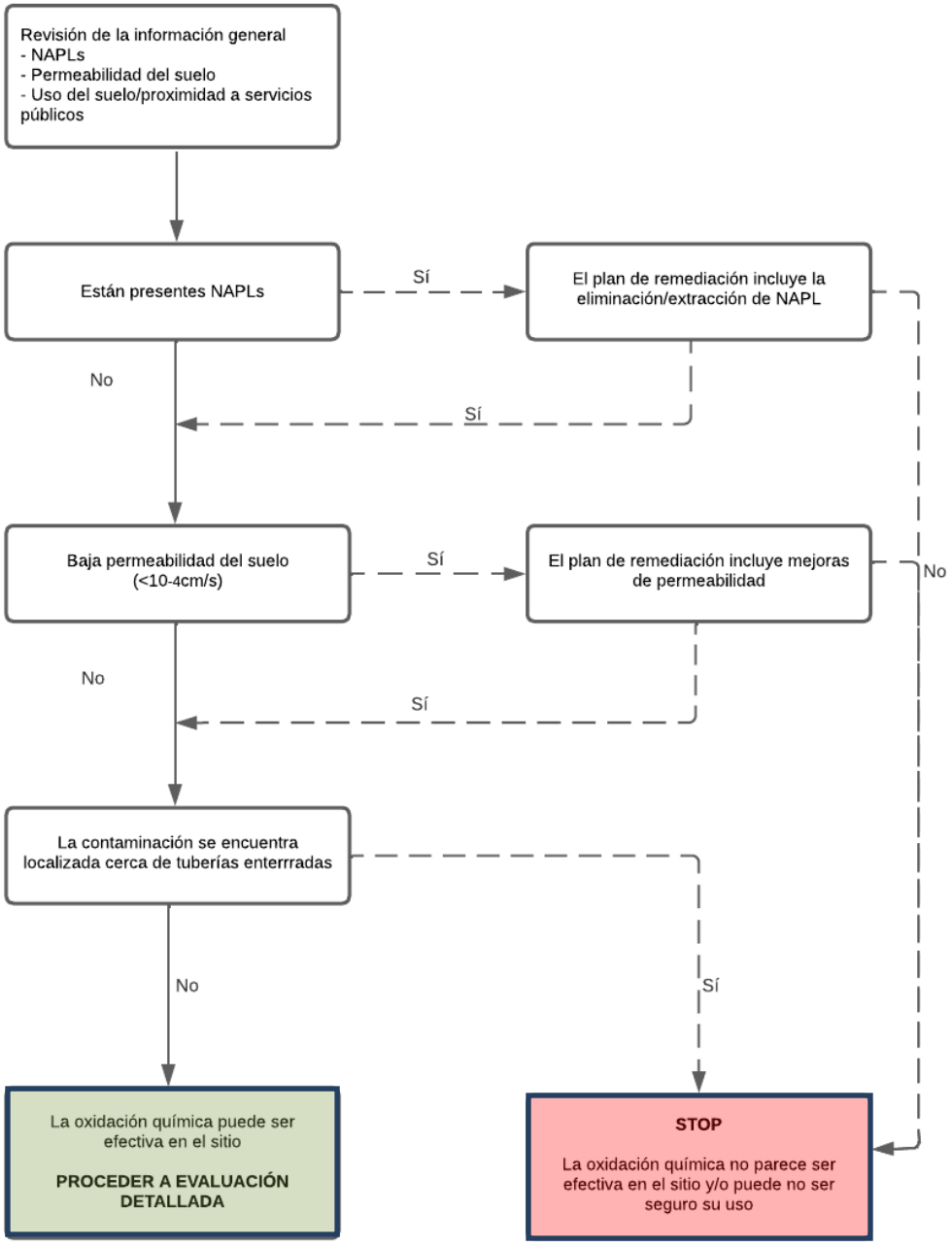


Figura 3.1- Diagrama de toma de decisions inicial para valoración previa de la efectividad de la técnica ISCO, de US EPA (2004)

Un primer análisis para evaluar la viabilidad del tratamiento ISCO incluye:

- Demanda de oxidante;
- características hidrogeológicas y litoestratigráficas;
- presencia de infraestructuras subterráneas.

3.2.1 Demanda de oxidante

La presencia de NAPLs en la fase móvil provoca una demanda elevada de oxidante, lo que puede comprometer la viabilidad de la técnica, debido al incremento de la cantidad de oxidante y del número de inyecciones necesarias, lo que se traduce en un análisis desfavorable de los aspectos económicos, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.2.

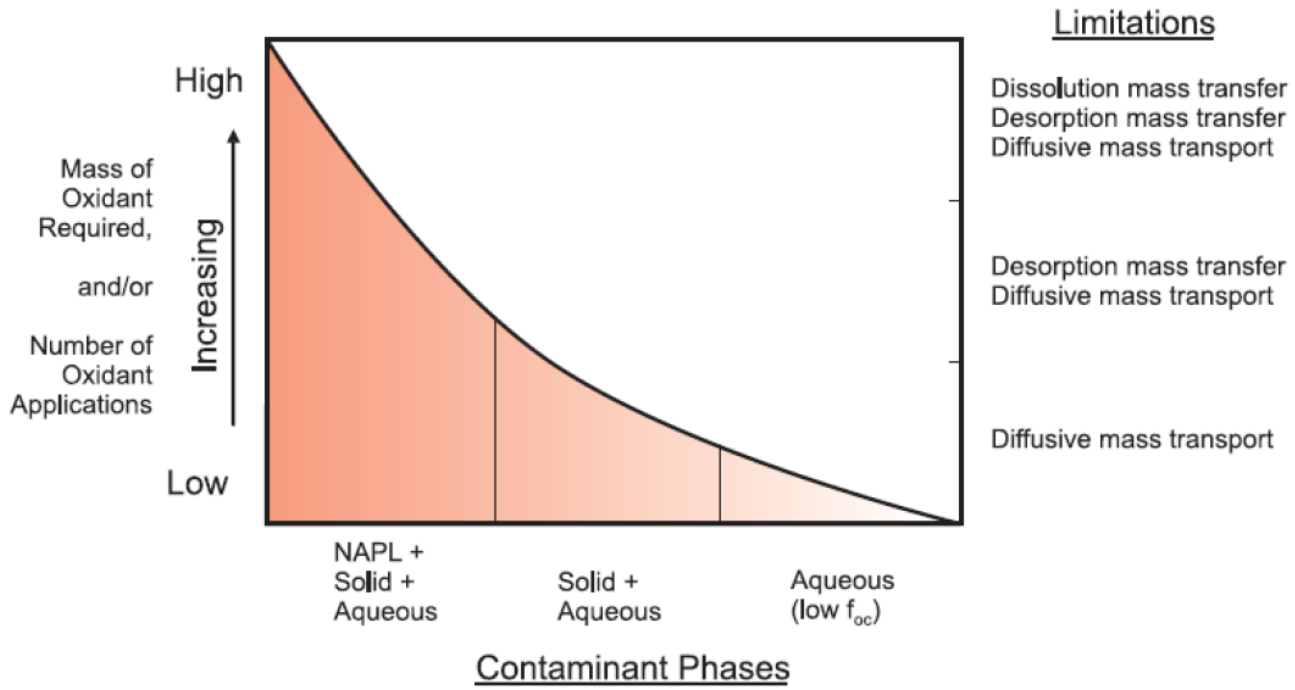


Figura 3.2- Impacto de las distintas fases del contaminante, la transferencia de masa y las limitaciones de transporte de masa en la masa de oxidante y/o el número de aplicaciones de oxidante necesarias para la ISCO

El esquema de la Tabla 3.1 analiza las posibles situaciones y describe diferentes estrategias a la hora de aplicar ISCO de forma eficiente: en el caso de la primera y segunda opciones de la tabla (NAPL móviles; zonas de embalsamiento de NAPL) se debe aplicar previamente otra tecnología.

Tabla 3.1: Aplicabilidad general de ISCO (ITRC, 2005

Naturaleza del contaminante	¿Es aplicable la técnica ISCO?	Consideraciones
NAPL móvil Zonas de embalsamiento de NAPL	Posible, pero complejo	Se requieren codisolventes/surfactantes o muy altas dosis de oxidantes
NAPL residual Glóbulos discontinuos de NAPL	Sí, pero complejo	Dosificación de codisolventes/surfactantes o altas dosis de oxidantes
Elevadas concentraciones en aguas subterráneas >10 mg/l	Sí, buena opción	
Bajas concentraciones en aguas subterráneas <10 mg/l	Sí, pero puede no ser rentable económicamente	Coste determinado por la demanda de oxidante de la matriz y el tamaño del penacho

Las pruebas realizadas utilizando $KMnO_4$ como oxidante, muestran que las condiciones ideales de aplicación de la ISCO se encuentran cuando los valores de DOS/DOT (demanda de oxidante del suelo/demanda de oxidante total) son inferiores a 30 g/Kg $_{suelo\ seco}$. Los esquemas de las tablas 3.2 y 3.3 relacionan la aplicabilidad de la ISCO con la demanda de oxidante del suelo y la demanda total de oxidante en g/Kg de suelo seco, incluyendo el contaminante, y la fracción de carbono orgánico del suelo.

Tabla 3.2: Relación entre la demanda de oxidantes del suelo (SOD) y la demanda total de oxidantes (TOD), y la aplicabilidad de ISCO

SOD/TOD (g/Kg suelo seco)	aplicabilidad ISCO
<30	aplicable
>30	Se estudiará

Tabla 3.3: Relación entre la fracción de carbono orgánico (foc) y la aplicabilidad de ISCO

foc (%)	aplicabilidad ISCO
<0,3	aplicable
0,3<foc<3	Se estudiará
>3	No se recomienda

3.2.2 Características litoestratigráficas e hidrogeológicas del emplazamiento

La permeabilidad y la correspondiente velocidad de flujo de las aguas subterráneas afectan a la distribución del oxidante en el acuífero y, por tanto, al éxito de la ISCO (véase el cuadro 3.4). Una alta permeabilidad suele significar un alto transporte de oxidante. Una permeabilidad baja reduce el radio de influencia (ROI), es decir, el área afectada por los oxidantes; en este caso se puede aumentar la densidad de la red de inyección o emplear altas presiones de inyección, utilizando la hidrofracturación, por ejemplo, en presencia de aditivos apropiados.

Tabla 3.4: Aplicación de ISCO en función de la permeabilidad

Permeabilidad (m/s)	aplicabilidad ISCO
$>10^{-4}$ m/s	excelente
$10^{-5} \Leftrightarrow 10^{-4}$ m/s	aplicable
$<10^{-5}$ m/s	No se recomienda

Sin embargo, cuando la velocidad es demasiado alta, es necesario tener en cuenta si el tiempo de contacto entre el oxidante y el contaminante es suficiente para que se produzca la reacción de oxidación y, se produzca la descontaminación.

El éxito de la ISCO también depende de la profundidad del nivel freático (véase el cuadro 3.5). El rango óptimo para la aplicación de la ISCO en la zona saturada se sitúa entre 3 m y 15 m de profundidad. Con una profundidad del nivel freático inferior a 3 m, es posible el afloramiento del nivel freático; la aplicación para valores de espesor del acuífero superiores a 15 m, en cambio, requiere un análisis económico.

Tabla 3.5: Aplicabilidad de ISCO en función de la profundidad del nivel freático

Profundidad de la capa freática (m)	aplicabilidad ISCO
<3	Se evaluará
3 ÷ 15	excelente
>15	Se estudiará

Tabla 3.6: Aplicabilidad de ISCO en función del espesor de la capa de subsuelo

Grosos de la capa de subsuelo (m)	ISCO aplicabilidad
<15	aplicable
>15	Se estudiará

La aplicación de la ISCO en la capa vadosa presenta problemas relacionados con la dispersión de los productos oxidantes y su reactividad con el suelo.

3.2.3 Presencia de infraestructuras

La aplicación de tratamientos in situ puede verse limitada por la presencia de infraestructuras enterradas y/o servicios públicos subterráneos; éstos pueden resultar dañados por las actividades de inyección debido tanto a la reactividad de los productos como a los elevados volúmenes y presiones necesarios para dispersar los reactivos.

Las estructuras enterradas también pueden afectar a la eficacia de la inyección debido a la presencia de posibles vías preferentes que podrían desviar el reactivo e invalidar el tratamiento. La presencia de barreras enterradas también puede limitar la eficacia de la intervención porque pueden ralentizar o impedir el contacto con los contaminantes objetivo.

Durante el estudio de viabilidad es necesario realizar investigaciones (geofísicas, geoeléctricas) que den información sobre la presencia de infraestructuras como apoyo al diseño ejecutivo de la intervención.

3.3 Segundo paso, selección en detalle

En esta fase, una vez comprobadas las condiciones descritas en la primera fase de selección, es necesario realizar una segunda evaluación más detallada. Se debe valorar la influencia de otros factores como: el pH, la alcalinidad y la salinidad (concentración de cloruros). Las variaciones de los valores de pH pueden afectar al transporte de metales e iones en la solución que pueden reaccionar con los radicales producidos por el sistema oxidante, disminuyendo potencialmente su eficacia contra los contaminantes.

Tabla 3.7: Aplicabilidad de ISCO en función de la salinida

Salinidad (Cloruros mg/L)	aplicabilidad ISCO
<1000	aplicable
>1000	evaluar

Tabla 3.8: Aplicabilidad de ISCO en función de la alcalinidad

Alcalinidad (mg/L como $CaCO_3$)	ISCO aplicabilidad ISCO
<1000	aplicable
>1000	evaluar

Tabla 3.9- Factores y detalles a tener en cuenta

Factor	Detalles a tener en cuenta
Tipo de oxidante	• Disponibilidad de los contaminantes primarios de interés a la oxidación. • Disponibilidad de los demás contaminantes a la oxidación • Posibilidad de oxidación total • Capacidad de respuesta para trabajar la fracción de carbón orgánico del emplazamiento • Capacidad de respuesta para trabajar con el pH del emplazamiento • Capacidad de respuesta para trabajar con la alcalinidad del emplazamiento • Capacidad de respuesta para trabajar con cloruros del emplazamiento • Capacidad de respuesta para trabajar con la distribución de la masa de contaminantes de interés
Método de implementación (inyección)	• Medios disponibles en el emplazamiento • Capacidad de la técnica de reparto en relación a la conductividad hidráulica del emplazamiento • Disponibilidad en emplazamientos heterogéneos • Capacidad para llegar a la profundidad donde se encuentra la zona contaminada • Capacidad para tratar la densidad de los contaminantes • Perjuicios para las actividades superficiales. • Perjuicios para las actividades/servicios subterráneos.
Oxidantes y activadores	• Permanganato • Ozono (incluyendo solo ozono, y ozono activado con peróxido) • Peróxido de hidrogeno (incluyendo hierro/acidificación activo, activación con hierro quelado, no activación (catálisis mineral) • Percarbonato • Persullfato (incluyendo activación alcalina, activación térmica, hierro/activación acida, activación con quelatos, activación con

	peróxido, no activación (catálisis mineral)
Métodos de inyección	• Sonda de empuje directo • Pozos de inyección vertical • Pozos horizontales • Pozos verticales-recirculación • Mezcla de suelo • Fractura hidráulica • Fractura neumática • Zanja de inyección • Aplicación superficial/galería de infiltración

3.4 Tratabilidad de los contaminantes

Los contaminantes pertenecen a diferentes clases de sustancias químicas, cada una con sus propias características, por lo que muestran diferente predisposición al tratamiento de oxidación. La tabla 3.10 muestra el potencial de oxidación de diferentes contaminantes.

Tabla 3.10: Potencial de oxidación para diferentes contaminantes

Altamente oxidable	**Potencialmente oxidable**
cloroeteno	cloroetano
clorobenzeno	clorometano y bromometano
BTEX	explosivos
Hidrocarburos aromáticos policiclícos (PAHs)	pesticidas
fenoles	N-Nitrosodimetilamina (NDMA)
MTBE	cetonas
alcohol	PCB
1-4 dioxano	dioxinas-furanos

4 ENSAYOS DE CAMPO Y ANÁLISIS EN LABORATORIO

El paso siguiente al estudio de viabilidad, una vez seleccionada la técnica ISCO como parte de un proyecto global de descontaminación, es el diseño del tratamiento de la ISCO. Como se ha descrito en la introducción, una serie de actividades que incluyen un estudio en profundidad del modelo conceptual del emplazamiento (RDC-Remedial Design Characterization) y, cuando sea necesario, análisis en laboratorio y ensayos de campo a escala piloto, formarán parte de la fase de diseño.

4.1 Aspectos del diseño

Los principales aspectos a evaluar en el diseño del tratamiento ISCO son:

- La elección del tipo de oxidante.
- La cantidad de oxidante.
- La elección del sistema de inyección.

4.1.1 Elección del tipo de oxidante

A la hora de elegir entre los posibles oxidantes compatibles con los contaminantes se tendrán en cuenta los siguientes puntos:
La eficacia de un sistema oxidante en un contexto determinado depende de varios factores como: la cinética de reacción, la densidad del oxidante, la geología, la hidrogeología, la concentración del contaminante y la demanda de oxígeno del agua subterránea/acuífero, generalmente denominada demanda natural de oxidante (NOD). La idoneidad de los agentes oxidantes en función de estos factores se describe en las siguientes secciones.

4.1.1.1 Cinética de la reacción

Describe la destrucción de un contaminante a lo largo del tiempo. Si la concentración del oxidante es mucho mayor que la del compuesto a oxidar, la reacción sigue una cinética de primer orden. En consecuencia, la velocidad de reacción puede medirse mediante el tiempo vida media (promedio).
La vida media es el tiempo que necesita la reacción para reducir a la mitad la concentración de los contaminantes. La duración de la vida media depende del tipo de oxidante utilizado y de las combinaciones de contaminantes presentes en el subsuelo. La oxidación química sólo es viable en el caso de que la tasa de oxidación del contaminante sea mayor que la tasa de interacción entre el oxidante y la demanda de oxidantes del acuífero.
La cinética de la reacción también está influenciada por los procesos de dispersión, desorción, disolución y difusión que afectan tanto al transporte de los agentes oxidantes como al transporte de los contaminantes a través del subsuelo.
Los oxidantes químicos son insolubles en los líquidos en fase no acuosa (NAPL), mientras que la oxidación de los contaminantes sólo se produce en las fases acuosas. Por lo tanto, la transferencia de masa de los contaminantes a la fase acuosa tiene que producirse primero, seguida del proceso de oxidación. La tasa de eliminación de masa de contaminantes está estrictamente relacionada con la disolución de las NAPL, un proceso lento en comparación con la oxidación. Para una distribución más uniforme del oxidante, se recomienda que la densidad del oxidante sea lo más parecida posible a la del contaminante, con el fin de que los mecanismos de difusión de ambos compuestos sean las mismas.

4.1.1.2 Geologia e hidrogeología

El transporte del agente oxidante en la zona saturada se debe principalmente al flujo de aguas subterráneas, a la ley de Darcy y a la dispersión. La difusión desempeña un papel fundamental en el caso de un flujo de agua subterránea escaso o en el transporte de productos especialmente concentrados.
Podemos distinguir entre tres tipos de litologías: baja, moderada y alta permeabilidad. En la tabla 4.1 se indica la idoneidad de los oxidantes en función de la categoría de permeabilidad.

Tabla 4.1 - Elección del oxidante en función de la permeabilidad

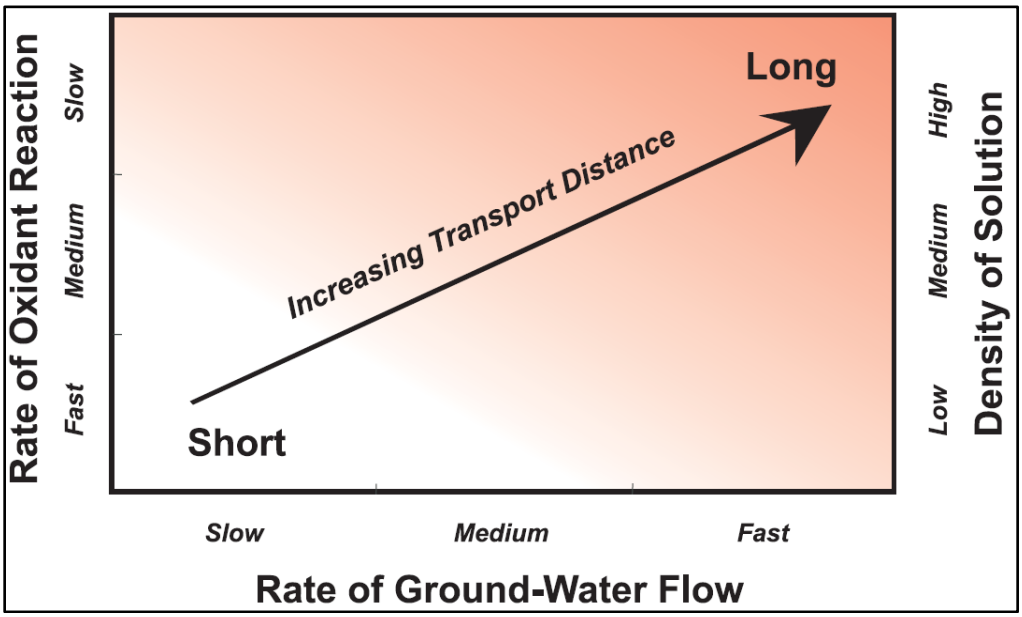
litología	Potasio / Permanganato sódico	Peróxido de hidrógeno	Percarbonato de sodio	Persufato de sodio	Ozono
Alta permeabilidad	+++	+++	+++	+++	+++
Baja permeabilidad	+		-/+	+	Sin datos
Permeabilidad moderada	++		+	++	Sin datos

-/+ cuestionable, + adecuado, ++ muy adecuado, +++ muy recomendable

4.1.1.3 Demanda de oxígeno de las aguas subterráneas y del acuífero (NOD)

La distancia de transporte de oxígeno a través de las partes no contaminadas del acuífero depende no sólo de la demanda total de oxígeno, sino también de las siguientes variables:

- velocidad de reacción de las sustancias con las sustancias no objetivo;
- velocidad de flujo de las aguas subterráneas;
- densidad de la solución.



Figur 4.1 – velocidad de reacción del oxidante/densidad de la solución, en función de la velocidad del flujo de agua subterránea

4.1.1.4 pH

ISCO puede tener un impacto considerable en el pH del suelo, ya sea porque el oxidante puede estar asociado a la posible producción de protones o por la generación de iones hidroxilo directamente durante la reacción. La importancia del efecto del pH depende de la capacidad de amortiguación del suelo y, en consecuencia, de la concentración de carbonatos. Por lo tanto, la concentración de carbonatos influye en la cinética de la reacción. En la tabla 4.2 se indica la idoneidad de los oxidantes en función del pH del subsuelo.

Tabla 4.2 elección del oxidante/pH

pH	Potasio /Permanganato sódico	Peróxido de hidrógeno	Percarbonado de sodio	Persufato de sodio	Ozono
<5	+++	+++	--	+++	+++
5-6	+++	+++	+	+++	+++
6-7	+++	++	++	+++	+++
7-8	+++	+	+++	+++	++
8-9	+++	-	+++	+++	++
>9	++	--	+++	+++	+

-- sin duda no apto, - no apto, + apto, ++ muy apto, +++ muy recommendable

4.1.1.5 Fracción de material orgánica (f_{oc})

A la hora de elegir el tipo de oxidante, es importante evaluar la reactividad del producto con las sustancias orgánicas no objetivo (materia orgánica del subsuelo), para aumentar la demanda de oxidante del suelo, SOD. En la tabla 4.3 se indica la idoneidad de los oxidantes en función de la fracción de carbono orgánico en el subsuelo.

Tabla 4.3 - Elección del oxidante en función del contenido de carbono orgánico del subsuelo (f_{oc})

f_{OC}	Potasio /Permanganato sódico	Peróxido de hidrógeno	Percarbonado de sodio	Persufato de sodio	Ozono
>3%	--	--	-	+	--
1-3%	-	-	+	++	-
0,3-1%	++	++	+++	+++	++
0,1-0,3%	+++	+++	+++	+++	+++
<0,1%	+++	+++	+++	+++	+++

-- sin duda no apto, - no apto, + apto, ++ muy apto, +++ muy recomendable

4.1.1.6 Concentración de contaminantes

La concentración de los contaminantes es también un aspecto a considerar en la elección del agente oxidante. Es necesario utilizar oxidantes altamente reactivos en la zona de la fuente, mientras que en las zonas de la pluma se sugiere elegir agentes menos reactivos para maximizar el rango de influencia. La idoneidad de los oxidantes se indica en función de la concentración del contaminante en la Tabla 4.4.

Concentracion de contaminantes	Potasio /Permanganato sódico	Peróxido de hidrógeno	Percarbonado de sodio	Persufato de sodio	Ozono
Muy baja					+
baja	++	++	++	++	++
media	+++	+++	+++	+++	+++
Alta	++	+++	++	+++	+
Muy alta		++	+	++	-

Tabla 4.4 Idoneidad de los oxidantes en función de la categoría de concentración del contaminante

- no apto, + apto, ++ muy apto, +++ muy recomendable

4.1.1.7 Compatibilidad ambiental de los oxidantes

La cinética de reacción, la concentración del oxidante, el pH, la temperatura del acuífero, la concentración de contaminantes y la demanda de oxígeno del suelo (SOD) forman parte del conjunto de variables que determinan la "longevidad" del oxidante; es decir, la persistencia del oxidante cuando se aplica sobre el sustrato a tratar. Este aspecto tiene una importancia fundamental, ya que afecta al radio de influencia (ROI) que puede alcanzar el oxidante, cuando todavía está activo.

Como se ha mencionado en la introducción, la ISCO es un método que rara vez puede aplicarse por sí solo como tecnología de descontaminación, especialmente cuando los límites reglamentarios son estrictos. Por lo general, se necesita una rehabilitación combinada. Esto implica un paso siguiente que podría ser una biorremediación mejorada o acelerada.
Un enfoque ecológico y eficaz para el tratamiento de estos componentes es el uso de un compuesto pasivo con liberación controlada para estimular la biodegradación in situ. La biorremediación es eficaz para mineralizar los productos intermedios formados durante la oxidación que, de otro modo, permanecerían en el suelo. La biorremediación puede ser la fase final más rentable para lograr el objetivo completo de un proyecto de remediación de aguas subterráneas.
Por lo tanto, en la selección de los oxidantes, es necesario considerar cuidadosamente sólo los agentes oxidantes que no son agresivos hacia los microorganismos del subsuelo.

En casos puntuales, es necesario verificar que los subproductos de la reacción no perjudiquen las condiciones hidroquímicas de las aguas subterráneas, especialmente si hay algún receptor sensible y/o si el recurso hídrico subterráneo tiene usos específicos. Ejemplos de subproductos generados o sustancias movilizadas por la reacción de oxidación son: sulfatos, manganeso, cromo y otros metales pesados.
La presencia de estructuras subterráneas, conductos o sistemas de alcantarillado puede constituir una limitación importante durante la selección del agente oxidante. No se recomienda la inyección de grandes

volúmenes de producto cerca de los cimientos. La misma conclusión es válida para el uso de oxidantes que requieren un pH bajo en las proximidades de tanques subterráneos, tuberías o servicios públicos.

4.1.2 Cantidad de oxidante

Para determinar la cantidad de reactivo necesaria para una oxidación química in situ es preciso identificar la demanda total de oxígeno (DTO) necesaria para el tratamiento específico de un emplazamiento. La DTO incluye la demanda de oxígeno para oxidar los contaminantes objetivo y el oxígeno requerido por las sustancias aceptoras de electrones "no objetivo" contenidas en el subsuelo (NOD/SOD).

4.1.2.1 Contaminantes de interés

La demanda de oxidantes relacionada con los contaminantes de interés (Contaminants of concern, CoC) debe evaluarse en todas las fases posibles:

- fase disuelta;
- fase adsorbida;
- fase libre;
- Líquidos en fase no acuosa (NAPL);
- Fase de vapor (zona vadosa).

Para determinar la demanda de oxígeno necesaria, se debe evaluar primero la masa total de cada tipo de contaminante presente en el subsuelo. Posteriormente, hay que estimar la anchura, la longitud y la profundidad de la zona fuente. Por último, dependiendo del tipo de suelo (grava, arena, limo o arcilla), debe realizarse una evaluación cuantitativa del volumen, la densidad y el volumen de poros del suelo contaminado.
El valor de la masa de la fase disuelta puede calcularse analizando las concentraciones de contaminantes presentes en los pozos de control. La demanda de oxígeno relacionada con la fase adsorbida, por otra parte, puede estimarse bien directamente a partir del análisis de las muestras de suelo recogidas in situ o indirectamente mediante cálculos integrales de la masa estequiométrica de contaminantes. Esto depende de la densidad del material del acuífero, de la fracción de carbono orgánico (foc) y del coeficiente de distribución de carbono orgánico en el agua de los poros del contaminante (Koc). Los valores de la densidad del suelo y de foc pueden estimarse según el tipo de suelo, mientras que el valor de Koc puede obtenerse de la literatura o de bases de datos online.
La valoración de la masa de NAPL en fase libre suele ser una tarea complicada. A este respecto, el API y la EPA de EE.UU. han desarrollado varios métodos de cálculo.

4.1.2.2 Matriz

Obviamente, los reactivos inyectados en el subsuelo también reaccionarán con las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes de forma natural en el subsuelo. Dado que en algunos casos la cantidad de oxígeno necesaria puede ser elevada, debe prestarse especial atención al requisito básico de los oxidantes basados en reacciones catalíticas o para los que se utilizan otros reactivos como estabilizadores o acondicionadores. Un ejemplo de este tipo de sistemas es el peróxido de hidrógeno catalizado por ISCO. El peróxido de hidrógeno formará rápidamente complejos superficiales y reaccionará con metales de transición como el hierro en las superficies minerales. Otro factor que hay que tener en cuenta en los procesos a largo plazo es el potencial de los procesos de transporte, como se menciona en el apartado 4.1.1, para llevar componentes reactivos adicionales a la zona de tratamiento.

4.1.2.3 Determinación de la demanda de oxidante

Existen dos aproximaciones para calcular la demanda de oxidante:

- mediante un sistema basado en el carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO)
- mediante la fracción molar.

La cantidad de oxidante utilizada para la reacción debe ser mayor que la demanda teórica de oxidante para garantizar una cantidad de reactivo suficiente para mantener la cinética de primer orden

4.1.3 Aspectos a tener en cuenta

Los principales aspectos a considerar en el diseño de la inyección de reactivos son:

- La heterogeneidad litoestratigráfica que condiciona la elección de la tecnología de inyección y su disposición. El método de inyección directa permite una mayor versatilidad en la distribución del reactivo al ajustar los intervalos verticales y horizontales de inyección en función de las diferentes permeabilidades de las capas a tratar. Esto evita que el reactivo se distribuya principalmente en las capas más transmisivas; una situación que acentúa el fenómeno de rebote. La resolución espacial horizontal y vertical del valor del ROI debe planificarse con las actuaciones de diseño de remediación, en función de la heterogeneidad litoestratigráfica del emplazamiento.
- Resultados de las inyecciones de prueba durante los ensayos a escala piloto. Se recomienda realizar pruebas de inyección como parte de la actuación a escala piloto para obtener información sobre los valores de presión de inyección y los volúmenes de reactivo aplicables para cada capa homogénea.
- Resultados de los estudios de trazadores (por ejemplo, litio y fluoresceína) que pueden utilizarse para respaldar las actividades que se realizan a escala piloto.

4.1.4 Cantidades de reactivo a inyectar

Para llevar a cabo un tratamiento eficaz, debe inyectarse una cantidad suficiente de oxidante en el espacio poroso del suelo para garantizar la cinética de primer orden de la reacción.
El volumen de reactivo a inyectar se calcula en función de la porosidad efectiva del volumen de suelo a tratar. En presencia de una geología heterogénea, es aconsejable estimar los valores de porosidad efectiva de cada capa por separado, preferiblemente a partir de un análisis granulométrico por sedimentación.
Es necesario inyectar un volumen que equivalga a un porcentaje que oscila entre el 10% y el 50% de la porosidad efectiva. El porcentaje de espacio vacío que debe ser tratado directamente por la inyección depende delROI de diseño, ya que se espera que la parte restante de los microporos sea alcanzada por el reactivo a través de fenómenos de advección.
Un estudio de implementación a escala piloto permite adquirir información detallada sobre la cinética de las reacciones que gobiernan la transferencia de masa de oxidante por advección y desorción. Esto permite estimar el número de inyecciones necesarias, el intervalo de tiempo entre inyecciones y la dosis óptima de oxidante de cada inyección.

4.1.5 Acceso a la zona de intervención

- Cuando la operación de tratamiento afecta a zonas con actividades en curso o de acceso público (por ejemplo, carreteras, zonas escolares, etc.), hay que tener en cuenta también los costes asociados a la ocupación temporal de estas zonas.

- En este caso, es necesario evaluar si el número de inyecciones que se ha de realizar justifica económicamente la instalación de pozos de inyección fijos (pozos con válvulas).

4.1.6 Tecnologías de inyección

Las tecnologías más utilizadas para la inyección del reactivo en el acuífero son las siguientes:

- Tecnología de inyección por empuje directo (Direct-Push) - Las inyecciones de reactivo en el acuífero se llevan a cabo mediante varillas de acero huecas ranuradas y utilizando bombas de pistón especiales que permiten alcanzar altas presiones (> 50 bar);
- Pozos con válvula (Valved wells) - Se trata de puntos de inyección fijos que consisten en una tubería de PVC, instalada mediante perforación con testigo continuo y sellando la cavidad con hormigón. La tubería está equipada con grupos de 4 agujeros en el mismo plano a una distancia de 30-50 cm. Las válvulas están cubiertas con un manguito elástico que actúa como válvula antirretorno.
- Piezómetros existentes - Las inyecciones se llevan a cabo utilizando la sección de filtro de los piezómetros, sellada con dos cazoletas.

Cada tecnología presenta ventajas e inconvenientes.
El método de empuje directo permite variar la posición de los puntos de inyección en cada campaña. Esto hace posible reforzar en gran medida la retícula de inyección y, en consecuencia, garantizar una mayor probabilidad de contacto con el contaminante a tratar. Un espaciado más fino también permite reducir la presión de inyección, con un menor riesgo de fractura de la matriz y la consiguiente heterogeneidad en el tratamiento y la posibilidad de que el producto suba a lo largo de la barra de inyección. El límite técnico de la tecnología, en términos de profundidad de inyección, es de 30-35 metros. El uso de la tecnología de empuje directo deja de ser rentable cuando se requieren más de 5-6 campañas de inyección.

- profundidad de inyección de hasta 100 m;
- altas presiones de inyección, hasta 90 bar;
- posibilidad de utilizar mezclas muy viscosas
- mayor control del intervalo de inyección vertical
- rentabilidad del tratamiento, en el caso de que se requiera un número elevado de inyecciones (> 5-6)
- menor repercusión de los tratamientos, en zonas con actividades en curso.

El uso de piezómetros existentes tiene la ventaja económica de la reutilización del material disponible y ya instalado en la zona de tratamiento. Sin embargo, en la mayoría de los casos no permite una distribución homogénea en la zona de tratamiento, ya que los piezómetros han sido diseñados para otros fines. La inyección de reactivo a través de los piezómetros existentes puede incluirse en un proyecto que integre las diferentes tecnologías de inyección, para maximizar la eficiencia global de la intervención.

Las siguientes imágenes muestran los métodos de inyección con pozos valvulados y de empuje directo.

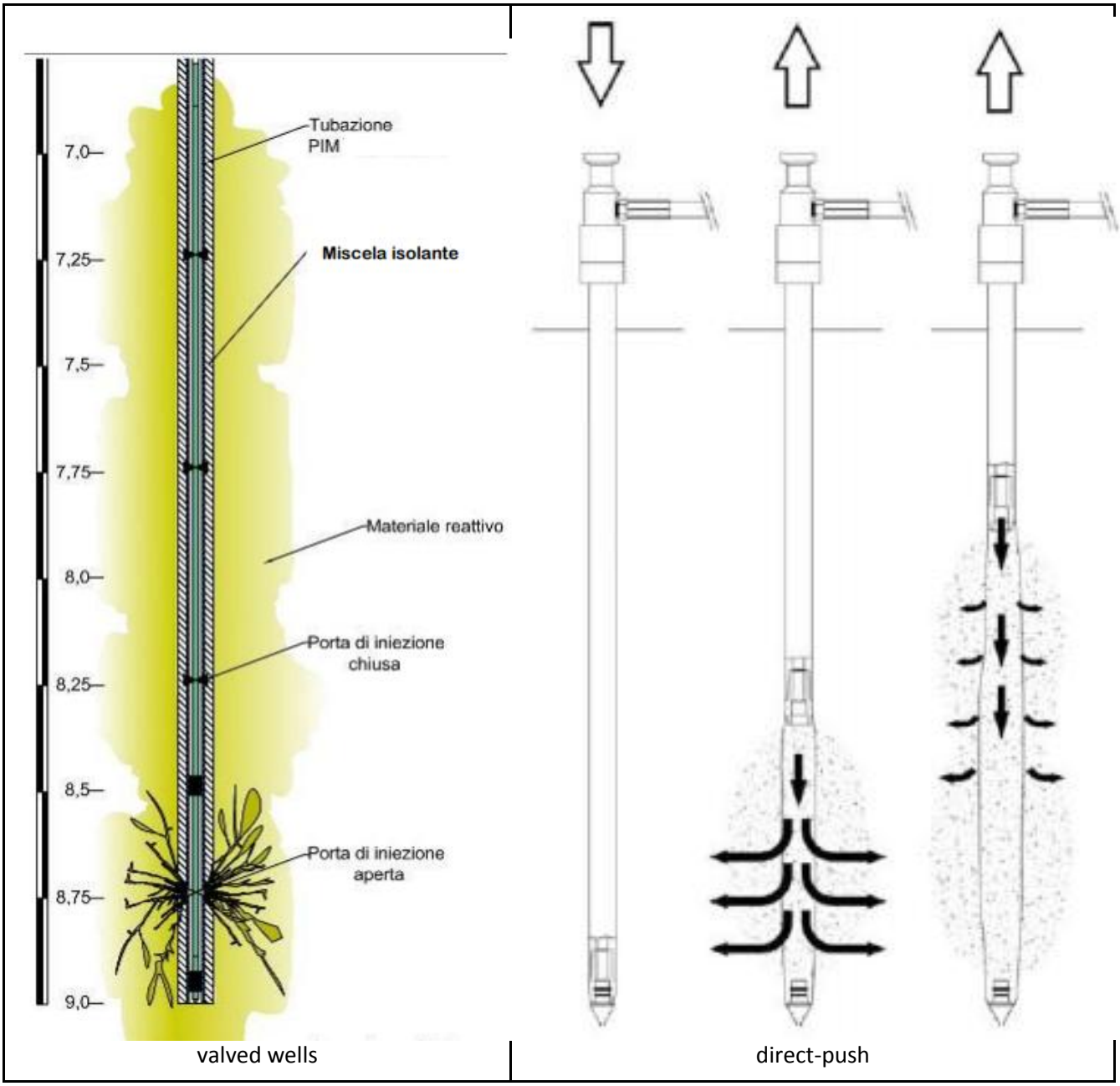
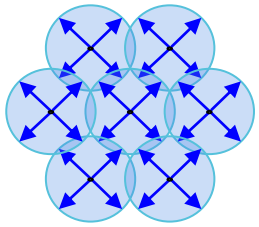
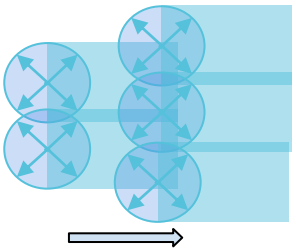
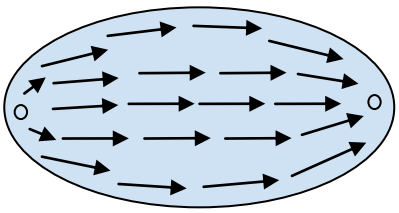


Figura 4.2 – Pozos con válvulas y tecnologías de inyección directa (https://www.carsico.it/servizi/)

En las siguientes figuras se describen varios tipos de estrategias de inyección.

	**Rejilla o malla** Es el método más versátil para garantizar una distribución homogénea del producto en la zona de interés.

 G W F L O W	**Inyección y arrastre/infiltración** Este sistema aprovecha el flujo de las aguas subterráneas para dispersar el producto subgradiente por advección. Este procedimiento se puede utilizar en zonas donde la velocidad del flujo es alta y la litología es relativamente homogénea. El agente oxidante se aplica al suelo a través de sondas de infiltración, sin ayuda de acciones mecánicas o presiones. Con un sistema pasivo es necesario tener en cuenta la capacidad de infiltración del suelo, la profundidad del nivel freático, el caudal de las aguas subterráneas y la vida útil del oxidante. La capacidad de infiltración del suelo está muy relacionada con el tipo de suelo. Al desarrollar la configuración de la infiltración, es importante estimar la capacidad de infiltración con la mayor precisión posible. Los valores indicados en la tabla siguiente son una estimación aproximada de la capacidad de infiltración. Las pruebas de infiltración del suelo pueden ayudar a determinar con mayor precisión la capacidad de infiltración del suelo. Hay que tener en cuenta que no hay ninguna razón para realizar pruebas de la capacidad de infiltración en los suelos que ya tienen una baja permeabilidad. El uso de un método de aplicación indirecta requiere un flujo de agua subterránea superior a 0,05 m/día. Si el flujo de agua subterránea es inferior a 0,05 m/día, la aplicación de la infiltración pasiva es compleja, ya que el oxidante no estará suficientemente distribuido. La infiltración es una técnica de inyección válida sólo si se cumplen las siguientes condiciones: ● El oxidante debe permanecer reactivo en el subsuelo el tiempo suficiente para oxidar los contaminantes. ● Regla general: ○ La vida media del oxidante en el medio es mayor que el doble del tiempo de reacción. ○ el oxidante debe permanecer estable en el suelo el tiempo suficiente para alcanzar un gran radio de influencia.
	**Recirculación** Esta técnica consiste en la inyección del oxidante en un punto y la extracción simultánea de agua subterránea en otro punto. El uso de esta tecnología suele limitarse a lugares con una transmisividad relativamente alta. El método es una combinación de “Pump and Treat” e ISCO. Este proceso tiene la ventaja de crear un alto gradiente hidráulico dentro de la zona contaminada y, por consiguiente, una mayor área de influencia.

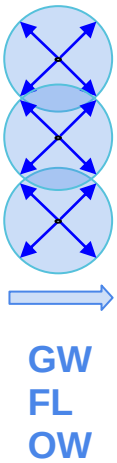
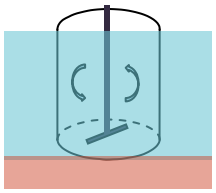
	**Barrera** Esta técnica consiste en la distribución del oxidante en uno o varios transectos lineales de manera que las aguas subterráneas contaminadas fluyan pasivamente hacia la zona de tratamiento. Estas tecnologías constituyen una barrera contra la migración de los contaminantes, pero no contra el flujo de las aguas subterráneas. Las técnicas de barrera son aplicables a los sistemas de suministro continuo (por ejemplo, el rociado de ozono).
	**Mezcla de suelo** El suelo se mezcla con el reactivo mediante una barrena. Este método sólo es viable para tratamientos a unos pocos metros de profundidad.

Figura 4.3- Estrategias de inyección

Tabla 4.3- Aplicabilidad de las tecnologías de inyección en función de la conductividad hidráulica

Parámetros	Filtros	Empuje directo	Recirculación	Infiltración	Mezcla de suelo
> 10^{-5} m/sec	+++	+++	+++	+++	+++
$10^{-6:} \div 10^{-3}$ m/sec	++	+++	+	++	+++
$10^{-7:} \div 10^{-8}$ m/sec	-	-	--	-	+++
<10^{-8} m/sec	--	--	--	--	+++

-- = ciertamente no apto, - no apto, + apto, ++ muy apto, +++ muy recomendable

Tabla 4.4- Aplicabilidad de las tecnologías de inyección en función de la profundidad de la zona de tratamiento

Parámetros	Filtros	Empuje directo	Recirculación	Infiltración	Mezcla de suelo
< 5 m bgl	+++	+++	+++	+++	+++
5 ÷ 10 m bgl	+++	+++	+++	-	+++
10 ÷ 25 m bgl	+++	++	+++	--	-
25 ÷ 50 m bgl	++	+	++	--	--
> 50 m bgl	++	--	++	--	--

-- = ciertamente no apto, - no apto, + apto, ++ muy apto, +++ muy recomendable

En Dal Santo y Prosperi (2020) se enumeran los pros y contras de cada método de aplicación, véase el cuadro 4.6.

Tabla 4.5- Los pros y contras de cada método de aplicación (tomado de Dal Santo y Prosperi, 2020)

MÉTODO	APPLICABILITY	PROS	CONS
Empuje directo	Para la aplicación de todo tipo de productos	Buena distribución en el acuífero si se diseña con una malla adecuada. No afecta a la funcionalidad de los pozos de la red de vigilancia.	Puntos no repetibles. Se necesita un sistema de geosonda para repetir la inyección. Durante la aplicación en un acuífero pequeño, se puede registrar el ascenso del reactivo en el espacio anular en algunos casos

Válvulas de vacío	Para la aplicación de todo tipo de productos	Buena distribución en el acuífero si se diseña con una malla adecuada. Cuando sea necesario, se puede realizar otro ciclo de inyección utilizando las mismas válvulas como puntos repetibles. No afecta a la funcionalidad de los pozos de la red de vigilancia. La aplicación también es eficaz en acuíferos pequeños sin que los reactivos suban a la superficie. La inyección está completamente controlada utilizando obturadores para conducir el reactivo a través de las válvulas.	Coste adicional para la instalación de la red de inyección con válvulas
Piezómetros existentes	Para la aplicación de todo tipo de productos	No hay costes adicionales para la construcción de puntos de inyección	La ubicación y el intervalo de detección de los pozos ya están definidos. La inyección puede afectar a la funcionalidad de la red de control con oclusiones parciales y formación de subproductos dentro de la columna de pozos La inyección no se controla completamente utilizando la tubería filtrante de los piezómetros para la distribución del reactivo en lugar de las válvulas

4.2 Pruebas de laboratorio y ensayos a escala piloto

La decisión de utilizar pruebas a escala de laboratorio y/o ensayos a escala piloto debe evaluarse en función de la complejidad y el tamaño del emplazamiento.
La inversión en costes para la adquisición de información debe compensarse con la disminución de las incertidumbres que podrían causar el hecho de no lograr resultados del tratamiento ISCO. El proceso de obtención de información con actividades a escala de laboratorio o piloto es iterativo y se desarrolla en función de la necesidad de maximizar la eficacia y la eficiencia de la intervención global.

4.2.1 Banco de pruebas

La información que debe obtenerse de las pruebas a escala de laboratorio es:

- información de la cinética de la reacción, la formación de productos intermedios (incluidos los gases) y el calor producido;
- la demanda de oxígeno de los contaminantes disueltos o saturados en el suelo
- demanda de oxígeno de la matriz del suelo
- movilización potencial de metales;
- capacidad de amortiguación del suelo;
- efectos potenciales sobre la permeabilidad (por ejemplo, formación de MnO_2);
- sustancias oxidantes que hacen más eficiente la reacción de oxidación;
- información para calcular el radio de influencia (ROI).

Las pruebas de laboratorio no suelen ser representativas de las condiciones de campo, debido a factores como la escala y la heterogeneidad de las condiciones hidrogeológicas, la cinética de reacción y otras características físicas o químicas que no pueden establecerse en el laboratorio. A pesar de estas limitaciones, los resultados de las pruebas de laboratorio pueden proporcionar una evaluación inicial, a nivel de preselección, de la eficacia potencial del producto reactivo/comercial sobre los contaminantes en la zona a tratar. Los conocimientos adquiridos pueden utilizarse para diseñar e implementar una prueba a escala piloto. Las pruebas de laboratorio deben ser diseñadas para cumplir con objetivos predeterminados y necesidades específicas de diseño.

4.2.2 Prueba piloto

Las pruebas piloto son intervenciones de tratamiento a pequeña escala, con el mismo esquema de diseño previsto para el tratamiento de la totalidad de la zona contaminada.
El conjunto de operaciones a realizar en el marco de la prueba piloto pretende reducir la incertidumbre asociada a la presencia de numerosas variables relacionadas con la heterogeneidad del emplazamiento, la presencia de limitaciones estructurales y el rendimiento esperado en términos de reducción de la contaminación. Los objetivos de la prueba piloto son, por tanto, la evaluación de:

- la viabilidad técnica ISCO;
- la compatibilidad con los límites presupuestarios (como parte de una intervención global de saneamiento);
- los datos del diseño de la intervención, en términos de proceso y rendimiento.

La zona de prueba debe seleccionarse teniendo en cuenta los objetivos del tratamiento con oxidantes. El uso más eficiente de la oxidación química se produce donde la concentración de los contaminantes objetivo es más alta, es decir, en las zonas fuente. Cuando la estrategia de intervención incluye también el "tratamiento de la pluma", es necesario planificar las inyecciones de reactivos para evitar tanto el riesgo de no distinguir los fenómenos normales de "rebote" como la entrada de contaminación desde zonas de gradiente superior.

La información que se recoja durante la fase piloto deberá verificar la eficacia en términos de viabilidad, eficiencia, proceso y rendimiento del proyecto de remediación. Por lo tanto, durante la fase piloto puede surgir la necesidad de reevaluar las fases anteriores y adquirir más conocimientos en términos de caracterización.
La información obtenida en el transcurso de la prueba piloto se centra esencialmente en los datos del proceso (selección del reactivo oxidante y aplicación en la zona de tratamiento objetivo) y en los datos de rendimiento (reducción de la contaminación y efectos secundarios). Sobre la base de la información obtenida, debe verificarse la necesidad de adquirir nueva información (caracterización del diseño de remediación) y/o de reevaluar la viabilidad de la tecnología y/o del enfoque de intervención.

4.2.3 Control del proceso

El éxito de los tratamientos de remediación in situ está fuertemente condicionado por la correcta aplicación del reactivo en las zonas a tratar. El seguimiento del proceso tiene por objeto controlar los parámetros técnicos relacionados con las actividades de inyección, así como las respuestas de la zona de tratamiento en términos de perturbación de los parámetros físico-químicos previstos. Si los datos adquiridos durante y después de las actividades de inyección ponen de manifiesto situaciones no previstas anteriormente en el proyecto de intervención, es necesario repetir los pasos descritos anteriormente, para garantizar una intervención "a escala real" eficaz y eficiente.

4.2.4 Seguimiento del rendimiento

Tabla 4.6 Resumen de los parámetros más esenciales del proceso

nivel de las aguas subterráneas	Los aumentos inusuales del nivel de las aguas subterráneas permiten verificar la presencia de cualquier ruta preferencial para el movimiento de líquidos dentro de la matriz suelo.
presión de inyección	Las presiones de inyección más altas de lo esperado pueden estar causadas por la baja permeabilidad del sustrato a tratar. Un aumento de la presión para compensar la resistencia de la matriz puede producir una distribución descontrolada del reactivo debido a la fracturación. Por lo tanto, es necesario conocer más a fondo el problema. Las presiones de inyección inferiores a las previstas, posiblemente asociadas a un aumento del caudal, pueden estar causadas por la presencia de vías preferentes (por ejemplo, conductos de cables, alcantarillas).
parámetros físico-químicos	Los valores inesperados de conductividad, temperatura, pH, potencial redox y oxígeno disuelto sugieren la presencia de vías preferentes o un ROI insuficiente

4.2.4.1 Indicadores

Se pueden identificar diferentes tipos de indicadores de rendimiento para medir la disminución progresiva de la contaminación, por ejemplo

- Concentración del contaminante - indicador utilizado para comparar con los límites reglamentarios (MCL), o para evaluar la transición a otras tecnologías (por ejemplo, Biorremediación, MNA, en inglés monitoring natural attenuation). La concentración puede evaluarse espacialmente, utilizando mapas de isoconcentración, y temporalmente, calculando la tendencia mediante pruebas estadísticas (por ejemplo, Mann Kendall);
- índice de agotamiento de la masa - indicador utilizado para demostrar el grado de eficacia del tratamiento. La evaluación de la masa destruida puede obtenerse calculando el balance de masa total. Para realizar una evaluación rigurosa de la masa (incluyendo las NAPL), también hay que tomar muestras del suelo saturado. Otra forma menos rigurosa, que sin embargo subestima la masa real, se basa en la variación de la masa disuelta.
- Flujo de masa - indicador utilizado para demostrar la retención del contaminante dentro del área fuente.

4.2.4.2 Seguimiento de la red de control

Los puntos de control en la zona de ensayo deben planificarse con el fin de medir el rendimiento del tratamiento y, por tanto, los objetivos de la intervención de la ISCO. Se pueden identificar las siguientes áreas:

- tratamiento - área afectada por el tratamiento en función del ROI de cada punto de inyección;
- transición - área afectada por los efectos geoquímicos producidos por el reactivo;
- pluma - área del penacho con contaminación residual;
- los puntos donde se realizaron las inyecciones pueden utilizarse para el seguimiento, sólo en algunos casos, ya que podría proporcionar una información poco realista.

Los puntos de control en la zona de la fuente se utilizan para comprobar el radio de influencia (ROI).

El número de piezómetros necesarios depende de los objetivos del tratamiento:

- para verificar la reducción de masa en el área fuente, debe haber suficientes piezómetros en el área tratada;
- para evaluar el cumplimiento de los límites reglamentarios (MCL), es necesario disponer de puntos de control en la zona del penacho.
- para evaluar la persistencia de los efectos secundarios debidos al tratamiento en términos de efectos sobre la concentración de subproductos en las aguas subterráneas (por ejemplo, sulfatos, Mn) y/o la movilización de contaminantes (por ejemplo, metales pesados), es necesario proporcionar puntos de control en las zonas de transición geoquímica.

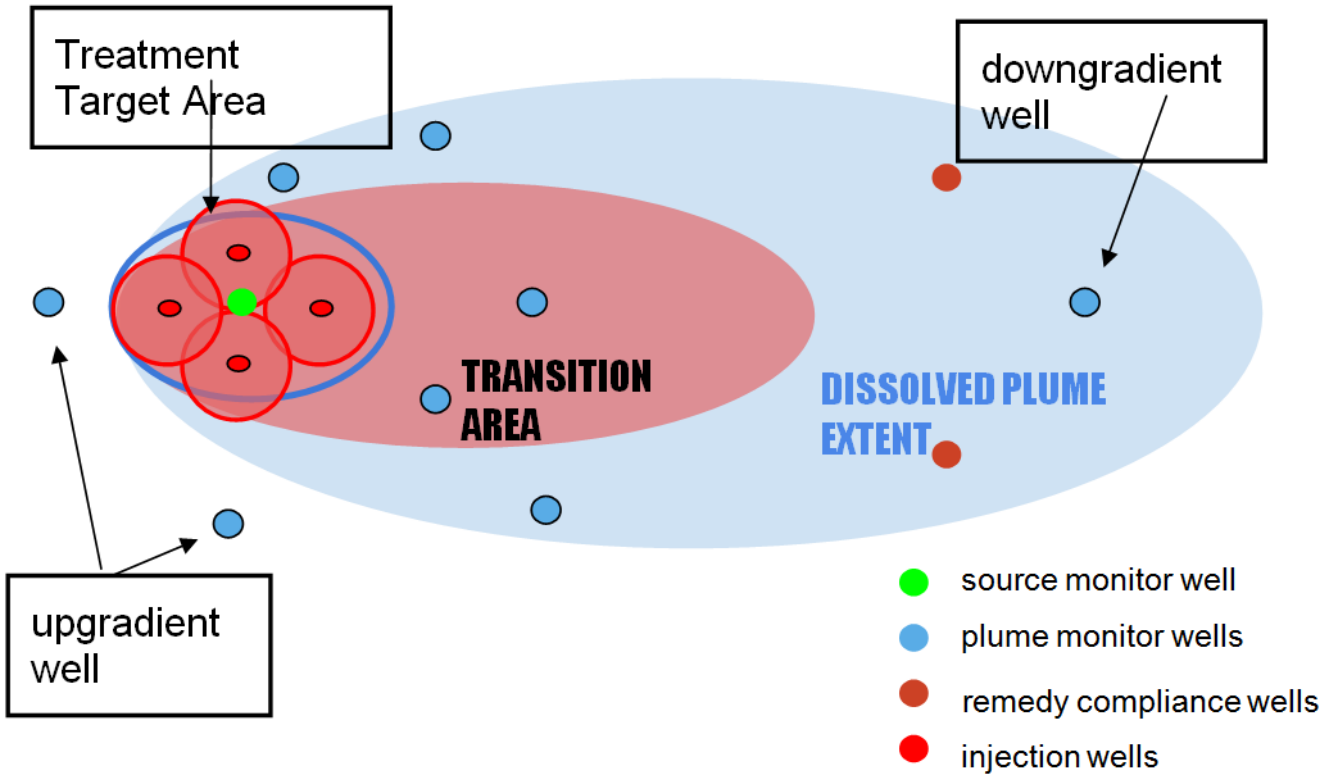


Figura 4.4: Ubicación de los puntos de control

4.2.4.3 Frecuencia

La frecuencia de los controles establecidos debe permitir conocer la evolución de los efectos del tratamiento. En las primeras fases del tratamiento, la frecuencia debe ser muy alta; mientras que en los periodos posteriores puede reducirse en función de la valoración de los datos recogidos.
Los aspectos típicos que hay que vigilar para evaluar el rendimiento del tratamiento son:

- parámetros que permiten comprobar la longevidad del reactivo, por ejemplo, el pH, el potencial redox (ORP), el oxígeno disuelto DO;
- fenómeno de "rebote" - vinculado a los mecanismos de transferencia de fase (desorción y disolución) del contaminante
- vida media de la concentración del contaminante - vinculada a la cinética de la reacción.

Algunos criterios para planificar la frecuencia de control son

- velocidad de las aguas freáticas;
- cinética de reacción del producto oxidante.

5 CONTROL

5.1 Tipos de pruebas

Antes de seleccionar y aplicar el reactivo oxidante, es necesario conocer en detalle las condiciones hidrogeológicas del lugar y la geoquímica del subsuelo para decidir el tipo, el método y la cantidad de producto a aplicar. Dado que estas condiciones pueden ser muy diferentes, la monitorización es esencial para el éxito de la descontaminación ISCO. Por lo tanto, antes de la realización de la remediación, se recomienda llevar a cabo:

- Pruebas de laboratorio. El propósito de estas pruebas es evaluar la eficacia de un tipo específico de reactivo en una muestra de material del suelo del lugar y calcular su consumo.
- Pruebas de trazadores. El propósito de estas pruebas es excluir la existencia de rutas preferenciales no deseadas a través de las cuales podría drenar el reactivo. Por lo tanto, estas pruebas deben caracterizar la dirección y la velocidad reales del flujo de las aguas subterráneas y del transporte de contaminantes y reactivos. Para ello pueden utilizarse algunos tipos de fluoresceína, LiCl, etc. Los resultados de la prueba de trazadores deben aportar los datos necesarios para concretar el sistema de intensificación del procedimiento de remediación, que consistirá en la infiltración de reactivos ISCO dentro de las jornadas de aplicación y, en su caso, la aplicación de soluciones de apoyo PAL (detergentes aniónicos). En ocasiones, se puede modificar la dirección deseada del movimiento del reactivo infiltrado mediante el bombeo de las perforaciones seleccionadas y la infiltración por el otro lado. Tras el inicio de la prueba, se tomarán muestras con un intervalo de tiempo correspondiente a las condiciones hidrogeológicas, por ejemplo, una vez al día durante 5 días en un suelo arenoso, pero bastante más tiempo en suelos con menor permeabilidad.
- Pruebas semi-operativas en el emplazamiento. El objetivo de estas pruebas es evaluar la ISCO durante su funcionamiento. Las pruebas se realizan en una perforación seleccionada, en el plazo de un mes aproximadamente. Como resultado, se puede adaptar la dosis de agentes oxidantes, detergentes y parámetros como la cantidad de agente oxidante, el método y la frecuencia de dosificación.

Es aconsejable combinar la ISCO con otras técnicas de remediación in situ en la zona saturada utilizando métodos de remediación hidráulica y tecnologías de lavado de apoyo con tensioactivos (PAL). La aplicación de PAL está diseñada para eliminar la fase libre, mientras que las aplicaciones de ISCO se sitúan fuera de las zonas de origen hacia las partes periféricas del complejo en la dirección del flujo del agua subterránea para limpiar la contaminación disuelta. La infiltración puede realizarse a través de pozos verticales, pozos horizontales, paredes reactivas y sondas de presión.

La selección de la ubicación de los piezómetros de control debe ser compatible con la posición de los pozos de infiltración y los focos de contaminación -en la entrada de las aguas subterráneas al emplazamiento (piezómetros de referencia) y en la salida del emplazamiento (piezómetros de control), así como los pozos de bombeo y los pozos en los penachos de contaminación.

Se pueden utilizar varios métodos para equilibrar la cantidad de contaminantes en el subsuelo y la cantidad de contaminantes degradados:

- El balance de un contaminante degradado a partir de la modificación de la cantidad total de contaminación en un emplazamiento. En el caso de los métodos de remediación in situ, las variaciones en las concentraciones de los productos de descomposición de extremo a extremo pueden llevarse a cabo para obtener un equilibrio del contaminante degradado. En el caso de la degradación in situ de los hidrocarburos clorados, el balance del contaminante degradado puede realizarse en condiciones apropiadas basándose en los cambios en las concentraciones de cloruros. Sin embargo, el uso de cloruros excluye con bastante frecuencia las altas concentraciones laterales en las aguas subterráneas.

- El balance de un contaminante degradado basado en una cantidad de sustancias de apoyo consumidas. El balance de un contaminante degradado en base a un cambio en las concentraciones de los productos de degradación.
- El balance de un contaminante degradado basado en un cambio en la relación isotópica C12/13 y Cl 35/37. Este es el método más reciente y probablemente el más preciso de balance de sustancias orgánicas descompuestas in situ. El método se basa en el seguimiento de los cambios en la composición isotópica de C12/13 como resultado de la degradación in situ de una contaminación basada en hidrocarburos. Recientemente, también se ha empezado a utilizar la relación isotópica Cl35/37. Esta es probablemente la forma más prometedora de realizar el balance in situ de los hidrocarburos orgánicos degradados.

5.2 Tipos de seguimiento

5.2.1 Vigilancia operativa y tecnológica

El objetivo es controlar la concentración del reactivo y su movimiento en el subsuelo y el funcionamiento de los dispositivos.
Durante la remediación, se controlan las concentraciones de contaminantes y reactivos en el emplazamiento en los piezómetros disponibles y se evalúa continuamente si la remediación se lleva a cabo correctamente. Los resultados se evalúan periódicamente en informes anuales, con recomendaciones.

5.2.2 Seguimiento continuo y en la fase final

El objetivo es evaluar si se han alcanzado los objetivos de la descontaminación de forma satisfactoria.
Sólo es posible empezar a comprobar si se han alcanzado los valores objetivo de la descontaminación en el momento en que desaparece la sustancia de apoyo (reactivo) y los efectos derivados de su presencia en el subsuelo (sin respuesta/reactivo sin reaccionar).

Existen varios enfoques elementales que pueden utilizarse para valorar la consecución de los valores objetivo de los parámetros de la remediación:

- El objetivo de la descontaminación se alcanza cuando todos los valores establecidos de las concentraciones de los parámetros de descontaminación y, de los parámetros de seguimiento para control del área de interés no superan los objetivos de descontaminación (como valores de referencia). Este enfoque representa una tolerancia cero a la superación de los valores objetivo de descontaminación y conduce a resultados óptimos de descontaminación. Sin embargo, puede dar lugar a costes de saneamiento excesivos, especialmente en el caso de condiciones naturales complicadas en las que no se puede definir con precisión la zona contaminada y la cantidad de contaminantes en el subsuelo o no se pueden definir de forma precisa los objetivos de descontaminación en condiciones técnicas y económicas aceptables.

- El objetivo de la descontaminación se alcanza cuando las concentraciones en la mayoría de los parámetros de descontaminación y, de los valores de vigilancia establecidos para el control de una zona de interés no superan los objetivos de descontaminación. Por ejemplo, el 20% supera un valor insuperable especificado según el tipo de contaminante. Este método representa un enfoque estadístico admisible hasta un cierto grado de tolerancia de superación de los parámetros objetivo de remediación. En este caso, los puntos de control se considerarán indicativos y se distribuirán de forma representativa en toda la zona de interés, de manera que pueda evaluarse objetivamente la

consecución de los parámetros de saneamiento objetivo, en particular en relación con la zona original de la mancha de contaminación. A continuación, los resultados del seguimiento se procesan e interpretan estadísticamente. Los puntos que representan lugares con valores extremos y los puntos que representan la mayor parte del espacio del área de interés se tratarán de forma diferente.

- El parámetro de remediación objetivo se alcanza tras la eliminación/estabilización de una parte específica del contaminante. Este enfoque prevé una evaluación basada en un balance de la cantidad de contaminación antes y después del final de la remediación.

- El parámetro objetivo se alcanza cuando el riesgo de contaminación presente para el medio ambiente se ha reducido al nivel más bajo aceptable, con una intervención de remediación técnica y económicamente aceptable y justificable. Este enfoque permite poner fin a la intervención de descontaminación cuando la contaminación residual no supone un mayor riesgo para el medio ambiente y, al mismo tiempo, su eliminación completa requeriría una intervención técnica y económicamente inviable.

Si se alcanzan los parámetros de descontaminación previstos, deben añadirse otras fases de vigilancia ambiental de la zona.

5.2.3 Vigilancia Ambiental posterior a la descontaminación.

El objetivo es demostrar la estabilidad de los valores objetivo de los parámetros establecidos alcanzados en la recuperación. En este caso, la tarea también es puramente específica para las condiciones de la zona de interés. La estabilidad de los parámetros objetivo de la remediación sólo puede demostrarse mediante el control a largo plazo sobre los puntos de control adecuadamente seleccionados (puntos calientes y, a la salida de aguas subterráneas del emplazamiento). En la mayoría de los casos, cabe esperar un aumento posterior de las concentraciones de los contaminantes monitorizados tras el fin de la intervención activa.

Los indicadores que se suelen controlar son el pH, la temperatura y la conductividad de las aguas subterráneas, el reactivo utilizado, el contaminante y, por último, los productos de descomposición. El muestreo debe realizarse de forma dinámica. Algunos contaminantes, como los hidrocarburos clorados, se descomponen en productos de desintegración (percloruro de vinilo) que son más tóxicos que el contaminante original. Estos productos de descomposición tóxicos no deberían salir del emplazamiento contaminado.

El periodo de seguimiento posterior debe ser lo suficientemente largo, a menudo de 3 a 5 años, y depende de las condiciones hidrogeológicas, el tamaño del emplazamiento y, posiblemente, de la cantidad de contaminante presente en el subsuelo. El marco temporal de la monitorización también debe incluir la posibilidad de un efecto rebote, es decir, un aumento de las concentraciones de contaminantes después de que la rehabilitación se considere completa. Por regla general, el agente oxidante reacciona con la fracción disuelta de los contaminantes en el agua subterránea. Sin embargo, las fuentes de contaminación secundaria que se encuentran en el fondo del vaso formado una fase libre de contaminante (DNAPL - Dense Non-Aqueous Phase Liquids), o en una zona no saturada desde donde entran por lavado a través de las precipitaciones o incluso situadas fuera del emplazamiento, y después de algún tiempo se producirá de nuevo un aumento de las concentraciones en el suelo saneado. El mayor aumento podría producirse cuando durante la remediación sólo se ha eliminado la contaminación de forma parcial y cuando queda una fase libre en el subsuelo. Desde el punto de vista hidrogeológico, el periodo de seguimiento post-remediación debe depender del ritmo de flujo y

migración de la contaminación, de manera que toda la zona de la masa contaminante original y sus alrededores sea monitorizada durante los primeros años tras la finalización de la remediación.

5.2.4 Análisis de riesgos tras la finalización de la descontaminación

El informe final de la remediación y el informe de seguimiento posterior a la descontaminación podrían ir seguidos de un análisis de riesgos actualizado que se realizará con los datos de control y seguimiento final y posterior a la remediación. No es previsible ningún otro trabajo de carácter técnico para llevar a cabo el análisis de riesgos una vez finalizada la descontaminación. El análisis actualizado evaluará los riesgos derivados de la contaminación residual en el emplazamiento.

La aplicación de métodos reductores in situ puede ir acompañada de algunos problemas técnicos. Por ejemplo, es necesario comprobar la presencia de vías preferentes para la dispersión de los reactivos: fugas de instalaciones subterráneas alojadas por debajo del nivel del agua freática, que pueden drenar a las aguas subterráneas y verter las disoluciones de reactivos que se apliquen fuera de la zona de tratamiento. Una fuga del reactivo residual en la planta de tratamiento de aguas residuales y después en un sistema de aguas superficiales puede causar problemas, así como una contaminación de los pozos circundantes con el reactivo.

6 CONCLUSIONES

ISCO es una familia de tecnologías de remediación en evolución continua, que incluye muchos oxidantes, a menudo con reacciones químicas complejas. La ISCO podría considerarse como un procedimiento agresivo. A menudo se selecciona como tecnología de remediación cuando el plazo establecido para la remediación es un criterio clave. Sin embargo, para aumentar la eficacia y la sostenibilidad de la rehabilitación, la ISCO debe evaluarse como parte de un planteamiento integrado, consistente en una secuencia de tecnologías. La oxidación química es una tecnología de intervención que se utiliza principalmente en la zona saturada (el agua subterránea) y en las zonas de la fuente, mientras que la aplicación en el suelo superior no saturado y en el medio saturado de agua dentro de las zonas de dispersión de la pluma debe evaluarse cuidadosamente.

La evaluación de la viabilidad de una intervención de la ISCO debe, en cualquier caso, llevarse a cabo teniendo en cuenta los objetivos exigidos para el tratamiento, independientemente de si se incluye en una intervención consistente en una mezcla de tecnologías o si la ISCO se contempla como una actividad independiente. La localización del contaminante es el subsuelo puede proporcionar una primera orientación de la evaluación de viabilidad, pero con el fin de aumentar la probabilidad de éxito y la eficiencia de un tratamiento con oxidantes químicos, se deben tener en cuenta los siguientes factores clave:

- modelización precisa de las características hidrogeológicas, para garantizar una distribución eficaz de los agentes oxidantes y calcular el radio de influencia, en función de la heterogeneidad de la zona a tratar
- caracterización geoquímica adecuada, para calcular el consumo de oxígeno por parte de las sustancias no objetivo del tratamiento (demanda natural de oxígeno);
- caracterización 3D de la contaminación asociada a las características litoestratigráficas, para verificar las áreas de acumulación de contaminantes y las áreas de dispersión de los mismos
- evaluación de múltiples alternativas de intervención en la fase de prediseño, construidas sobre la base de un planteamiento integrado, para identificar la secuencia de tecnologías que maximicen la eficiencia durante todo el proceso de remediación
- realización de pruebas de laboratorio y/o de campo para reducir la incertidumbre en la fase de diseño de la intervención
- realización de un seguimiento a escala real para verificar los objetivos de la rehabilitación.

REFERENCIAS

Los documentos se citan en orden alfabético como: [Autor/es, Año, Título, #]

- Agència de Residuos de Catalunya, 2014, Guía técnica para la evaluación de la problemática del subsuelo asociada a los compuestos organoclorados http://residus.gencat.cat/web/.content/home/lagencia/publicacions/sols_contaminats/guia-tecnica-compuestos-organoclorados-ARC.pdf
- Ciprian Sandu, Marius Popescu, Emilio Rosales, Elvira Bocos, Marta Pazos, Gabriel Lazar, M. Angeles Sanromán 2016. Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites.
- Compuestos orgánicos tóxicos, https://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema11%20%5BModo%20de%20compatibilidad%5D.pdf
- CRC CARE, 2018, Guía tecnológica: Oxidación química in situ, consultado en https://www.crccare.com/files/dmfile/ITechguide_ISCO_Rev0.pdf
- Dal Santo, M., & Prosperi, G. (2020). Aplicación de reactivos químicos como tecnologías innovadoras de remediación de aguas subterráneas impactadas por hidrocarburos de petróleo en Italia. Acque Sotterranee - Revista italiana de aguas subterráneas, 9(1). https://doi.org/10.7343/as-2020-419
- Elvira Bocos, Carmen Fernández-Costas, Marta Pazos, M. Ángeles Sanromán 2014. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment
- FAO 1998, Folleto sobre plaguicidas obsoletos http://www.fao.org/NEWS/1998/img/pestbroc.pdf
- Scott G. Huling, Bruce E. Pivetz, 2006, In-Situ Chemical Oxidation
- ITRC 2005, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, consultado en https://www.itrcweb.org/Guidance/
- ITRC, 2020, Optimizing Injection Strategies and in situ Remediation Performance. OIS-ISRP-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, OIS-ISRP Team. consultado en https://ois-isrp-1.itrcweb.org/3-amendment-dose-and-delivery-design/
- Keita Nakamura, Mamoru Kikumoto, 2014, Modelling water–NAPL–air three-phase capillary behaviour in soils https://doi.org/10.1016/j.sandf.2014.11.015
- Proyecto Life: Discovered 2021, http://en.lifediscovered.es/
- Timothy J. Pac James Baldock Brendan Brodie Jennifer Byrd Beatriz Gil Kevin A. Morris Denice Nelson Jaydeep Parikh Paulo Santos Miguel Singer Alan Thomas, In situ chemical oxidation: Lecciones aprendidas en multiples emplazamientos. Publicado por primera vez: 28 de febrero de 2019, https://doi.org/10.1002/rem.21591
- Regenesis 2016, Principles of chemical oxidation technology for the remediation of groundwater and soil - Design and Application Manual V.4.0, 2016, consultado en https://regenesis.com/en/techinfo/regenox-application-manual/USEPA 1994, In Situ Chemical Oxidation (ISCO) treatment technology resource guide, EPA/542-B-94-007, descargable gratuitamente desde https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/ISCO_tt_res_guide.pdf
- USEPA 1997, Analysis of Selected Enhancements for In Situ Chemical Oxidation, EPA-542-R-97-007, consultado en https://clu-in.org/download/remed/ISCOenhmt.pdf
- USEPA 1998, Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/chemox.pdf
- USEPA 2006, In-Situ Chemical Oxidation Engineering Issue, Agosto de 2006, EPA/600/R-06/072, consultado en https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=2000ZXNC.TXT
- USEPA 2012, https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_in_situ_chemical_oxidation.pdf
- Muhammad Usman, Oriane Tascone, Victoria Rybnikova, Pierre Faure, Khalil Hanna, 2017, Application of chemical oxidation to remediate HCH-contaminated soil under batch and flow through conditions. DOI

10.1007/s11356-017-9083-5
- John Vijgen, Christian Egenhofer 2009, Lethal Obsolete Pesticides. A ticking time bomb and why we have to act now
https://obsoletepesticides.net/site/wp-content/uploads/resources/reference/a_ticking_time_bomb_english.pdf